

SOME ASPECTS OF PRODUCTION AND EXPLOITATION OF MAGNESIUM COMPONENTS WITH REGARD TO ENHANCED MAGNESIUM METAL REACTIVITY

Georg Barton, Guenter Deinzer, Hartmut Baumgart

A. Opel AG,

ITDC-International Technical Development Center

D-65423 Ruesselsheim

tel. ++49-(0)6142-7-51717, email: georg.barton@de.opel.com

Abstract

Magnesium alloys are getting more important in industrial application. The paper discuss thermal, melting and handling properties of magnesium alloys with regard to safety issues. Practical links and recommendations for safe handling and avoiding danger of burning magnesium during production of parts are mentioned. The paper touches finally the problem of extinguishing of a burning car containing magnesium parts.

WYBRANE ZAGADNIENIA WYTWARZANIA I EKSPLOATACJI ELEMENTÓW MASZYN ZE STOPÓW MAGNEZU

Streszczenie

Przyczynek dotyczy problematyki wytwarzania i eksploatacji części maszyn wykonanych z materiałów magnezowych w relacji bezpieczeństwa, wynikającego z faktu możliwości reagowania tego metalu z wodą z wydzielaniem ciepła. Możliwości bezpiecznego postępowania i zapobieżenia szkód oraz sposób gaszenia płonącego magnezu są przedmiotem dyskusji w tym artykule.

1. Wstęp

Stopy magnezu znajdują rosnące zainteresowanie w przemyśle samochodowym. Przewiduje się, że przeciętny dziś udział tego metalu w samochodzie wzrośnie w najbliższych latach z ok. 2,5 kg do ok. 10 kg. Przy jednakowej objętości, magnez jest w 75% lżejszy od stali i w 30 % lżejszy od aluminium. Korpus skrzyni biegów albo drzwi z magnezu obniżyłyby wagę pojazdu łącznie o ok.16 kg. Produkcyjny VW „Garbus” z lat 60 tych ub. stulecia zawierał ponad 20 kg magnezu, zaś doświadczalny Volvo LCP 200 nawet 50 kg magnezu. Wyższy koszt samego materiału, jak i jego obróbka, znajduje przeciwwagę w obniżonym ciężarze pojazdu. Każde obniżenie wagi pojazdu o 100 kg pozwala zaoszczędzić 0.5 do 0.6 l paliwa na 100 km. Przeciętna karoseria samochodowa ze stali waży blisko 300 kg, wykonana z tworzywa aluminiowego ok. 150 kg, zaś ze stopów magnezu mogłaby ważyć ok. 120kg. Wykonując podwozie małego sportowego Opla Speedster z aluminium o wadze 73 kg zaoszczędzono w stosunku do stali ok.75 kg wagi.

Renesans stopów magnezu w produkcji samochodowej spowodował także powrót dyskusji w zakresie prawidłowego obchodzenia się z tym stopem metalicznym w przemyśle, z uwagi na wyższą reaktywność chemiczną w stosunku do aluminium czy żelaza. Artykuł omawia niektóre aspekty bezpieczeństwa stopów magnezu przy jego wytwarzaniu, składowaniu, obróbki mechanicznej na potrzeby wielkoseryjne, a także opisuje próby gaszenia samochodu zawierającego typowe, dziś stosowane elementy magnezowe w układzie napędowym i innych podzespołach.

