

Magnesiumseokset

Tuula Höök, Tampereen teknillinen yliopisto

Käännös: Tampereen Teknillinen Yliopisto - Dino Nerweyi, Tuula Höök

Magnesium (Mg) kuuluu maa-alkalimetalleihin. Se kuuluu kahdeksan maankuoressa yleisimmin esiintyvän alkuaineen joukkoon (pitoisuus 2,1 %). Teoriassa magnesiumvaranto on rajaton.

Magnesium on kevyin teollisuudessa yleisesti käytetyistä metalleista. Puhtaan magnesiumin tiheys on 1,74 kg/dm³, sulamispiste 651 °C ja kiehumispiste 1107 °C. Teollisuudessa ei käytetä puhdasta magnesiumia, vaan sitä seostetaan alumiinilla, sinkillä, mangaanilla sekä muilla alkuaineilla. Magnesiumseosten fysikaaliset ominaisuudet eroavat puhtaasta magnesiumista.

Magnesium reagoi erittäin herkästi hapen ja typen kanssa. Magnesiumlastut ja jauheet palavat nopeasti, jonka vuoksi magnesiumia käytetäänkin usein pyroteknisissä käyttökohteissa. Voimakas reaktiivisuus vaikeuttaa magnesiumseosten valua.

Raakamateriaalin tuotanto

Magnesium ei esiinny luonnossa puhtaana. Sitä löytyy yhdisteinä merivedestä ja malmeista. Tyypillisimmät yhdisteet, joista magnesiumia voidaan pelkistää, ovat:

- Dolomiitti (CaCO₃*MgCO₃), yleistä Englannissa, Saksassa, Brasiliassa, Norjassa ja Meksikossa, magnesiumpitoisuus 30 % painosta
- Magnetiitti (MgCO₃), yleistä Brasiliassa, Itävallassa, Koreassa, Kiinassa ja USA:n länsirannikolla, magnesiumpitoisuus 30 % painosta
- Serpentiini (3MgO*2SiO₂*2H₂O), asbestin tuotannossa syntyvä sivutuote, yleistä Italiassa, Venäjällä ja Kanadassa, magnesiumpitoisuus 26 % painosta
- Karnaliitti (MgCl₂*KCl*6H₂O), käytetään kaliumkarbonaatin ja magnesiumin tuotannossa, yleistä Meksikossa, USA:ssa, Saksassa, Venäjällä, Kiinassa, Iranissa and Israelissa, magnesiumpitoisuus 9 % painosta
- Bisofiitti (MgCl₂*6H₂O), kaliumkarbonaatin tuotantoprosessin sivutuote, lähteenä merivesi ja Great Salt Lake:n vesi, magnesiumpitoisuus 12 % painosta
- Meriveden suolat, Mg²⁺_(aq), magnesiumionien pitoisuus on merivedessä tyypillisesti 0,13 % ja Kuolleen Meren vedessä 4,2 %

Suurimmat primaarimagnesiumin tuottajat maailmassa ovat Kiina, Venäjä, Israel, Brasilia, Kazakstan ja USA. Primaarimagnesiumin tuotanto on kasvanut viimeisen kymmenen vuoden aikana huomattavasti. Tuotanto koko maailmassa (pois lukien USA) vuonna 2000 oli 422 000 tonnia, vuonna 2006 tuotanto oli 675 000 tonnia ja vuonna 2012 tuotanto oli kasvanut jo 802 000 tonniin (Taulukko 1). Kiina tuottaa määrästä valtaosan. Ranskassa, Kanadassa ja Norjassa on suljettu tuotantolaitoksia, mutta toisaalta niitä on avattu Etelä-Koreaan ja Malesiaan.

Taulukko 1. Primaarimagnesiumin tuotanto vuosina 2000 – 2012^{1, 2}, U.S. Geological Survey, Mineral Resources Program (MRP), <http://minerals.usgs.gov>, viitattu 31.3.2014

Maa	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi
Brasilia	5700	5500	6000	6000	6000	6000	6000	18000	15000	16000	16000	16000	16000
Kanada	80000	83000	80000	78000	54000	50000	65000	16300	2000 ³	--	--	--	--
Kiina	190000	200000	250000	340000	442000	470000	520000	625000	559000	501000	654000	661000	698000
Ranska	16500	4000	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Israel	31700	34000	26000	26000	28000	27853 ⁴	24581 ⁴	29618 ⁴	32051 ⁴	19405 ⁴	23309 ⁴	26284 ⁴	27000
Kazakstan	10380 ⁴	16000	18000	14000	18000	20000	21000	21000	21000	21000	21000	21000	21000
Norja	41400 ⁴	36000	10000	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Etelä-Korea	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2500
Malesia	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	200 ⁴	5000
Venäjä ³	45000	48000	40000	43000	45000	45000	35000	37000	37000	29000	29000	29000	29000
Serbia	1270 ⁴	1630 ⁴	1695 ⁴	1600	1600	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
Ukraina	3	3	3	3	3	2000	2200	2500	2000	2000	2000	2000	2000
Yhdysvallat	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
Yhteensä	422000	428000	432000	509000	595000	622000	675000	751000	670000	590000	747000	757000	802000

E, Ei ilmoitettu, yksittäisten yritysten tuotantolukuja ei haluta paljastaa, ei laskettu kokonaistuotannon arvoon, primaarimagnesiumin tuotantokapasiteetti Yhdysvalloissa oli 63500 tonnia vuonna 2012, tuotantolaitoksia yksi Utahissa

1, Luvut ovat arvioita ellei toisin ole ilmoitettu, pyöristetty kolmeen merkitsevään numeroon

2, Tietoja on kerätty 12.7.2013 saakka

3, Luku sisältää myös sekundaarimagnesiumin tuotannon

4, Raportoitu luku

Primaarimagnesium

Malmista ja merivedestä saatavat magnesiumyhdisteet läpikäyvät seuraavat prosessointivaiheet, ennen kun niitä voi käyttää valuprosesseissa.

