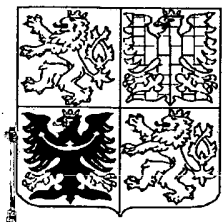


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 2452-95

(13) A3

6(51)

C 22 C 23/00

(22) 07.11.94

(32) 21.01.94

(31) 94/184867

(33) US

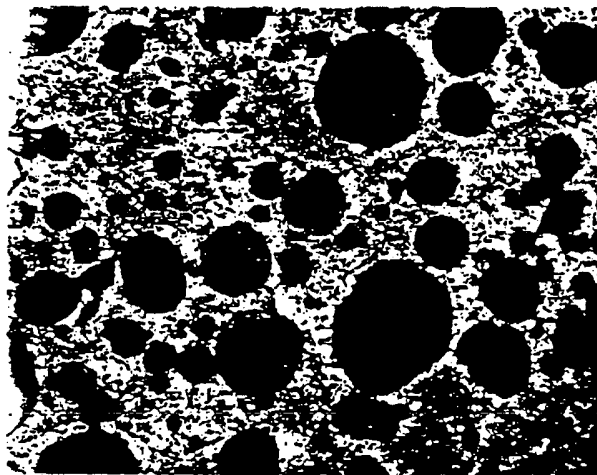
(40) 14.02.96

(71) BRUSH WELLMAN INC., Cleveland, OH, US;

(72) Marder James M., Shaker Heights, OH, US;
Haws Warren J., Cleveland, OH, US;

(54) Slitiny hořčíku s obsahem berylia a způsob
jejich výroby

(57) Řešení se týká slitin hořčíku s obsahem berylia, které obsahují 1 až 99% hmotnostních berylia a zbytek tvoří hořčíková složka, slitiny jsou prosté intermetalické sloučeniny $MgBe_{13}$. Řešení se rovněž týká způsobu výroby těchto slitin, který spočívá v tom, že se smísí složka s obsahem hořčíku v práškové formě a složka s obsahem berylia v práškové formě a výsledná směs se zahřeje na teplotu, při níž dojde k roztavení složky s obsahem hořčíku a tím ke vzniku polotuhé suspenze pevného berylia v kapalně složce s obsahem hořčíku, načež se získaná suspenze zpracuje odlitím.



~~4495~~
2452-95

PRIL.	17. X. 95	00310	65136	c.j.
PRŮMYSLOVÉ VLASTNICTVÍ	GRAD			

Slitiny hořčíku s obsahem berylia a způsob jejich výroby

Oblast techniky

Vynález se týká slitin hořčíku a berylia a způsobu výroby těchto slitin a jejich zpracování na použitelné výsledné výrobky.

Dosavadní stav techniky

Až dosud nejsou známy použitelné strukturní slitiny berylia a hořčíku. Dostupné informace v oboru uvádějí tvorbu $MgBe_{13}$, křehké intermetalické sloučeniny, která nemůže být využita žádným praktickým způsobem, jak bylo popsáno v publikaci Stonehouse, Distribution of Impurity Phases, Beryllium Science and Tech., 1979, sv. 1, str. 182 až 185. Obchodně dodávané beryllium obvykle obsahuje méně než 1000 ppm hořčíku jako zbytek po redukci BeF_2 při běžně prováděném čistícím postupu a i toto stopové množství hořčíku je přítomno ve formě intermetalické sloučeniny $MgBe_{13}$ podle publikace Walsh, Production of Metallic Beryllium, Beryllium Science and Tech., 1979, sv. 2, str. 8.

Časný výzkum, který byl proveden v Los Alamos Scientific Laboratory, skupinou F. H. Ellingera prokázal, že při redukci BeF_2 roztaveným hořčíkem se vytváří intermetalická sloučenina $MgBe_{13}$, při ředění předem připravené slitiny hliníku a berylia hořčíkem pak vzniká převážně $MgBe_{13}$ ve formě dendritů s obsahem 34,4 % berylia podle publikace Elliott, Preparation and Identification of $MgBe_{13}$, Metallurgy and Ceramics, 13. vydání, 1958, str. 1 až 10. Další výzkumy potvrdily nevýhody uvedené intermetalické sloučeniny, vytvořené porézním práškovým beryliem, infiltrovaným roztaveným hořčíkem, hlavní nevýhodou je křehkost těchto materiálů podle

Jones, Preparation of Beryllium-Magnesium Alloys by Powder Metallurgical Methods, United Kingdom Atomic Energy Authority Memorandum, 1961, AERE M 828. Jones pozoroval, že vzniklé slitiny měly strukturu, která byla tvořena sítí $MgBe_{13}$, obklopující částice berylia, což přispívalo ke křehkosti a vysoké tvrdosti materiálu.

Použití berylia jako ochranného materiálu v průběhu zpracování slitin s vysokým obsahem hořčíku je známo. Beryllium se užívá k zábraně oxidace hořčíku v průběhu přepravy a distribuce základních slitin pro další zpracování. Například jsou vyráběny a dodávány (Brush Wellman Inc., Elmore, Ohio) pelety s vysokým obsahem hořčíku a nejvýše 5 % berylia. Tyto pelety jsou vyráběny tak, že se za horka slisují práškové slitiny hořčíku a práškové beryllium. Zbytek berylia ve výsledném produktu s vysokým obsahem hořčíku je nižší než 0,1 %.

Běžné zpracování kovů v polotuhém stavu je způsob zpracování, který využívá výhod nízké zjevné viskozity, které je možno dosáhnout v případě, že se kovy, roztavené teplem v průběhu chladnutí kontinuálně a energicky míchají, jak bylo popsáno v publikaci Brown, Net-shape Forming Via Semi-solid Processing, Advanced Materials and Processes, leden 1993, str. 327 až 328. V současné době se užívá různá terminologie k popisu zpracování kovů v polotuhém stavu na použitelné výrobky. Jde například o rheologické odlévání, odlévání ve formě suspenze, kování v polotuhém stavu a podobně. Každý z těchto pojmů je spojen s variacemi v různých stupních v průběhu uvedeného zpracování nebo závisí na typu zařízení, použitého pro toto zpracování.