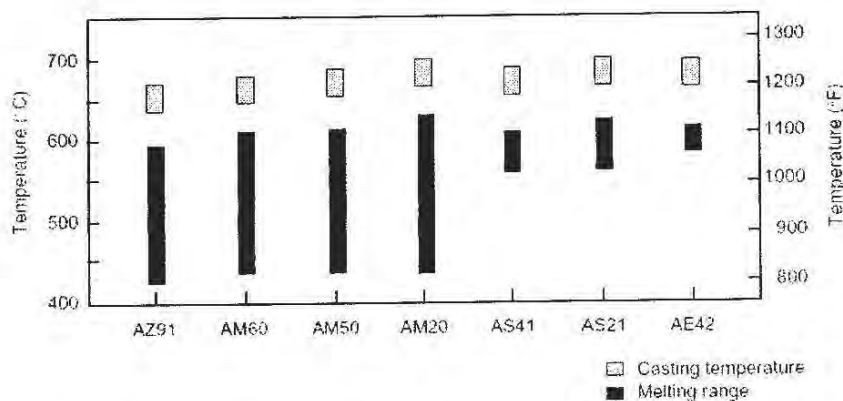
2. Metaliczny magnez i jego stopy

Położenie magnezu na początku układu okresowego pierwiastków wskazuje na zwiększoną aktywność tego metalu w zakresie utleniania, czyli także spalania. Właściwość tą wykorzystywano w przeszłości w technice do wstępnego podgrzewania i zapalania sproszkowanego aluminium służącego do łączenia (spawania) odcinków szyn tramwajowych. Z chwilą dodania do magnezu elementów stopowych jego zdolność do reagowania z tlenem i innymi pierwiastkami ulega spowolnieniu. Typowymi dodatkami stopowymi magnezu są Al, Mn, Sn i Si poprawiające właściwości mechaniczne stopu. Dalsze składniki jak: Ca, Sr oraz ziemie rzadkie (Cer + Lantan + Prazeodym + Neodym) dodawane są dla uzyskania odporności na pękanie w wyższych temperaturach. Niewielkie ilości berylu (5-15 ppm) zmniejszają szybkość utleniania powierzchni kąpieli i podnoszą temperaturę zapłonu ciekłych stopów magnezu. Beryl w kąpieli ulega przy tym preferencyjnemu utlenianiu, przez co ubywa go w kąpieli z upływem czasu.

Melting point	650°C
Boiling point	1107°C
Heat of fusion	0.37 MJ/kg
Heat of vaporization	5.25 MJ/kg
Heat of combustion	25 MJ/kg
Specific heat capacity solid (400°C)	1.2 kJ/K kg
liquid (800°C)	1.4 kJ/K kg
Density solid (20°C)	1.74 kg dm ³
liquid (700°C)	1.58 kg/dm ³

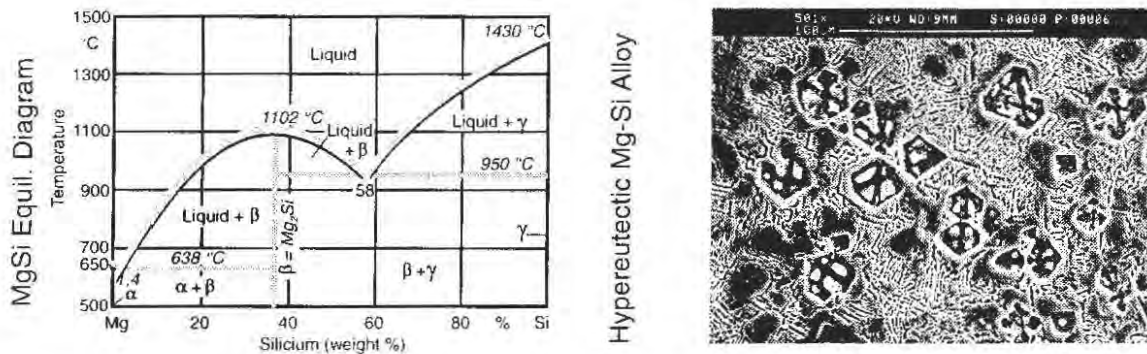
Tablica 1. Właściwości cieplne czystego magnezu [1]

W tablicy 1 podano podstawowe właściwości cieplne czystego magnezu. Stop AZ91 dla przykładu krystalizuje w przedziale 598° do 430°C. Dane te są istotne dla określenia temperatur zapłonu stopu. Stopy magnezu palą się powyżej temperatury topnienia, gdy zapewniony jest nieprzerwany podaż stosunkowo lotnych atomów Mg dla swobodnego połączenia się z tlenem. Specyficzny dla magnezu i jego stopów jest stosunkowo niski punkt parowania wynoszący 1107°C. Większość stopów magnezu odlewa się praktycznie w temperaturach 640 do 700°C, w których parowanie magnezu nie odgrywa istotnej roli, tabl. 2.