Vaihe 1: Pelkistäminen luonnonvaroista.

Vaihe 2: Pelkistyneen tuotteen jalostaminen (ja valaminen harkoiksi)

Vaihe 3: Seostaminen ja valaminen harkoiksi

Vaihe 1: Pelkistäminen luonnonvaroista. Magnesium esiintyy luonnossa ionisessa muodossa. Ennen kuin magnesiumia voidaan prosessoida pitemmälle, siihen pitää siirtää elektroneja sopivan pelkistimen avulla. Yleisimpiä pelkistimiä ovat: sähkövirta, hiili, piiseokset, kalsiumkarbidit ja alumiini.

Pelkistämiseen käytetään kahta perusmenetelmää:

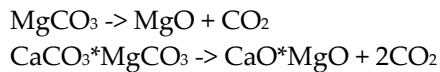
- Anhydriksen magnesiumkloridin (MgCl₂) elektrolyysi
- Magnesiumoksidin (MgO) terminen pelkistäminen FeSi tai muiden pelkistysaineiden avulla

Elektrolyysitekniikka on termiseen pelkistykseen verrattuna yleisempi muualla kuin Kiinassa. Elektrolyysiprosessin raaka-aineena käytetään merivedestä tai muusta mineraalilähteestä valmistettua anhydrista magnesiumkloridia. Mineraalit jalostetaan siten, että lopullinen muoto on joko bisofiittiä (MgCl₂*6H₂O) tai karnaliittia (MgCl₂*KCl*6H₂O). Molemmat suolat sisältävät suuren määrän vettä, joka täytyy poistaa täysin ennen kuin suola tuodaan elektrolyysikennoon. Ylimääräisen veden poistaminen on koko prosessin hankalin vaihe. Sekä bisofiitti sekä karnaliitti muodostavat magnesiumoksidia, joka konsentroituu lietteenä elektrolyysikennoihin. Hydrolyysireaktio muodostaa myös happamia kaasuja.

On olemassa erilaisia elektrolyysitekniikoita. Jokainen magnesiumin toimittaja on kehittänyt oman, enemmän tai vähemmän omaperäisen tekniikkansa. Tekniikasta riippuen käytetään joko sulaa tai kiinteää $MgCl_2$ – yhdistettä. Kennolämpötila vaihtelee 655 °C ja 720 °C välillä. Elektrolyysikennon energiankulutus yhtä magnesiumkiloa kohden vaihtelee $10,5\text{ kWh}$ - 19 kWh välillä ja kokonaisenergiankulutus 18 – 28 kWh välillä.

Termiseen pelkistämisprosessiin käytetään magnetiitti- ($MgCO_3$) tai dolomiittimalmia ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$). Ensin malmi kalsinoidaan 700 – 1000 °C lämpötilassa ja jauhetaan hienoksi pulveriksi. Kalsinointiprosessissa syntyy hiilidioksidia CO_2 .

Jäljelle jäänyt aine on kiinteää MgO (magnetiittia) ja $CaO \cdot MgO$ (dolomiittia):



Yleisimmin käytetyt kaupalliset termiset pelkistysprosessit ovat piitermisiä prosesseja. Suurimmat Kiinalaiset valmistajat soveltavat niitä tuotannossaan¹. On olemassa kolme perusmenetelmää, jotka eroavat toisistaan lämmityksen ja käytettyjen paineiden suhteen, mutta toteuttavat samankaltaisia kemiallisia reaktioita. Perusideana näissä menetelmissä on pelkistää jäljelle jäänyt happi magnesiumoksidista (MgO) ferropiin ($FeSi$) avulla. Kokonaisenergiankulutus termisissä pelkistysmenetelmissä on 45 – 80 kWh per 1 kg magnesiumia.

Vaihe 2: Pelkistetyn tuotteen jalostaminen. Elektrolyysin jälkeen magnesiumissa on erilaisia epäpuhtauksia. Tavalliset epäpuhtaudet ovat jäänteitä elektrolyytistä, magnesiumoksidia ja magnesiumnitraatteja. Suurimmassa osassa magnesiumin elektrolyysilaitoksia on jatkuvat pelkistysuunilaitteistot (CRF). Laitteistossa käytetään sakkautusmenetelmää ja sen apuna magnesiumia painavampia juoksuotteita. Laitteistossa on kammiorakenne, jonka läpi raakamagnesium hitaasti liikkuu.

Terminen pelkistysmenetelmä jättää raakamagnesiumiin enemmän epäpuhtauksia kuin elektrolyysimenetelmät. Epäpuhtauksia ovat magnesiumoksidi, magnesiumnitraatit, natrium ja kalium. Epäpuhtaudet poistetaan $MgCl_2$ juoksuotteilla.

Vaihe 3: Seostaminen ja valaminen harkoiksi. Puhdas magnesium ei sovellu teknisiin sovelluksiin. Sitä on vaikea prosessoida eivätkä sen mekaaniset tai fysikaaliset ominaisuudet ole riittävän hyviä. Tämän vuoksi magnesium seostetaan. Yleensä seostuksen suorittaa sama valmistaja, joka pelkistää ja jalostaa metallin, mutta on myös mahdollista, että tehtävät on jaettu useamman yrityksen kesken. Seostus tarkoittaa käytännössä erilaisten alkuaineiden lisäämistä puhtaaseen magnesiumiin parempien mekaanisten- ja fysikaalisten ominaisuuksien saavuttamiseksi. Magnesiumseoksen ominaisuuksien ja hinnan välillä on tarpeen tehdä kompromisseja. Magnesiumia seostetaan yleisillä ja edullisilla alkuaineilla, kuten alumiinilla ja sinkillä mutta myös kalliilla ja harvinaisilla alkuaineilla, kuten yttriumilla ja toriumilla.