Zpracování v polotuhém stavu je obvykle zahájeno zahřátím kovu nebo kovů nad jejich teplotu tuhnutí za vzniku roz-

taveného kovu nebo slitiny. Jsou známy různé postupy, jak podrobit zkapalněný kov střižovému namáhání v průběhu pomalého chladnutí, tak, aby se in situ vytvářely v tavenině dispergované částice s rovnoběžnými osami. Za těchto podmínek se uvádí, že kov se nachází v "thixotropním" stavu nebo ve stavu polotuhé suspenze. Thixotropní suspenze jsou charakterizovány nedendritickou mikrostrukturou a mohou být zpracovány poměrně snadno v běžném průmyslovém zařízení při umožnění automatizace postupu a jeho přesného řízení, takže se zvyšuje produktivita při získávání odlévaných nebo lisovaných materiálů, jak bylo popsáno v Kenney, Semisolid Metal Casting and Forging, Metals Handbook, 9. vydání, 1988, sv. 15, str. 327 až 338.

Nedendritická mikrostruktura polotuhých kovů byla popsána v US patentovém spisu č. 3 902 544 (Flemings). Postup, uvedený v tomto patentovém spisu je reprezentativní pro známé postupy, které se snaží o vysoké využití střižových sil při pomalém chladnutí tak, aby vznikla disperze částic se stejným směrem uloženými osami a tím nedendritická mikrostruktura, jak bylo podrobněji popsáno také v publikaci Flemings, Behavior of Metal Alloys in the Semisolid State, Metallurgical Transactions, 1991, sv. 22A, str. 957 až 981.

Uveřejněný výzkum byl zaměřen na snahu porozumět principu, na jehož základě dochází k deformaci a fragmentaci dendritických struktur při střižovém namáhání při vysokých teplotách. Bylo zjištěno, že polotuhé slitiny mají viskozity, které vzrostou na několik desítek až stovek Pa v závislosti na střižovém namáhání podle Kenney, Semisolid Metal Casting and Forging, Metals Handbook, 9. vydání, 1988, sv. 15, str. 327, přičemž viskozita polotuhého kovu, měřená v průběhu kontinuálního chlazení je funkcí použitých střižových sil, tato

viskosita se pak snižuje se zvyšujícím se stříhovým namáháním podle publikace Flemings, Behavior of Metal Alloys in the Semi-solid State, ASM News, září 1991, str. 4 až 5.

Důsledkem těchto výzkumů byla snaha, vyvinout různé postupy k energickému míchání zkapalněných kovů těsně před nebo v podstatě současně s jejich přiváděním do formy tak, aby bylo dosaženo přibližně kulovitého tvaru částic nebo jemně zrnité mikrostruktury kovu v polotuhém stavu. K tomuto účelu byly vyvinuty dva hlavní postupy.

- 1) rheologické lisování, při němž se v odděleném mísicím zařízení vytvoří tavenina, která se vloží do formy,
- 2) kování v polotuhém stavu, při němž se odlije ve formě, opatřené míchadlem sochor, čímž se přímo v tavenině vytváří mikrostruktura s obsahem kulovitých částic.

Například v US patentovém spisu č. 4 229 210 (Winter) se popisuje způsob vytvoření turbulentního pohybu v chladnoucích kovech při využití elektrodynamických sil a odděleného mísicího zařízení, v dalších US patentových spisech č. 4 434 837 a 4 457 355 (Winter) se popisují formy, opatřené magneticko-hydrodynamickým míchadlem.

Pro vytvoření stříhových sil v chladnoucích kovech za vzniku polotuhé suspenze byly vytvořeny různé postupy míchání těchto kovů. Například v US patentových spisech č. 4 482 012 (Young), 4 607 682 (Danzig) a 4 642 146 (Ashok) se popisují způsoby elektromagnetického míchání za vzniku požadovaných stříhových sil ve zkapalněném kovu. Mechanické míchání k těmž účelům bylo popsáno v US patentových spisech č. 4 771 818 (Kenney), 5 186 236 (Gabathuler) a 4 510 987 (Collot).

Použití technologií pro zpracování kovů v polotuhém stavu známým způsobem na slitiny hořčíku s obsahem berylia

Při zpracování slitin v polotuhém stavu způsobem podle vynálezu není vyžadováno použití stříhových sil.

Podstatu vynálezu tedy tvoří zpracování slitin hořčíku v polotuhém stavu s obsahem 1 až 99 % hmotnostních práškového berylia, při němž odpadá nezbytnost zpracování kovu ve zcela kapalném stavu.

Podstatu vynálezu tvoří také postup, při němž je možno vytvořit výrobky s přesným a čistým tvarem z hořčíku s obsahem podstatného množství berylia.

Podstatu vynálezu tvoří rovněž slitiny, jejichž nízká hustota se blíží hustotě hořčíku, současně mají slitiny vysoký modul pružnosti, který se blíží modulu pružnosti pro berylium.

Podstatu vynálezu tvoří také postup, jímž je možno získat přesné výrobky ze slitin na bazi hořčíku s obsahem berylia v rozmezí 1 až 99 % hmotnostních bez tvorby intermetalické sloučeniny hořčíku a berylia.

Vynález tedy zahrnuje postupy, jimiž je možno získat základní slitiny hořčíku a berylia tak, aby bylo možno získat výrobky čistého tvaru ze slitin hořčíku a berylia s obsahem podstatného množství berylia. Pod pojmem "čistý tvar" se rozumí výrobky s tvarem, který se velmi blíží svému konečnému tvaru, to znamená, že výrobek po vyhlisování vyžaduje jen velmi malé další opracování před svým konečným použitím.

Přehled obrázků na výkresech

Na obr. 1 je znázorněn fázový diagram, běžně uznávaný pro slitiny hořčíku a berylia.

Na obr. 2 je znázorněna mikrofotografie, uvádějící v žádoucím nedendritickém stavu slitinu hořčíku a berylia.

Na obr. 3 je znázorněna mikrofotografie se strukturou slitiny hořčíku a berylia, která je totožná se slitinou na obr. 2, po zpracování v polotuhém stavu na konečný výrobek.

Fázový diagram na obr. 1 byl uveden v publikaci Nayeb-Hashemi, The Beryllium-Magnesium System, Alloy Phase Diagrams Monograph, ASM International, 1987, str. 116. Ve srovnání s fázovými diagramy pro jiné slitiny je diagram pro hořčík a beryllium poměrně neúplný a odráží současný stav znalostí, který je velmi omezen pro tento systém, jak bylo uvedeno také v Brophy, Diffusion Couples and the Phase Diagram, Thermodynamics of Structure, 1987, str. 91 až 95. Avšak přesto je z uvedeného diagramu zcela zřejmé, že dochází ke tvorbě intermetalické sloučeniny $MgBe_{13}$.

Vynález popisuje nové použití pevných částic berylia, které jsou dispergovány v roztaveném nebo práškovém hořčíku za vzniku slitin hořčíku s obsahem berylia, při tomto použití zcela neočekávaně nedochází ke tvorbě nežádoucí intermetalické sloučeniny $MgBe_{13}$, což dovoluje zpracování těchto nových slitin hořčíku s obsahem berylia v polotuhém stavu.