Tablica 2. Zakres temperatur topnienia oraz temperatury odlewania typowych stopów magnezu [2]

Natomiast dla przykładu stopy nadeutektyczne Mg-Si, które są interesujące z uwagi na twardość i odporność na ścieranie należałoby odlewać w temperaturze 950°C lub wyższych, co powoduje, że znaczna część Mg ulega parowaniu, powodując straty metalu, kontaminację ścianek, niebezpieczeństwo utleniania magnezu oraz zmniejszenie wydajności procesu. Próby odlewania ultralekkich tłoków silnikowych o zawartości ok. 12% Si zostały przerwane z uwagi na wysoki stopień parowania magnezu, (punkt wrzenia: 1070 °C) (rys.1). Przy dostępie powietrza lub tlenu opary Mg ulegałyby reakcji na MgO, który jeśli obecny w stopach Mg znacznie pogarsza własności plastyczne i wytrzymałościowe tworzywa konstrukcyjnego. Powyższe dane wskazują także, że stopy magnezu są w stanie palić się na



Rys. 1. Układ równowagi Mg-Si. Linia liquidus dla stopów nadeutektycznych sięga temperatur znacznego parowania magnezu [3]

powietrzu z chwila przekroczenia temperatury topnienia, tj. w zakresie 450 do 600°C, co w stosunku do żelaza i stali stanowi znaczne obniżenie punktu zapłonu materiału. Zestawienie potencjalnych reakcji egzotermicznych magnezu z tlenem lub materiałów zawierających tlen zilustrowano w tabelicy 3.

Exothermic reactions with oxygen and oxygen-containing materials	
• Burning/Oxidation	$2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$
• Rapid evaporation (expansion) of water entrapped by liquid magnesium	$\text{Mg}(\text{liq.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{liq.}) = \text{H}_2\text{O}(\text{vap.}) + \text{Mg}(\text{fine droplets})$
• Water reaction/ Hydrogen explosion	$\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + \text{H}_2$ $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$
• Thermite reaction	$3\text{Mg} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{MgO} + 2\text{Fe}$
• Silica reaction	$2\text{Mg} + \text{SiO}_2 = 2\text{MgO} + \text{Si}$

Definitions: Mg: Magnesium, O₂: Oxygen, MgO: Magnesium oxide, H₂O: Water, H₂: Hydrogen, Fe₂O₃: Scaling, rust, Fe: Iron, SiO₂: Silica, Si: Silicon metal

Tablica 3. Potencjalne możliwości reakcji egzotermicznych magnezu oraz jego stopów z tlenem lub materiałów zawierających tlen [1]

W praktyce hutniczej i odlewniczej powierzchnie ciekłego magnezu i jego stopów chroni się od utleniania przez stosowanie cięższego od powietrza gazu SF₆ (tabl. 4) lub tradycyjnego dwutlenku siarki. SF₆ jest związkiem znacznie cięższym od powietrza, stosunkowo trwałym i nieszkodliwym dla człowieka, natomiast zapachowo nieprzyjemny SO₂, stosowany już przed wprowadzeniem SF₆ może powodować drażnienie układu oddechowego. W przypadkach odnowy sprzętu produkcyjnego prawidłowym rozwiązaniem jest przestawienie się na ochronę

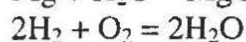
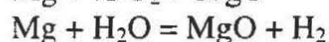
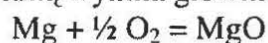
Melt temperature °C	Recommended atmosphere over melt (vol. %)	Operating Conditions		
		Surface agitation	Flux contamin.	Melt protection
650–705	Air + 0.04% SF ₆	No	No	Excellent
650–705	Air + 0.2% SF ₆	Yes	No	Excellent
650–705	75% air/25% CO ₂ + 0.2% SF ₆	Yes	Yes	Excellent
705–760	50% air/50% CO ₂ + 0.3% SF ₆	Yes	No	Excellent
705–760	50% air/50% CO ₂ + 0.3% SF ₆	Yes	Yes	Very good

Tablica 4. Atmosfery ochronne zalecane przez Międzynarodowe Stowarzyszenie Magnezu (IMA) dla zabezpieczenia ciekłych stopów magnezu, zależnie od temperatury topnienia kąpieli [1]

płynnej kąpieli za pomocą dwutlenku siarki, dbając o możliwie szczelne prowadzenie procesu nawiewu gazu na powierzchnie kąpieli magnezowej. W międzyczasie opracowano dalsze kompozycje chemiczne gazów ochronnych, które nie wykazują omawianych wad, lecz jak dotychczas nie znalazły zastosowania przemysłowego.