Primaarimagnesiumin pääasialliset käyttökohteet ovat painevalu, alumiinin seostaminen, valuraudan ja teräksen rikinpoisto sekä muu metallurgia, esimerkiksi titaanin valmistus. Seuraavaan taulukkoon (Taulukko 2) on koottu primaarimagnesiumin käyttötilastot Yhdysvalloista vuosilta 2000 – 2012 . Käyttömäärissä on vuosittaista vaihtelua, josta osa selittyy talouden suhdannevaihteluista ja osa sekundaarimagnesiumin käytön yleistymisellä. Taulukoidut arvot ilmentävät käyttökohteiden keskinäisten suhteiden osalta yleismaailmallista tilannetta suhteellisen hyvin.

¹ *Magnesium From China and Russia, United States International Trade Commission Publication 4214, Washington, USA 2011*

Taulukko 2. Primaarimagnesiumin käyttökohteet vuosina 2000 – 2012¹, U.S. Geological Survey, Mineral Resources Program (MRP), <http://minerals.usgs.gov>, viitattu 31.3.2014

Käyttökohde	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi	t/vuosi
Kappaletavara													
Painevalu	23500	42900	45600	49100	48100	33500	25600	23100	16200	19100	19600	22500	10100
Kokillivalu	5430	1280	270	71	138	112	50	29	19	107	163	193	186
Hiekkavalu	527	532	492	394	391	412	357	598	428	410	424	498	475
Muokatut tuotteet (levyt, takeet, jne.)	2120	3280	4350	3190	2240	2890	2410	2820	2480	1090	2120	3720	1920
Yhteensä	31600	48000	50700	52800	50900	36900	28400	26500	19100	20700	22300	26900	12700
Metallurgia													
Alumiinin seostaminen	55400	35000	34900	33800	33900	30300	33700	32000	35000	23000	23800	25400	23500
Raudan ja teräksen rikinpoisto	12200	8150	8510	8130	8360	7410	7570	9290	7070	3970	5960	6430	8120
Valuraudan palloutus						240	323	142	61	72	412	457	472
Pelkistäminen ³	1520	1040	867	930	934	812	869	1280	1320	1120	882	18800	24100
Yhteensä	69100	44200	44300	42900	43200	38800	42500	42700	43500	28200	31100	51100	56200
Katodinen suojaus (anodit)	98	104	3240	3720	3520	3020	3000	916	824	686	709	876	921
Muut (kemikaalit, muut pelkistimet, jne.) ²	3570	3400	3380	3340	3580	3300	3690	2010	1080	1350	1630	1720	2090
Kaikki yhteensä	104000	95700	102000	103000	101000	82000	77600	72200	64500	50900	55700	80600	71900

1, Luvut on pyöristetty kolmeen merkitsevään numeroon

2, Vuosina 2000 - 2004 lukuun on tilastoitu myös palloutusaineet

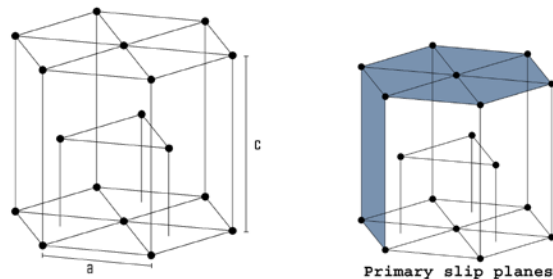
3, Titaanin, zirkonin, hafniumin, uraanin ja berylliumin pelkistäminen

Sekundaarimagnesium

Sekundaarimagnesium valmistetaan kierrätyslaitoksissa magnesiumpitoisesta romusta. Tätä on kuluttajilta kerätty magnesium- ja alumiinromu sekä tuotantolaitosten jätemateriaali, esimerkiksi magnesiumvalimoiden valukkeet sekä alumiini- ja magnesiumlevyjä jalostavien tuotantolaitosten levyleike. Sekundaarimagnesium on hyvin kierrätettävää ja sen käyttökohteet vastaavat primaarimagnesiumin käyttökohteita. Kierrätetty magnesium käytetään alumiinin seostamiseen, valetaan magnesiumharkoiksi, seostetaan ja valetaan magnesiumseosharkoiksi, seostetaan ja hyödynnetään suoraan tuotantoprosessissa (esimerkiksi jalostetaan painevaluiksi) tai jalostetaan metallurgiassa käytettävään muotoon (esimerkiksi jauhemaiseksi rikinpoistoaineeksi rautoja ja terästä varten).

Magnesiumseokset

Magnesiumin kiderakenne on heksagonalinen tiivispakkaus ($a = 0.32092$ nm ja $c = 0.52105$ nm). Hilaparametrit a ja c kasvavat lämpötilan noustessa.



Kuva 1. Magnesiumin kiderakenne ja pääliikutasot. Lämpötilasta ja seosaineista riippuen myös muita liikutasoja voi muodostua.

Magnesiumin tiheys 20 °C lämpötilassa on 1,738 g/cm³. Sulamispisteessä tiheys vähenee 1,65 g/cm³ ja nestemäisessä tilassa tiheys on noin 1,58 g/cm³. Sulamispisteessä tapahtuu 4,2 % tilavuuden kutistuminen. Kun magnesium jäähtyy sulamispisteestä huoneenlämpöön, tapahtuu vielä 5 % lisää kutistumista.