Nové slitiny mají hustotu, která se blíží hustotě jiných známých slitin hořčíku a současně mají modul pružnosti, který se blíží modulu pružnosti berylia a zvyšuje se s obsahem berylia. Tento modul pružnosti se blíží modulu pružnosti

lineární kombinace množství hořčíku při 6,6 milionů PSI a množství berylia při 44 milionech PSI. To je v souladu se "zákonem směsí", běžně uznávaným pro předpovídání vlastností slitin hliníku a berylia, které mají podobnou strukturu.

Slitiny podle vynálezu není možno vytvořit běžnými metalurgickými postupy při použití ingotů ani známými atomizačními postupy. Způsob podle vynálezu spočívá v tom, že se berylium ve formě pevných částic mísí s hořčíkem v kapalném nebo pevném stavu. Pevné částice berylia se přidávají do kapalného nebo práškového hořčíku, čímž vzniká požadovaná směs materiálů bez tvorby intermetalické sloučeniny. V následující tabulce I jsou shrnuty vlastnosti různých slitin hořčíku s obsahem berylia podle vynálezu.

Vzhledem k tomu, že výchozím materiálem je směs dvou práškových materiálů, přičemž není možno pozorovat zjevnou tendenci těchto dvou prášků k oddělení v průběhu tohoto postupu, je možno připravit slitiny, které obsahují 1 až 99 % hmotnostních berylia, zbytek tvoří hořčík. Jedním z nejnáléhavějších požadavků trhu je požadavek získat slitiny na bázi hořčíku s vyšším modulem elasticity bez zvýšení hustoty těchto slitin.

T a b u l k a I

Srovnání vlastností slitin AZ-91D/Be

Be % hm.	hustota (lb/in ³)	modul (MSI)	E/Rho (in x 10 ⁶)	CTE (in/in/°F x 10 ⁻⁶)
0	0,065	6,5	99,6	14,5
5	0,065	8,3	127,6	14,1
10	0,065	10,2	155,6	13,7
15	0,065	12,0	183,6	13,3
20	0,066	13,9	211,6	12,9
25	0,066	15,7	239,6	12,5
30	0,066	17,6	267,6	12,1
35	0,066	19,4	295,6	11,7
40	0,066	21,3	323,6	11,3
45	0,066	23,2	351,6	10,9
50	0,066	25,0	379,6	10,5
62	0,066	29,6	446,8	9,5
70	0,066	32,6	491,6	8,9
80	0,066	36,4	547,6	8,5
90	0,057	40,2	603,6	7,2
100	0,067	44,0	659,7	6,4

Jak je zřejmé z tabulky I, je možno dosáhnout kontinuální variace vlastností slitin hořčíku a berylia podle obsahu těchto kovů ze slitiny. Například při vzrůstu obsahu berylia o 5 % hmotnostních se získá o 28 % vyšší modul pružnosti při téže hustotě ve srovnání se slitinou, obsahující pouze nižší množství hořčíku. Znamená to, že již při minimálním přidání 5 % hmotnostních berylia je možno způsobem podle vý-
nálezu dosáhnout alespoň o 25 % vyššího modulu pružnosti.

Ve výhodném provedení vynálezu se mísí práškové beryllium s kulovitými částicemi, získané s výhodou atomisací kapalného berylia s hořčíkem ve formě prášků, hoblin nebo jiných hrubších částic. Práškové beryllium s kulovitými částicemi se s výhodou získává atomisací inertním plynem, což je postup, běžně v oboru prováděný. Použití atomisovaného berylia je při zpracování způsobem podle vynálezu velmi výhodné vzhledem k tomu, že kulovitý tvar částic zlepšuje možnost tvarování výrobku a také je příčinou menší eroze na povrchu zařízení, použitého při uskutečnění celého postupu.

Další postupy pro výrobu práškového berylia byly popsány v publikaci Stonehouse, Distribution of Impurity Phases, Beryllium Science and Tech., 1979, sv. 1, str. 182 až 184. Je však možno použít také mleté beryllium spolu s práškovým beryliem s kulovitými částicemi nebo místo práškového berylia. Mleté beryllium se běžně získává v rázových mlýnech známým způsobem. Je možno použít běžné standardní postupy pro drcení nebo mletí, jak byly popsány například v publikacích Marder, P/M Lightweight Metals, Metals Handbook, 9. vydání, 1984, sv. 7, str. 755 až 763, Stonehouse a Marder, Beryllium, ASM International Metals Handbook, 10. vydání, 1990, sv. 2, str. 683 až 687 a Ferrera, Rocky Flats Beryllium Powder Production, United Kingdom Atomic Energy Authority Memorandum, 1984, sv. 2, JOWOG 22/M20. Ve všech případech byl výchozí materiál s obsahem berylia, použitý při výzkumu dodáván firmou Brush Wellman Inc., Elmore, Ohio.

Obchodně dodávaný hořčík a práškové slitiny hořčíku je možno získat například od Reade Manufacturing Co., Lakehurst, New Jersey, tato firma dodává slitinu na bazi hořčíku, obsahující 9 % hliníku a 1 % zinku pod označením AZ-91D. Další známé výrobky s obsahem hořčíku včetně čistého hořčíku jsou

rovněž vhodné pro zpracování způsobem podle vynálezu, jde například o produkty, které jsou dodávány firmou Dow Chemical Co., Midland, Michigan.

Ve výhodném provedení se postupuje tak, že se pevná směs práškového berylia s kulovitými částicemi a hořčíku ve formě třísek nebo hoblin zahřívá na teplotu, při níž dochází pouze k roztavení složek na bazi hořčíku, typicky nad teplotu 650°C , čímž vzniká suspenze částic práškového berylia v roztaveném hořčíku. Tímto způsobem vzniká polotuhá suspenze hořčíku a berylia bez zahřívání na extrémní teploty, tato polotuhá směs má nedendritickou mikrostrukturu, aniž by bylo nutno použít v roztaveném kovu stříhové namáhání.

Na obr. 2 je znázorněna mikrofotografie s nedendritickou částí berylia ve struktuře slitiny hořčíku a berylia, struktura byla získána tak, že byl ve vakuu za horka lisován práškový hořčík s práškovým beryliem při teplotě vyšší než 650°C způsobem podle vynálezu. Struktura z obr. 2 je použitelná přímo pro vytváření dalších výrobků, je například možno ji podrobit běžnému zpracování, jako válcování, kování nebo vytlačování nebo je možno ji nechat ztuhnout a uchovat ji pro další použití.