3. Praktyczne zagadnienia bezpieczeństwa pracy związane tworzywem magnezowym

Zagadnienie bezpiecznego obchodzenia się z magnezem w związku z jego reaktywnością chemiczną wynika głównie z reakcji magnezu z tlenem lub z wodą:



W praktyce oznacza to, że w normalnych temperaturach użytkowania, techniczne tworzywa magnezowe będą ulegały zwiększonej korozji powierzchniowej oraz w kontakcie z innymi metalami intensywnej korozji galwanicznej, o ile nie podejmie się dodatkowych środków ochrony powierzchni metalu. Z uwagi na tę właściwość stopy magnezu nie znajdują dotychczas zastosowania na elementy zewnętrzne pojazdu, narażone na działanie związków soli, używanych do posypywania dróg w zimie. Magnez w połączeniu z wodą podlega reakcji egzotermicznej z utworzeniem MgO oraz wolnego wodoru, który na ogół ulatnia się w powietrze. W przypadku palenia się magnezu będzie także ulegał spalaniu na wodę, czerpiąc tlen w tym przypadku z otoczenia. Wskazuje się przy tym w niektórych wywodach na możliwość eksplozji, o ile ilość nagromadzonego wodoru przekroczy odpowiednie stężenie w powietrze. W typowych przypadkach płonącego magnezu, metal ten pali się powoli, bez płomienia i dymu, posiadając charakterystyczny, rozpoznawalny biały kolor żaru.

Szkody, które m.in. mogą powstać w związku z niedotrzymaniem przepisów bezpieczeństwa pracy z magnezem to:

- Praca przy topieniu wszelkich metali i stopów w warunkach wilgotnych tygli do topienia, wilgotnego wsadu lub przyrządów pomocniczych, powodująca niebezpieczne wypryskiwanie części kąpieli z tygla. Małe ilości płonącego ciekłego metalu gaszone są przez pokrycie ich suchym piaskiem lub suchymi, utlenionymi

wiórkami żeliwa lub stali. Ciekły magnez reaguje wtedy z tlenkiem żelaza (lub SiO_2) tworząc MgO oraz metaliczne Fe (względnie Si).

- Wybuch pyłu magnezowego w hali obróbki mechanicznej magnezu w warunkach pracy bez intensywnej wentylacji lub innych środków zapobiegawczych. W nowoczesnych zakładach wysysa się wiórki podczas obróbki mechanicznej oraz szlifowania za pomocą dużych ilości suchego powietrza, unikając dużych koncentracji, a tym samym powodując izolacje poszczególnych cząstek metalu.
- Samozapalenie się zmagazynowanych części magnezowych lub ich stopów w wyniku nieszczelności, powodujących długotrwałe oddziaływanie wody na składowane wyroby magnezowe. Reakcja egzotermiczna może w szczególnym przypadku (np. kapanie wody przez nieszczelny dach) doprowadzić do lokalnego podniesienia się temperatury magnezu do stanu topnienia włącznie, w którym nastąpi jego samozapalenie. W praktyce przemysłowej znanych jest kilka sporadycznych przypadków „samozapalenia” magnezu składowanego w zakładach produkcji odlewów magnezowych, powstałego niewątpliwie z faktu niedotrzymania warunków bezpieczeństwa składowania.
- Wybuch na skutek zapłonu zapałki lub światła elektrycznego w mokrym lub wilgotnym, lecz szczelnym pomieszczeniu, pozwalającym na zbieranie się wodoru w górnej części pomieszczenia, w którym składowane są materiały magnezowe. Lżejszy od powietrza wodór nie mając możliwości naturalnego ujścia przez sufit lub poprzez wentylacje pomieszczenia, ulega koncentracji do wartości krytycznej i ulega detonacji z chwilą zainicjowania ognia.