Muita magnesiumin ominaisuuksia:

- Sulamispiste: 651 °C
- Kiehumispiste: 1107 °C
- Lineaarinen lämpölaajenemiskerroin 20 - 100 °C: 26,1 µm °C
- Lineaarinen lämpölaajenemiskerroin 20 - 300 °C: 28,0 µm °C
- Ominaislämpökapasiteetti C_p 20 °C lämpötilassa: 1,025 kJ/kg K
- Ominaislämpökapasiteetti jähmeässä tilassa (298 - 923 K): $26,19 - 1,01 \times 10^{-3} T - 1,60 \times 10^5 / T^2 + 8,41 \times 10^{-6} T^2$ J/mol K
- Ominaislämpökapasiteetti sulassa tilassa (923 - 1600 K): $212,74 - 205,66 \times 10^{-3} T - 350,15 \times 10^5 / T^2 + 61,56 \times 10^6$ J/mol K
- Vetomurtolujuus hiekkavaletussa 13 mm halk. koesauvassa: 90 MPa
- 0,2 % myötölujuus hiekkavaletussa 13 mm halk. koesauvassa: 21 MPa
- Venymä 50 mm matkalla hiekkavaletussa 13 mm halk. koesauvassa: 2...6 %
- HB hiekkavaletussa 13 mm halkaisijaisessa koesauvassa: 30 (500 kg, 10 mm)
- Poissonin luku ν : 0,35
- Dynaaminen kimmomoduuli E 20 °C lämpötilassa: 99,98 % puhtaus, 44 GPa, 99,80 % 45 GPa
- Staattinen kimmomoduuli E 20 °C lämpötilassa: 99,98 % puhtaus 40 GPa, 99,80 % 43 GPa

Heksagonaalisen kiderakenteen johdosta puhdas magnesium on liian haurasta teknisiin sovelluksiin. Hyvät elastiset ominaisuudet vaativat vähintään viittä itsenäistä basaalitason liukujärjestelmää, puhtaassa magnesiumissa niitä on vähemmän. Mekaanisia ominaisuuksia parannetaan aktivoimalla ei-basaalisia liukujärjestelmiä seostuksen avulla.

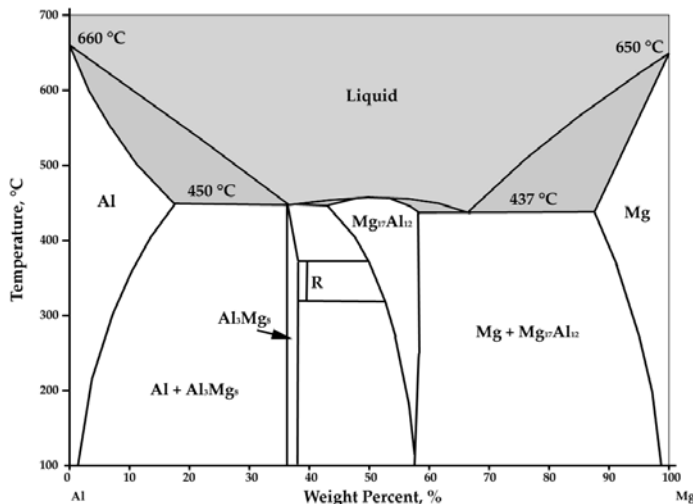
Magnesiumin lujittamisen perusmekanismit ovat:

- Erkaumalujittaminen
- Dislokaatio- ja dispersiolujittaminen
- Lujittaminen raekokoa hienontamalla.

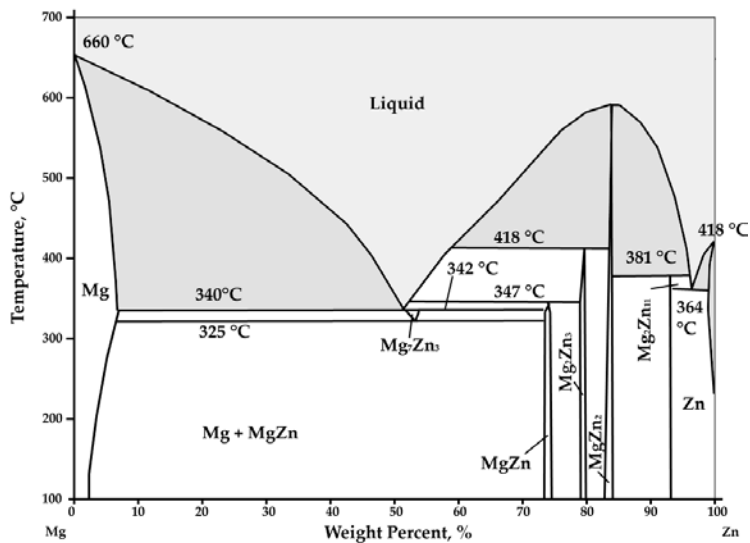
Erkaumalujittuminen tapahtuu niiden alkuaineiden välityksellä, jotka liukenevat jossain määrin magnesiummatriisiin, mutta joiden liukeneminen vähenee lämpötilan laskiessa. Ei-liukeneva osa seostettavasta alkuaineesta muodostaa yhdisteitä muiden alkuaineiden tai magnesiumin kanssa sekä kerääntyy erilliseksi faaseiksi tai mikroskooppisiksi partikkeleiksi kiinteän materiaalin raerajoille.