Materiál z obr. 2 je možno použít na další zpracování v polotuhém stavu za vzniku výrobků s čistým tvarem. Na obr. 3 je mikrofotografie, na níž je znázorněna požadovaná struktura po takovém zpracování slitiny hořčíku a berylia, jejíž mikrostruktura byla znázorněna na obr. 2. Uvedený postup nezahrnuje zpracování při použití stříhových sil před tuhnutím. Je zřejmé, že struktury na obr. 2 a 3 jsou prosté nežádoucí intermetalické sloučeniny. Thixotropní směsi se strukturou, odpovídající struktuře na obr. 3, je možno zpracovat vstřikováním nebo lisováním při použití vhodného zařízení pro vytla-

čování nebo vhodných lisovacích forem. Typicky se tyto postupy provádějí v zařízení, obdobné zařízení pro lisování plastických hmot vstřikováním.

Běžné zpracování v polotuhém stavu je tvořeno dvěma hlavními stupni, přičemž v prvním stupni se připravuje výchozí materiál s vhodnou mikrostrukturou a ve druhém stupni dochází k vytvoření žádoucího tvaru v polotuhém stavu. Způsob podle vynálezu nevyžaduje vytvoření surového materiálu v prvním stupni vzhledem k tomu, že se požadovaná struktura okamžitě a samovolně vytvoří při zahřátí dvou práškových složek nad teplotu tuhnutí pouze jedné z těchto složek.

Nedochází nebo téměř nedochází k rozpustnosti berylia v hořčíku nebo hořčíku v beryliu. To znamená, že teplota zpracování materiálu, který má být zpracován v polotuhém stavu způsobem podle vynálezu zůstává rovna nebo je nižší než teplota tuhnutí složky, bohaté na hořčík, 650 °C. Tato skutečnost dovoluje použití méně složitého zařízení a poměrně méně nákladných zařízení, která nemusí být konstruována tak, aby odolávala extrémním teplotám, jichž je zapotřebí dosáhnout při tavení berylia.

Zvolená teplota zpracování je určena požadovaným objemem frakce pevného materiálu v suspenzi. Přesné množství pevného podílu v suspenzi je určeno množstvím přidaného pevného berylia a případného pevného podílu částečně roztavené složky s obsahem hořčíku.

Poměrně nízké teploty, při nichž probíhá způsob podle vynálezu rovněž omezují možnost tvorby intermetalické sloučeniny hořčíku a berylia. V případě, že se přidají k hořčíku další složky, například hliník, což dále sníží pracovní teplotu, dochází v podstatě k eliminaci jakékoliv zbývající potenciální reaktivity hořčíku a berylia. Tyto nové prvky způsobu

podle vynálezu dovolují zpracovávat slitiny hořčíku a berylia na výrobky čistého tvaru při nízkých teplotách, typických pro materiály s vysokým obsahem hořčíku.

Dva nejčastěji užívané postupy zpracování v polotuhém stavu na výsledné výrobky jsou

- 1) kování v polotuhém stavu nebo za thixotropních podmínek, při němž se výsledný tvar získává v uzavřené formě nebo vtlačení pomocí pístu do duté formy, nebo
- 2) thixotropní lisování v polotuhém stavu, při němž se polotuhý kov přivádí do duté formy pomocí šneku.

Obou těchto základních postupů je možno použít při zpracování slitin, získaných způsobem podle vynálezu, jak bude dále uvedeno v příkladové části přihlášky.

Pokusy, jejichž provedení je popsáno v následujících příkladech 1 až 7, byly užity k získání vylisků čistého tvaru při použití slitin hořčíku s obsahem pevného práškového berylia. Tyto slitiny hořčíku a berylia byly vyrobeny v polotuhém stavu a použity k 1) thixotropnímu lisování, 2) zmrazení in situ a 3) kování v uzavřené formě. Z výsledků, uvedených v těchto příkladech vyplývá, že slitina hořčíku s pevnými částicemi berylia je pro uvedené účely použitelná i v případě, že byla získána bez stříhových sil.

Před počátkem pokusů bylo instalováno zařízení, zajišťující bezpečnost ze zdravotního a bezpečnostního hlediska včetně přídatné ventilace HEPAVAC. Periodicky byly odebírány vzorky vzduchu. Všichni, kteří přicházeli s materiálem do styků, byly vybaveni maskami s filtry a ochranným oděvem. Podrobnosti o bezpečnostních opatřeních jsou k dispozici u firmy Brush Wellman Inc., Cleveland, Ohio.

Bylo užito lisování v polotuhém stavu, vyvinuté Thixomat Corporation, Ann Arbor, Michigan, podle licence na bazi US patentových spisů č. 4 694 881, 4 694 882 a 5 040 589 (Dow Chemical Company, Midland, Michigan). Uvedené patentové spisy se týkají způsobu a zařízení pro lisování kovových slitin vstřikováním. Tak, jak je uvedeno v těchto patentových spisech v odstavcích, týkajících se známého stavu techniky, včetně nových poznatků, uvedených v těchto patentových spisech, je možno dosáhnout nedendritické mikrostruktury zpracovávaných slitin pouze použitím stříhových sil v kapalných nebo v podstatě kapalných kovech. Pro pokusy, provedené v příkladu 1 až 5, bylo zařízení poněkud modifikováno, takže nedošlo k použití těch částí zařízení, které se užívají k zavedení stříhových sil v roztavených kovech k získání nedendritické mikrostruktury slitin.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava výchozího materiálu

Základním použitým materiálem byla svrchu uvedená slitina AZ-91D, berylium bylo přidáno ve formě prášku S-200F. Bylo použito materiálu Thiomag AZ-91D jako hořčíku ve formě hoblin (Dow Magnesium, Freeport, Texas). Přesné složení AZ-91D je uvedeno v následující tabulce II.

Berylium bylo přidáno ve formě malých částic, připravených při použití 60 % berylia lisováním za horka ve vakuu spolu s práškem AZ-91D (200 mesh, Reade Manufacturing Co., Lakehurst, New Jersey) a práškovým mletým beryliem S-200F (Brush Wellman Inc., Elmore, Ohio).