4. Doświadczalna próba gaszenia płonącego samochodu małowitrazowego

Wzrost ilości magnezu stosowanego w produkcji nowoczesnych samochodów zaniepokoił w ostatnich latach strażników śpieszących do gaszenia płonących samochodów, obawiając się możliwości eksplozji podczas gaszenia wodą samochodów zawierających łącznie 11 kg części magnezowych. Próby spalania wykonano już wcześniej na samochodach VW-Garbus na wolnym powietrzu, lecz godnych uwagi rozbieżności w procesie palenia się w stosunku do samochodów bez magnezu wtedy nie znaleziono.

Dodatkową próbę spalania i gaszenia przeprowadzona w Niemczech przy współudziale Związku Straży Pożarnej, producentów magnezu, przemysłu samochodowego oraz przedstawicieli Uczelni wewnątrz hali badań pożarowych Uniwersytetu Karlsruhe w 2003 roku z zastosowaniem surowej karoserii, a następnie seryjnego samochodu posiadającego seryjnie części magnezowe. Wbudowane czujniki temperatury mierzyły jej przebieg w czasie. Stwierdzono przy tym przede wszystkim, że palące się części magnezowe pożaru nie pogarszają. Części magnezowe ulegały zapaleniu po ok. 20 minutach od chwili zapalenia szmaty nasyconej paliwem, umieszczonej pod maską w obrębie silnika. Średnia temperatura płomienia nie ulega na skutek magnezu praktycznie podwyższeniu. Palące się elementy magnezowe rozpoznaje się poprzez jaskrawy kolor żaru, który ponadto nie powoduje wydzielania szkodliwego dymu ani płomienia. Nie zauważono przyspieszenia procesu spalania się pojazdu, prawdopodobnie z uwagi na powolne palenie się magnezu.

Gaszenie doświadczalne płonącego pojazdu rozpoczęto po ok. 20 minutach od chwili zapalenia, po przekonaniu się, że elementy magnezowe już się palą, stosując wodę i urządzenia powszechnie stosowane do gaszenia pożarów na codzień. Po kilku minutach płomienie zostały ugaszone, łącznie z ugaszeniem palących się elementów magnezowych samochodu.

Doświadczenie zdobyte podczas prób gaszenia pojazdu wskazuje na możliwość korzystnego oddziaływania na szybkość gaszenia rozpoczynając je w miarę możliwości od elementów znajdujących się naokoło lub połączonych z częściami magnezowymi, osiągając

wstępne wygaszenie płomieni samochodu. W pewnych sytuacjach wystarczy to do wygaszenia magnezu, zaś w przeciwnym przypadku konieczne jest dalsze „chłodzenie” sąsiadujących elementów łącznie z palącym się magnezem. Dopiero po ugaszeniu ogólnym pożaru należy ostatecznie skierować zredukowany strumień wody bezpośrednio na elementy magnezowe i chłodzić je do całkowitego ich wygaszenia, zwracając również uwagę na uniknięcie ponownego wzniesienia się płomienia [4]. Okazuje się, że w warunkach gaszenia płonącego magnezu na wolnym powietrzu rzadko osiąga się w praktyce koncentracji wodoru, która umożliwiłaby powstanie wybuchu utworzonego wodoru wynikający z rozkładu wody gaśniczej na tlen i wodór.

6. Literatura

- [1] Brochure Hydro Magnesium, „Safety in Magnesium Die Casting”, 1996.
- [2] Brochure Hydro Magnesium, „Melting & Handling, Magnesium for Die Casting”, 1996.
- [3] Barton G., Deinzer G.: Proc. Conf. “Materials and Processing Trends for PM Components in Transportation”, Munich, Oct.18-20, 2000.
- [4] Geisler W., Ruf H., Oemisch L.: 11th Magnesium Automotive and End User Seminar, IMA, Aalen Sept.25-26.2003.