Seostettavat alkuaineet muodostavat monimutkaisia binaarisia, ternaarisia ja myös tuntemattomia järjestelmiä magnesiumin kanssa. Seuraavissa kuvissa (Kuva 2, Kuva 3 ja Kuva 4) on tasapainopiirroksia alumiini-magnesium-, magnesium-sinkki- ja magnesium-neodyymijärjestelmistä. Magnesiumrikkaassa päässä alumiini-magnesiumin tasapainopiirrosta on kaksi faasia: puhdas magnesium sekä $Mg_{17}Al_{12} + Mg$ -faasi. Alumiinin liukoisuus laskee nopeasti siten, että se on enää noin 1 % huoneenlämpötilassa. Tällöin alumiini erkautuu $Mg_{17}Al_{12}$ -yhdisteeksi. Magnesium-sinkki-järjestelmä on paljon monimutkaisempi. Riippuen sinkin määrästä ja lämpötilasta, syntyy $MgZn$, Mg_2Zn_3 , $MgZn_2$ of Mg_2Zn_{11} -yhdisteitä. Neodyymi-magnesium tasapainopiirros esitetään esimerkkinä magnesium-RE järjestelmästä. Neodyymi muodostaa metalliyhdisteet $Mg_{41}Nd_5$ ja Mg_3Nd .

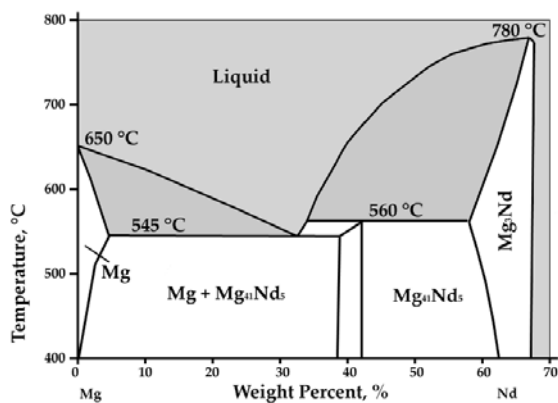
Alkuaineiden liukoisuus voi muuttua toisten alkuaineiden läsnä ollessa. Esimerkkinä ilmiöstä on seos, jossa on 2 % Al, 1 % Si, joitain RE elementtejä sekä mangaania. Mangaanin ja RE liukoisuus laskee noin 0,1 % tasolle, kun binäärisessä järjestelmässä näiden aineiden liukoisuus on muutaman prosentin luokkaa.



Kuva 2. Al-Mg tasapainopiirros. (Piirroksen lähteenä: ASM Handbook, Volume 3, Alloy Phase Diagrams, ASM International 2003)



Kuva 3. Mg-Zn tasapainopiirros. (Piirroksen lähteenä on käytetty: Friedrich, Horst E.; Mordike, Barry L.: Magnesium Technology - Metallurgy, Design Data, Applications, Springer 2006)



Kuva 4. Mg-Nd tasapainopiirros. (Piirros perustuu: Friedrich, Horst E.; Mordike, Barry L.: Magnesium Technology - Metallurgy, Design Data, Applications, Springer 2006)

Metalliyhdisteet ovat hyvä erkaumien, mutta myös dislokaatioiden lähde. Esimerkiksi pii muodostaa korkeassa lämpötilassa sulavan Mg₂Si seoksen, joka erkautuu raerajoille. Dislokaatiot ja dispergoituneet seokset lujittavat metalliseosta ja parantavat sen ominaisuuksia välillä 100 - 150 °C. Muilla yhdisteillä on samankaltaisia vaikutuksia. Kokeita on tehty esimerkiksi RE, Ca ja Sr -seostuksilla.

Painevalumenetelmät tuottavat hienon raekoon ilman erillisiä raekokoon vaikuttavia aineita. Muis- sa menetelmissä, kuten hiekka- ja kokillivalussa, käytetään zirkoniumia raekoon hienontamiseen niillä seoksilla, jotka eivät sisällä alumiinia. Perinteinen menetelmä on ollut ylikuumentaa valettava seos noin 850 °C lämpötilaan ennen valamista. Syy, miksi ylikuumentaminen vaikuttaa raekokoa hienontavasti, on osin tuntematon.

Eri ominaisuuksien suhteen on tehtävä kompromisseja: Eräät seostettavat aineet parantavat seoksen lujuutta ja kimmoisuutta, mutta huonontavat valuominaisuuksia. Toiset seosaineyhdistelmät tuottavat hyvän lujuuden ja valuominaisuudet, mutta huonontavat virumisenkestoa. Seosaineyhdistelmä, joka tuottaisi kaikki halutut ominaisuudet, on liian kallis verrattuna teräkseen tai muihin yleisiin rakennemateriaaleihin. Magnesiumin suurimmat heikkoudet ovat huono virumisen- ja korroosionkesto.

Yleisimmät seosaineet standardoiduissa magnesiumseoksissa ovat:

- Alumiini: Yleisin seostusaine, lisää lujuutta ja kovuutta huoneenlämmössä, optimaalinen lujuus ja sitkeys noin 6 paino- % pitoisuudella, suurentaa jähmettymisaluetta ja parantaa valuominaisuuksia, Yli 6 paino- % pitoisuus tekee seoksista lämpökäsiteltäviä.
- Sinkki: Käytetään yleisesti alumiinin kanssa, lisää lujuutta huoneenlämmössä, käytetään zirkonin, harvinaisten maametallien (RE) tai toriumin kanssa tuottamaan erkaumakarkenevuutta, parantaa korroosionkestoa kumoamalla nikkeli- ja rautaepäpuhtauksien haitalliset ominaisuudet.
- Mangaani: Lisää myötölujuutta ja parantaa Mg-Al ja Mg-Al-Zn seosten meriveden kesto, mangaanin läsnä ollessa rauta muodostaa melko harmittomia metalliyhdisteitä.
- Pii: Käytetään muutamissa seoksissa juoksevuuden ja myös virumisenkeston parantamiseksi, huonontaa korroosionkestoa raudan läsnä ollessa.
- Kupari: Huonontaa korroosionkestoa kun 0,05 paino- % suuremmilla pitoisuuksilla, mutta samanaikaisesti parantaa virumisenkestoa.
- Beryllium: Parantaa prosessointiominaisuuksia.