T a b u l k a 15

Složení AZ-91D

prvek	% hmotnostní
hliník	8,5 - 9,5
beryllium	0,0004 - 0,001
zinek	0,5 - 0,9
měď	0,00 - 0,01
nikl	0,00 - 0,001
křemík	0,00 - 0,02
mangan	0,17 - 0,32
železo	0,000 - 0,004
ostatní	0,01 maximálně
hořčík	zbytek

Práškové materiály byly míseny 10 minut v mísícím zařízení s dvojitým šnekem s objemem 0,1 m³. Teplota při lisování ve vakuu byla udržována 4 až 6 hodin na hodnotě 566 °C. bylo dosaženo 86% teoretické hustoty. Vylisovaný materiál byl očištěn od případné kontaminace uhlíkem z lisovací formy a zpracován na hobliny, tyto hobliny s obsahem 62 % berylia byly zředěny hoblinami Thixomag AZ-91D k získání slitin s nižším obsahem berylia. Získané materiály pak byly míseny v mísícím zařízení Thixomat Corporation, Racine, Wisconsin.

Příklad 2

Počáteční pokus

Postup byl nejprve stabilizován při použití AZ-91D bez přidání berylia. Teploty v oblasti zásobníku a šneku byly typické pro použití v případě AZ-91D, teplota trysky se pohybovala v blízkosti 577 °C. Jakmile bylo dosaženo stálého průběhu postupu, byly do přidávacího zásobníku uloženy hobliny s obsahem berylia. Při prvním přidání bylo přidáno přibližně 20 kg hoblin s obsahem 60 % berylia bez ředění k přibližně 7,5 kg materiálu Thixomag v přidávacím zásobníku, vznikla tedy směs, velmi obohacená o hobliny s obsahem berylia, čímž došlo k rychlému ucpání systému. Zvýšením teploty nad teplotu tuhnutí AZ-91D nevedlo k uvolnění šneku.

Bylo zapotřebí celé zařízení rozložit, čímž bylo zjištěno, že části šneku a výstupu ze šneku byly ucpány téměř čistým práškovým beryliem. Metalografická analýza prokázala, že se podstatný podíl berylia nacházel ve formě aglomerátů, které vznikly zaklíněním částic při vysokém tlaku při příliš vysokém obsahu práškového berylia. Do zařízení byl uložen další šnek, zařízení bylo vyčištěno a znovu sestaveno a byly provedeny další pokusy.

Příklad 3

Druhý pokus

Stejně jako při prvním pokusu byl postup nejprve stabilizován při použití AZ-91D před přidáním berylia do systému. Teploty ve všech oblastech zařízení byly udržovány nad teplotou tuhnutí pro AZ-91D, 597 °C. Materiál Thixomag byl přidán ve 30 podílech, pak byl přívod vypnut a zařízení bylo

ponecháno v chodu až do vyprázdnění. Pak bylo do přidávacího zásobníku uloženo 11,2 kg 30% berylia a 4 kg čistého materiálu Thixomag, přičemž zásobník již obsahoval přibližně 7,2 kg Thixomag. Materiál v zásobníku tedy obsahoval 15 % hmotnostních berylia. Tento materiál byl do zařízení přidán po 10 podílech a bylo provedeno úspěšně 20 odlitků. Pak bylo nutno systém vypnout z důvodu běžné údržby přídatného zařízení.

Příklad 4

Třetí pokus

Pokus byl zahájen obvyklým způsobem, přidávací zásobník obsahoval materiál s obsahem 15 % hmotnostních berylia. Po zpracování 30 podílů bylo do zásobníku přidáno 11 kg materiálu s obsahem 30 % hmotnostních berylia, takže přidávací zásobník obsahoval materiál s 22 až 28 % hmotnostními berylia podle účinnosti mísícího systému. Po přidání 58. podílu bylo do přidávacího zásobníku přidáno ještě 8,8 kg materiálu s obsahem 30 % hmotnostních berylia. Po přidání pěti dalších podílů se ve šneku počal zvyšovat tlak. Bylo možno vyrobit ještě několik odlitků, avšak byly pozorovány potíže při chodu zařízení. Teplota trysky byla zvýšena na 610 °C, avšak došlo k ucpání. Chod zařízení byl ukončen a bylo zjištěno, že slitina obsahovala přibližně 12,5 % berylia.

Úspěch, jehož bylo dosaženo při výrobě velké řady odlitků s obsahem 12,5 % hmotnostních berylia prokázal použitelnost postupu a naznačil směr dalšího zlepšení. Výhody uvedené slitiny pro mechanické aplikace jsou zřejmé z údajů, uvedených v tabulce I. Při obsahu berylia 12,5 % hmotnostních je hodnota modulu pružnosti přibližně 13,5 milionů psi, což znamená zlepšení o přibližně 70 % ve srovnání s použitím samotného hořčíku, přičemž je zachována srovnatelná hustota a koeficient roztažnosti teplem.

Příklad 5

Lisování v tenké vrstvě

Bylo užito téže formy jako v příkladu 4, opatřené úsekem s vnitřním prostorem s velmi malou tloušťkou tak, aby byla prokázána schopnost polotuhé slitiny vyplnit tento prostor a vytvořit výrobek s malou šířkou. Bylo prokázáno, že je možno úspěšně získat vzorky s tloušťkou pouze 0,5 mm za podmínek, použitých v příkladu 4. Metalografie hotových výrobků prokázala přibližně stejné složení jako v případě poměrně větších odlitků z příkladu 4, šlo o rovnoměrnou distribuci berylia v hořčíkové matrici slitiny. Je tedy zřejmé, že uvedeným způsobem je možno vyrobit i přesné tvarové díly s malou tloušťkou.

Příklad 6

Tuhnutí z polotuhého stavu in situ

Na obr. 2 je znázorněna nedendritická mikrostruktura, která neobsahuje ve slitině hořčíku a berylia intermetalickou sloučeninu $MgBe_{13}$. Slitina tuhla na místě po svém získání slisováním hořčíku za horka spolu s práškovým beryliem. Nedendritické struktury bylo dosaženo bez použití střhových sil vzhledem k tomu, že fáze berylia zůstala v pevném stavu v průběhu celého postupu.

Struktura z obr. 2 byla získána při použití práškové směsi 40 % hmotnostních atomizovaného berylia (200 mesh) a 60 % hmotnostních hořčíku ve formě AZ-91D (325 mesh), prášková směs byla zahřáta ve vakuu na 593 °C, takže došlo k roztažení pouze hořčíkové slitiny, ke slisování polotuhého materiálu bylo použito zvýšeného tlaku. Slitina byla použita pro zpracování v polotuhém stavu podle příkladu 7.

Příklad 7

Kování v uzavřené formě

Z obr. 3 je zřejmé, že ani po kování v polotuhém stavu se nevytvoří intermetalická sloučenina $MgBe_{13}$ a je zachována nedendritická mikrostruktura slitiny hořčíku a berylia, vyrobené podle příkladu 6. Ani při kování v polotuhém stavu nebylo zapotřebí použít stříhové síly.

Z prekursoru z příkladu 6 byly vyrobeny pevné sochory ze slitiny hořčíku a berylia, které pak byly zahřáty na $566^{\circ}C$ v peci, naplněné argonem jako ochrannou atmosférou proti oxidaci. Předehřáté sochory byly přeneseny do forem kleštěmi a pak byly vpraveny do uzavřených dutin, kde ztuhly. Na obr. 3 je znázorněna výsledná mikrostruktura po uvedeném zpracování. Rozměry a tvar fáze berylia se po tomto dalším zpracování nijak nezmění vzhledem k tomu, že berylium přetrvává v pevném stavu v průběhu celého postupu.

Příklad 8

Zpracování slitin hořčíku

V tomto příkladu je popsáno získávání tvarových dílů z hořčíku nebo ze slitiny hořčíku a hliníku s beryliem při použití standardního postupu práškové metalurgie s následným běžným zpracováním. Nejprve se práškový hořčík smísí se 40-% hmotnostními mletého práškového berylia. Tato směs se pak uloží do válcového zásobníku z neoprenu nebo jiného ohebného materiálu s průměrem 16,2 cm a směs se za studena isostaticky stlačí tlakem 40 ksi na materiál 120% obsahem pórů. Pak se zásobník odstraní a kompaktní válec s obsahem hořčíku a berylia se uloží k vytlačování do válcové měděné nádoby.

Válcová nádoba se spojí pomocí vhodného přídatného zařízení na vakuové čerpadlo, vzduch a ostatní plyny se odčerpají a nádoba se těsně uzavře. Pak se směs vytlačuje při teplotě 150 až 315 °C na vytlačený materiál s průměrem 3,8 cm ve formě pevné tyčinky, připravené k opracování na výsledný tvarový díl. Jak je zřejmé z následující tabulky III, modul pružnosti tohoto materiálu byl 21,2 milionů psi a hustota tohoto materiálu byla 0,0646 lb/in³.

Při provádění dalšího pokusu rovněž při teplotě 150 až 315 °C na tyčový materiál s průměrem 3,8 cm byl materiál rozřezán na úseky s délkou 5 až 7,5 cm. Tyto menší válcové útvary byly zahřáty na teplotu 605 °C a pak zpracovány kováním v polotuhém stavu na příslušný tvarový díl. Bylo dosaženo stejného modulu pružnosti a stejné hustoty materiálu jako v předchozím případě.

T a b u l k a III

Vlastnosti slitin Mg/Be s různým obsahem Be

Be % hm.	hustota lb/in ³	modul MSI	E/Rho in x 10 ⁶	CTE in/in/°F x 10 ⁻⁶
0	0,063	6,4	102,0	14,0
5	0,063	8,2	129,9	13,6
10	0,063	10,0	157,8	13,3
15	0,063	11,8	185,7	12,9
20	0,063	13,6	213,5	12,6
25	0,064	15,4	241,4	12,2
30	0,064	17,2	269,3	11,8
35	0,064	19,0	297,2	11,4
40	0,064	20,9	325,1	11,1
45	0,064	22,8	353,0	10,7
50	0,065	24,6	380,2	10,3

Tabulka III - pokračování

Be % hm.	hustota lb/in ³	modul MSI	E/Rho in x 10 ⁶	CTE in/in/°F x 10 ⁻⁶
62	0,065	29,2	447,7	9,4
70	0,065	32,2	492,4	8,8
80	0,066	36,1	548,1	8,0
90	0,066	40,0	603,9	7,2
100	0,067	44,0	659,7	6,4

Příklad 9

Zpracování hořčíkových slitin v polotuhém stavu

Tento příklad shrnuje postup, jímž je možno vytvořit tvarové díly při použití modifikovaného zpracování v polotuhém stavu při použití práškových směsí s následným isostatickým lisováním za horka k dosažení požadované hustoty a s následným běžným zpracováním pomocí kování na požadovaný výsledný tvar.

Práškový hořčík se smísí se 40 % hmotnostními práškového berylia a směs se uloží do zahřátého vakuového lisu. Lisování se provádí při teplotě 605 °C při tlaku 7 MPa, čímž se dosáhne hustoty 95 % teoretické hodnoty (5% porozita).

~~Sochor se pak vloží do horkého isostatického lisu a li-~~
suje při tlaku 15 ksi a teplotě 455 °C k dosažení požadované hustoty. Výsledný tvarový díl se pak ková při teplotě, při níž se nachází v pevném stavu, například při teplotě 455 °C a opracuje se na výsledné tvarové díly s vlastnostmi, které jsou obdobné jako v tabulce III a jsou uvedeny v příkladu 8.

Je také možno postupovat tak, že se tvarové díly vytvoří modifikovaným zpracováním smísených práškových materiálů v polotuhém stavu s následným isostatickým lisováním za horka k dosažení plné hustoty, načež se produkt v polotuhém stavu zpracuje kováním na požadovaný tvar. Lisování za horka ve vakuu se provádí při teplotě 650 °C a tlaku 7 MPa, čímž se získá 95 % teoretické hustoty (5% porozita), načež se sochor vyková v polotuhém stavu při teplotě 565 °C do téměř čistého tvaru, výrobek má vlastnosti, obdobné těm, které byly uvedeny v tabulce III.

Požadované tvarové díly je možno snadno vyrobit běžným zpracováním různými modifikacemi způsobu mísení hořčíku nebo slitin hořčíku v práškovém stavu s práškovým beryliem. Je tedy možno ze směsi prášků, stlačené pomocí postupů, běžných v práškové metalurgii, například lisováním ve vakuu za horka, VHP, isostatickým lisováním za horka, HIP nebo vytlačováním získat použitelné materiály požadovaného složení, vhodné pro zpracování na tvarové díly.

Zpracování v polotuhém stavu není nezbytné pro tvorbu tvarových dílů z hořčíku nebo slitin hořčíku s obsahem berylia. Je pouze zapotřebí směs prášků hořčíku nebo slitiny hořčíku a berylia zpracovávat při teplotě, která je nižší než teplota, při níž dochází ke tvorbě intermetalické sloučeniny uvedených kovů. Tato teplota je vyšší než teplota tání hořčíku a většiny slitin hořčíku.