Magnesiumseokset sisältävät aineita, joita pidetään epäpuhtauksina. Nämä aineet ovat jääneet materiaaliin pelkistys- ja puhdistusvaiheista ja niillä on haitallisia vaikutuksia seoksen ominaisuuksiin. Yleisimmät epäpuhtaudet ovat kupari, rauta ja nikkeli. Nämä kaikki vähentävät korroosionkestoa. Magnesium on hyvin alhaalla elektrokemiallisessa sarjassa. Erilliset kupari-, rauta- ja nikkelipartikkelit, kuten myös eräät metalliyhdisteet ydintävät sähkökemiallista korroosiota. Koneistetut pinnat ovat erityisen arkoja korroosiolle kosteassa ympäristössä.

Magnesiumseokset voidaan luokitella pääseosaineen sekä zirkonin mukaan seuraavasti:

Zirkonittomat seokset

- Magnesium-mangaaniseokset
- Magnesium-alumiiniseokset
- Magnesium-alumiini-mangaaniseokset
- Magnesium-alumiini-piiseokset
- Magnesium-alumiini-sinkkiseokset
- Magnesium-alumiini-sinkki-mangaaniseokset

Seokset, joissa on zirkonia

- Magnesium-zirkoniseokset
- Magnesium-sinkki-zirkoniseokset
- Magnesium-RE-zirkoniseokset
- Magnesium-hopea-RE-zirkoniseokset
- Magnesium-yttrium-RE-zirkoniseokset
- Magnesium-thorium-zirkoniseokset
- Magnesium-thorium-sinkki-zirkoniseokset
- Magnesium-hopea-thorium-RE-zirkoniseokset, jne.

Zirkoni hienontaa magnesiumseosten raekokoa. Ensimmäiset kaupalliset seokset tuotettiin ilman zirkonia käyttäen alumiinia, sinkkiä ja mangaania seosaineina. Näillä ensimmäisillä seoksilla on tapana tuottaa ennalta arvaamattomia, suuria raekokoja. Suuri raekoko heikentää materiaalin mekaanisia ominaisuuksia. 1930-luvun lopulla Saksassa keksittiin zirkonin voimakkaasti raekokoa hienontava vaikutus. Tällöin huomattiin myös, että zirkoni muodostaa yhdisteitä alumiinin ja mangaanin kanssa. Zirkonia on hyödyntänyt lisätä seoksiin, joissa on näitä metalleja. Kehittelytyö johti uuteen zirkonia sisältävien magnesiumseosten ryhmään, mutta vanhemmat seokset jäivät vielä käyttöön.

Yleisimmät käytössä olevat magnesiumin painevaluseokset ovat vanhempia zirkonittomia seoksia. Niiden tärkeimmät seosaineet ovat alumiini, pii, sinkki ja mangaani. Kuten aikaisemmin todettiin, painevalu tuottaa hienon raerakenteen ilman erityisiä raekokoon vaikuttavia aineita. Tästä syystä on mahdollista käyttää zirkonittomia seoksia, joissa on painevalun kannalta hyvät valuominaisuudet.

Painevalumenetelmässä käytettäviä magnesiumiseoksia ovat:

- magnesium-alumiini-pii -seokset
- magnesium-alumiini-mangaani -seokset
- magnesium-alumiini-sinkki -seokset

Painevalu asettaa seoksen valettavuudelle erityisiä vaatimuksia. Tästä syystä kaikissa painevaluun käytettävissä seoksissa on yhtenä pääseosaineena alumiini.

Magnesiumin painevaluseoksille ja magnesiumipainevaluille on useita kansallisia ja kansainvälisiä standardeja. Tärkeimmät standardit ja niissä olevat seokset ovat:

- EN 1753 Magnesium and magnesium alloys. Magnesium alloy ingots and castings. Seokset: MgAl2Mn, MgAl2Si, MgAl4Si, MgAl5Mn, MgAl6Mn, MgAl7Mn, MgAl8Zn1 ja MgAl9Zn1
- ASTM B94-05 Standard Specification for Magnesium-Alloy Die Castings. Seokset: AM50A, AM60A, AM60B, AS41A, AS41B, AZ91A, AZ91B ja AZ91D
- ISO 16220:2005 Magnesium and magnesium alloys -- Magnesium alloy ingots and castings.

Standardeilla on kaksi tarkoitusta: ne listaavat seosaineiden pitoisuusrajat ja antavat viitearvot valujen mekaanisille ominaisuuksille. Mekaanisten ominaisuuksien arvot on annettu painevalujen tapauksessa vain ohjeellisina. Muut valustandardit antavat määräyksiä sekä mekaanisille ominaisuuksille² että aineiden konsentraatiolle, mutta painevalustandardit määräävät yleensä vain konsentraation. Aineiden konsentraatorajat määrittelevät milloin tietty seos on AM50A tai AZ91B ja milloin valua voidaan pitää AM50A tai AZ91B painevaluna.