Po přípravě slitiny se slisovaný materiál zpracovává následujícím způsobem:

- i) výsledný tvarový díl se opracovává přímo ze sochoru, vytvořeného běžným mísením a slisováním prášku,

- ii) sochor se běžným způsobem v pevném stavu vyková, po vytvoření sochoru běžným mísením a slisováním prášku,
- iii) část sochoru, vytvořeného běžným mísením a slisováním práškového materiálu se v pevném stavu vytlačuje nebo
- iv) část sochoru, vytvořeného běžným mísením a slisováním práškového materiálu se běžným způsobem válcuje.

Předem vytvořené polotovary ze slitiny hořčíku s obsahem berylia, získané lisováním za horka ve vakuu, isostatickým lisováním za horka nebo jiným způsobem se dále zpracovávají následujícími postupy a) až d) nebo v polotuhém stavu postupy e) až g):

- a) konečný díl se vytváří přímo opracováním sochoru, získaného zpracováním v polotuhém stavu,
- b) část sochoru, získaného zpracováním v polotuhém stavu se vyková běžným způsobem v pevném stavu,
- c) část sochoru, získaného zpracováním v polotuhém stavu se obvyklým způsobem vytlačuje v pevném stavu,
- d) část sochoru, získaného zpracováním v polotuhém stavu se obvyklým způsobem válcuje,
- e) výsledný výrobek se získá kováním v polotuhém stavu při použití pístu,
- f) výsledný výrobek se získá odléváním vstřikováním v polotuhém stavu při použití šneku,
- g) výsledný výrobek se získá vytlačováním materiálu v polotuhém stavu.

Je zřejmé, že lze navrhnout ještě řadu modifikací, rovněž spadajících do rozsahu vynálezu.

Zastupuje:

Dr. Zdenka Korejzová
Dr. ZDENKA KOREJZOVÁ

1452-95
VLASTNOSTNÍ
PRŮMYSLOVÝ ÚŘAD
17 X 95
01800
9 8 1 9 9

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Slitiny hořčíku s obsahem berylia, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují 1 až 99 % hmotnostních berylia, zbytek tvoří hořčíková složka, přičemž slitina je prostá intermetalické sloučeniny $MgBe_{13}$.

2. Slitiny podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují stejnoosé pevné částice berylia, dispergované v hořčíkové složce.

3. Slitiny podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují 5 až 80 % hmotnostních berylia.

4. Slitiny podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují 5 až 80 % hmotnostních stejnoosých pevných částic berylia, dispergovaných ve v podstatě čistém hořčíku.

5. Slitiny podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují 5 až 80 % hmotnostních stejnoosých, pevných částic berylia, dispergovaných ve složce, bohaté na hořčík.

6. Slitiny podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují podíl berylia ve slitině s nedendritickou strukturou.

7. Slitiny podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jsou vhodné pro další zpracování modifikovanými postupy v polotuhém stavu.

8. Slitiny podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se modifikované postupy, prováděné v polotuhém

stavu volí ze skupiny, tvořené kováním v uzavřené formě, kováním v polotuhém stavu a lisováním v polotuhém stavu.

9. Slitiny podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se stejnoosé částice berylia volí ze skupiny, tvořené mechanicky mletým práškovým beryliem a atomizovaným práškovým beryliem s částicemi kulovitého tvaru.

10. Slitiny podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že modul pružnosti slitin je alespoň o 25 % vyšší než modul pružnosti hořčíku.

11. Výrobek, vytvořený ze slitiny podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že

- a) jeho koeficient tepelné roztažnosti je v rozmezí 6,5 až $14,4 \text{ in/in/}^{\circ}\text{F} \times 10^{-6}$,
- b) jeho modul pružnosti se nachází v rozmezí 43,9 až 6,8 MSI a
- c) jeho hustota je v rozmezí 0,067 až $0,063 \text{ lb/in}^3$.

12. Způsob výroby slitiny hořčíku s obsahem berylia, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se

- a) připraví složka s obsahem hořčíku v práškové formě a berylium v práškové formě,
- b) složky s obsahem hořčíku a berylia se smísí a
- c) složka s obsahem hořčíku se roztaví při teplotě, která je vyšší než teplota tuhnutí hořčíku.

13. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se složka s obsahem stejnoosých částic pevného berylia disperguje ve složce s obsahem hořčíku.

14. Způsob podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se složka s obsahem stejnoosých částic pevného berylia volí ze skupiny, tvořené mechanicky mletým práškovým beryliem a atomizovaným práškovým beryliem s částicemi kulovitého tvaru.

15. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že složka s obsahem hořčíku je tvořena v podstatě čistým hořčíkem.

16. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že složka s obsahem hořčíku je tvořena materiálem, bohatým na hořčík.

17. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se stupeň, v němž dochází k roztavení složky s obsahem hořčíku volí ze skupiny, tvořené lisováním za horka ve vakuu, isostatickým lisováním při zvýšené teplotě a vytlačováním.

18. Způsob podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že následné zpracování se volí ze skupiny, tvořené kováním v uzavřené formě, kováním v polotuhém stavu a lisováním v polotuhém stavu.

19. Způsob výroby slitiny hořčíku s obsahem berylia, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se

- a) vytvoří složka s obsahem hořčíku v práškové formě a složka s obsahem berylia v práškové formě,
- b) složka s obsahem hořčíku a složka s obsahem berylia se smísí,

- c) složka s obsahem hořčíku se roztaví při teplotě, která je vyšší než teplota tuhnutí složky s obsahem hořčíku za vzniku polotuhé suspenze pevných částic berylia, které jsou dispergovány v kapalném hořčíku a
- d) takto vzniklá polotuhá suspenze z předchozího stupně se zpracovává odlitím.

Zastupuje:

2452-95

1/2

PRIL.
VLASTNICTVI
PRŮMYŠLOVÉHO
ÚŘADU
17 X 95
0000
065136
r.j.

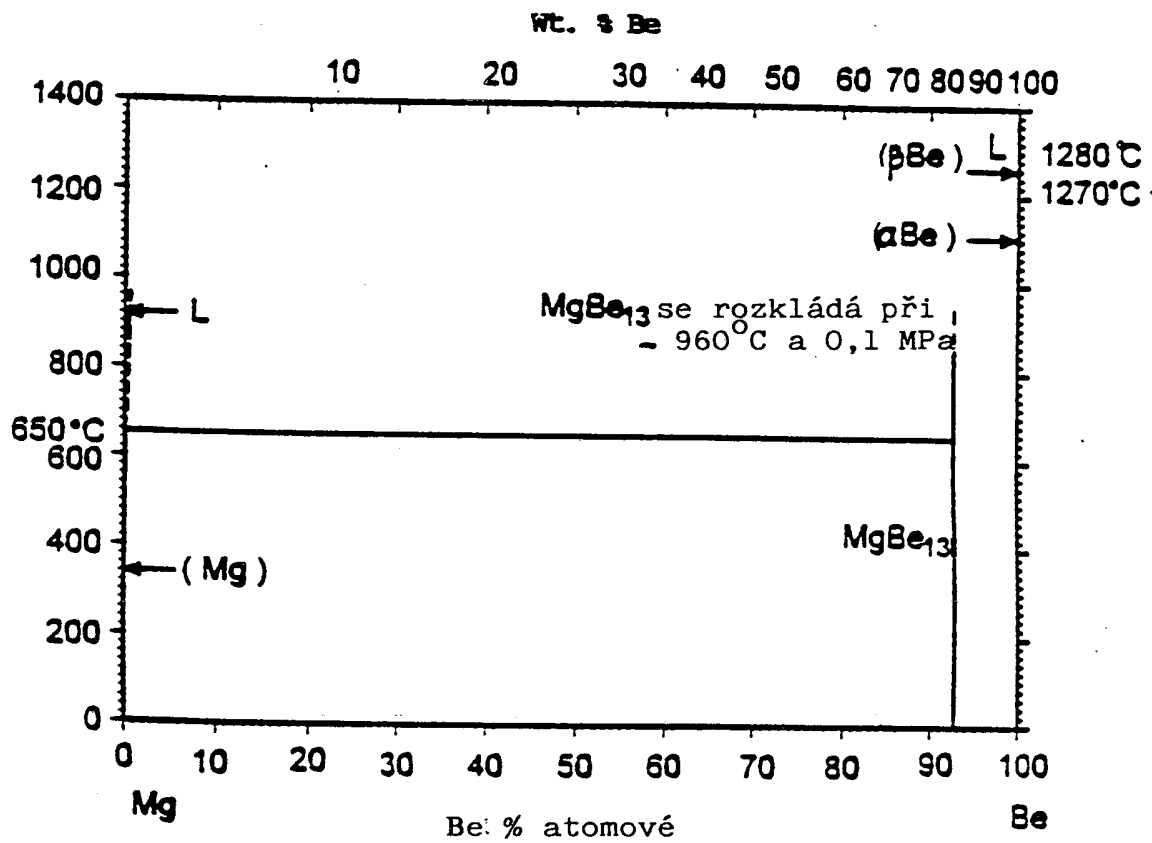


FIG. 1

Dr. ZDENKA KOREJZOVÁ

2452-95

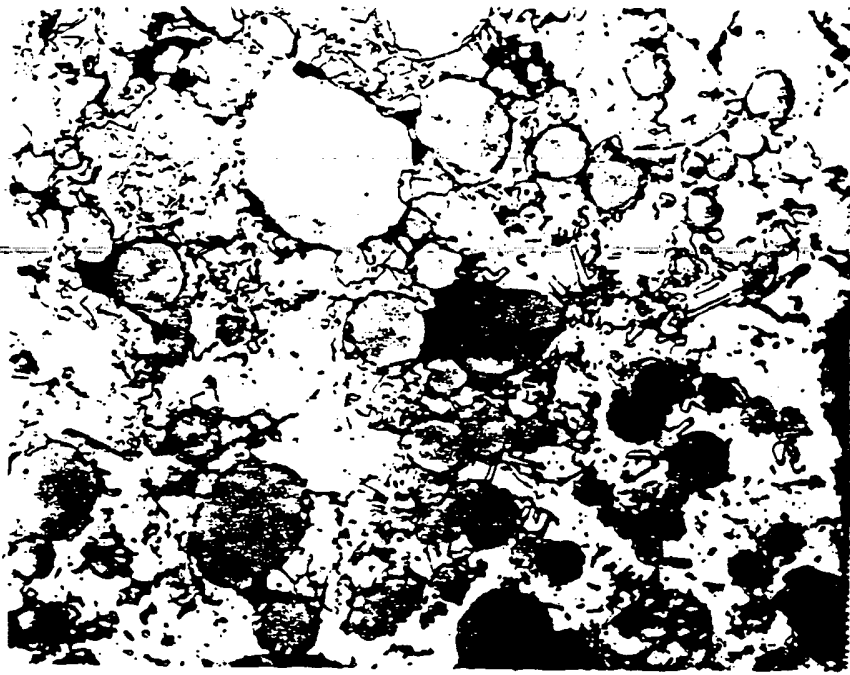


FIG.2 400X

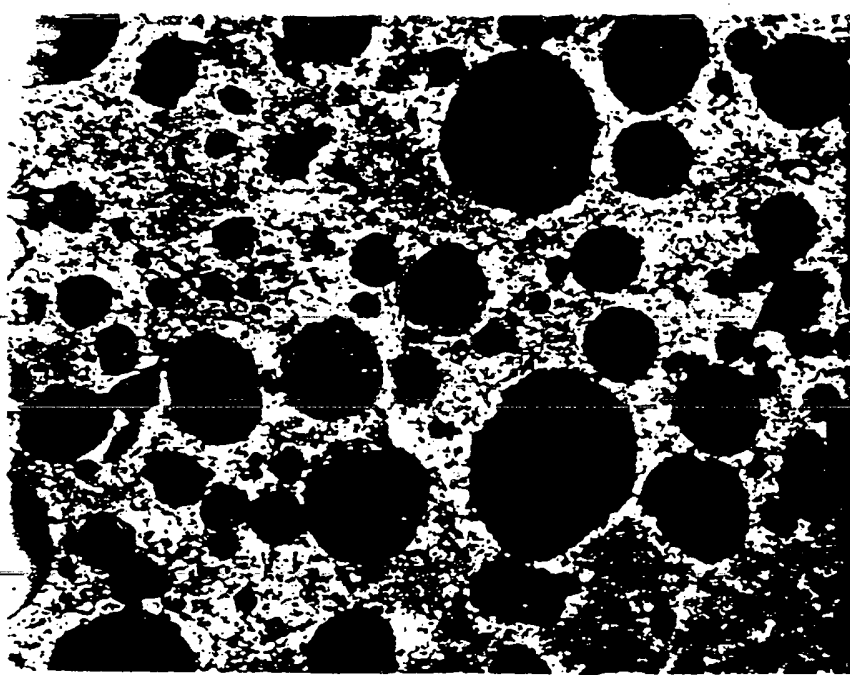


FIG.3 400X

Pril.
VLASTNOSTI
PRŮMYSLOVÉHO
ÚRADU
17. X. 95
DOŠLO
6 5 13 6
r. j.

Dr. ZDENKA KOREJZOVÁ