Kappaleen seinämänpaksuus vaikuttaa kaikissa valumenetelmissä mekaanisiin ominaisuuksiin. Mitä paksumpi seinämä, sen huonommat ovat mekaaniset ominaisuudet. Eräät valustandardit, erityisesti valuraudoille laaditut standardit, luettelevat mekaanisten ominaisuuksien arvot seinämänpaksuuden mukaan, mutta painevalustandardit ja painevalualan kirjallisuus ei mainitse tätä seikkaa tavallisesti lainkaan. Painevalumenetelmässä prosessiparametreilla ja valukappaleen muotoilulla on suurempi vaikutus mekaanisiin ominaisuuksiin, kuin missään muussa valumenetelmässä. Tästä syystä mekaaniset ominaisuudet annetaan standardeissa vain ohjeellisina. Jos tuote on uusi tai valukoneelle on otettu joitakin uusia parametreja, on erityisen suositeltavaa tehdä koevaluja, jos kappaleen mekaaniset ominaisuudet kriittisiä.

Seuraavan sivun taulukossa (Taulukko 2) esitetään lista EN 1753 ja ASTM B94 standardiseoksista, seosten mekaanisten ominaisuuksien viitearvot, toimittajat EU-alueella ja lähialueilla sekä joitakin näiden toimittajien ei-standardisoiduista magnesiumiseoksista.

Hiekka- ja kokillivalumenetelmät tuottavat yleensä huonommat mekaaniset ominaisuudet painevalumenetelmään verrattuna. Vertailu eri menetelmien välillä on kuitenkin melko hankalaa, koska kappale suunnitellaan eri menetelmiin eri tavoin ja tietyn tyyppisten kappaleiden kohdalla painevalulle ei ole olemassa hyviä vaihtoehtoisia menetelmiä. Esimerkki tällaisista kappaleista ovat pienet tietokoneisiin tai matkapuhelimiin käytettävät komponentit. Ainoa todellinen valinta on valinta eri metalliseostenseosten välillä. Vertailuja eri metalliseosryhmien välillä esitetään taulukossa 4.

² Mekaanisten ominaisuuksien viitearvot ovat testitangoille, ei itse painevalukappaleille.

Suuret painevalukomponenttien valmistajat ja magnesiumvaluseosten tuottajat ovat kehittäneet joitain uusia seoksia painevalumenetelmälle. Virumisenkeston lisääminen on ollut yksi keskeisimmistä kehittäelykohteista. Taulukossa 3 on lista seoksista, kehittäjistä ja seosten koostumuksista. Taulukossa on muutamia muita kuin standardoiduissa seoksissa esiintyviä seosaineita. Nämä seosaineet ovat:

- Kalsium: lisää virumisenkestoa, toimii pelkistimenä
- Litium: pienentää tiheyttä, maksimiliukoisuus 5,5 paino-%, vähentää lujuutta mutta lisää sitkeyttä ja jossain määrin myös elastisia ominaisuuksia
- Harvinaiset maametallit (RE): käytetään erilaisten harvinaisten maametallien seoksina (cerium, lantanium, neodyymi, yms.), parantamaan mekaanisia ominaisuuksia korkeissa lämpötiloissa ja virumisenkestoa
- Yttrium: parantaa lujuutta korkeissa lämpötiloissa ja virumisenkestoa, käytetään harvinaisten maametallien kanssa
- Hopea: käytetään RE- tai toriumseoksissa parantamaan vanhenemisominaisuuksia

Taulukko 3. EN 1753 ja ASTM B94 standardiseokset. Tärkeimmät ominaisuudet. Kaikissa seoksissa: jäljelle jäävä osuus on magnesiumia.

Seos	Al, %	Mn, %	Zn, %	Si, %	Cu, %	Ni, %	Be, %	Epäpuhtaudet, %	Sulamisväli °C	Murtolujuus R _m N/mm ²	Maks. lämpötila virumise- lle	Venymä %
EN-MgAl2Mn	1,7-2,5	> 0,35	< 0,20	< 0,05	< 0,008	< 0,001		Fe < 0,004; muille metalleille < 0,01		150–220	100 °C	8-18
EN-MgAl2Si	1,9-2,5	> 0,20	< 0,20	0,7-1,2	< 0,008	< 0,001		Fe < 0,004; muille metalleille < 0,01		170–230	150 °C	4-14
EN-MgAl4Si (Kuten AS41A)	3,7-4,8	> 0,20	< 0,20	0,7-1,2	< 0,008	< 0,001		Fe < 0,004; muille metalleille < 0,01	Kuten AS41A	200–250	150 °C	3-12
EN-MgAl5Mn (Kuten AM50A)	4,5-5,3	> 0,27	< 0,20	< 0,05	< 0,008	< 0,001		Fe < 0,004; muille metalleille < 0,01	Kuten AM50A	180–230	100 °C	5-15
EN-MgAl6Mn (Kuten AM60B)	5,6-6,4	> 0,23	< 0,20	< 0,05	< 0,008	0,001		Fe < 0,004; muille metalleille < 0,01	Kuten AM60B	190–250	100 °C	4-14
EN-MgAl7Mn										200–260	100 °C	3-10
EN-MgAl8Zn1	7,2-8,5	> 0,17	0,45-0,9	< 0,05	< 0,025	< 0,001		Fe < 0,004; muille metalleille < 0,01		200–250	100 °C	1-7
EN-MgAl9Zn1(A) (Kuten AZ91D)	8,5-9,5	> 0,17	0,45-0,9	< 0,05	< 0,025	< 0,001		Fe < 0,004; muille metalleille < 0,01	Kuten AZ91D	200–260	100 °C	1-6
ASTM AM50A (Kuten MgAl5Mn)	4,5–5,3	0,28–0,50	< 0,20	< 0,08	< 0,008	< 0,001	< 0,001	Fe < 0,004; muille metalleille < 0,01	551–618	200	100 °C	10
ASTM AM60A	5,6–6,4	0,15–0,50	< 0,20	< 0,20	< 0,25	< 0,01	< 0,01	Yhteensä < 0,30	540–615	220	100 °C	8
ASTM AM60B (Kuten MgAl6Mn)	5,6–6,4	0,26–0,50	< 0,20	< 0,08	< 0,008	< 0,001	< 0,001	Fe < 0,004; muille metalleille < 0,01	540-615	220	100 °C	8
ASTM AS41A (Kuten MgAl4Si)	3,7-4,8	0,22-0,48	< 0,10	0,60-1,4	< 0,04	< 0,01	< 0,01	Yhteensä < 0,30	565-620	210	150 °C	6
ASTM AS41B	3,7-4,8	0,35-0,6	< 0,10	0,60-1,4	< 0,015	< 0,001	< 0,001	Fe < 0,0035; muille metalleille < 0,01	565-620	210	150 °C	6
ASTM AZ91A	8,5-9,5	0,15-0,40	0,45-0,9	< 0,20	< 0,08	< 0,01	< 0,01	Yhteensä < 0,30	470-595	230	100 °C	3
ASTM AZ91B	8,5-9,5	0,15-0,40	0,45-0,9	< 0,20	< 0,25	< 0,01	< 0,01	Yhteensä < 0,30	470–595	230	100 °C	3
ASTM AZ91D (Kuten MgAl9Zn1)	8,5-9,5	0,17-0,40	0,45-0,9	< 0,08	< 0,025	< 0,001	< 0,001	Fe < 0,004; muille metalleille < 0,01	470-595	230	100 °C	3

Taulukko 4. Joitain ei-standardoituja, patentoituja magnesiumseoksia.

Yritys	Patentin myöntämisvuosi	Al, %	Mn, %	Zn, %	Si, %	Sr, %	Be, %	RE, %	Ca, %	Muut, %	Kuvaus
Aisin Seiki, Japan	2004	4 - 9			0,8 - 2			0,01 – 1,5	0,1 – 1,3		Virumisenkestävä magnesiumseos, jolla on korkea lujuus ja kovuus. Voidaan valaa metallimuotissa.
Avisma Titanium-Magnesium Works, Russia	2003	8,5 - 9,5	0,1- 0,40	0,45 - 0,90	0,21 - 0,50				0,05- 0,10		
Avisma Titanium-Magnesium Works, Russia	2003	2,0 - 3,0	0,51- 1,0	7,0- 11,0					0,2-1,7		
Beijing General Institute of non Fe, China	2006	2 - 10			2 - 10					Y, Sr, Ca, C, Be ja muita RE aineita, 0 – 8 % Y, 0 – 5 % Sr, 0 – 5 % Ca, 0 – 2 % C ja 0 – 0,01 % Be. Lisäaine RE aineet ovat Ce, Nd, Pr, La, Gd ja Dy tai niiden yhdisteet, yhteensä harvinaisia maa-alkuaineita 0 – 6 %	Magnesiumseos, jolla on korkea sitkeys ja lujuus.
Mitsubishi aluminum, Japan	2005	1,5 - 6	0,1 - 1	0,2 – 1 (optio)	0,1 – 1 (optio)	0,21 – 1	1 - 100 ppm (optio)	0,1 – 3 (optio)	0,3 – 3	0,1 – 1 % Ge; Fe, Ni, Co ja Cu < 50 ppm	Kuumankestävä magnesiumseos erittäin hyvällä virumisenkestolla ja mekaanisilla ominaisuuksilla, parannetut valamisominaisuudet ja virumislujuus.
Mitsubishi aluminum, Japan	2005	1,5 - 6	0,1 - 1	0,2 – 1 (optio)	0,1 – 1 (optio)	0,21 – 1	1 - 100 ppm (optio)	0,1 – 3 (optio)		0,1 – 1 % Ge %; Vähintään yhtä näistä: 0,1 – 1 % Pb, 0,1 – 1 % Sn ja 0,1 - 1 % Ag. Ge; Fe, Ni, Co ja Cu < 50 ppm.	Kuumankestävä magnesiumseos, jolla loistavat mekaaniset ja virumisominaisuudet., parannetut valamisominaisuudet ja virumislujuus.
Mitsubishi aluminum, Japan	2005	1,5 - 6	0,1 - 1			0,21 – 1			0,3 – 3	0,1 – 3 % La, 0,1 – 3 % Ce ja 0,1 - 3 % Nd. Fe, Ni, Co ja Cu < 50 ppm.	Kuumankestävä magnesiumseos, jolla loistavat mekaaniset ja virumisominaisuudet, parannetut valamisominaisuudet ja virumislujuus.
Mitsubishi aluminum, Japan	2003	1,5 – 6	0,1 – 1	0,2 – 1	0,001 – 1	0,01 – 1		0,1 - 3	0,3 – 2		Painevaluseos, jolla on loistava kuumuudenkesto ja valuominaisuudet. Seoksella on ylivoimaiset virumisominaisuudet.

Yritys	Patentin myöntämisvuosi	Al, %	Mn, %	Zn, %	Si, %	Sr, %	Be, %	RE, %	Ca, %	Muut, %	Kuvaus
Ryobi Ltd.	2006		0,05 – 0,2						0,15 – 0,3	Vähintään yhtä näistä: $\geq 0,01$ % Sr, $\geq 0,05$ % Sn, $\geq 0,01$ % Ag ja $\geq 0,05$ % Al. Vähintään 99,5 % Mg epäpuhtauksien kera.	Magnesiumseos painevalumenetelmään. Magnesiummateriaali, jonka puhtaus on 99,5 %, mutta säilyttää silti korroosionkeston- ja vaimennusominaisuudet. On tulen etenemistä hidastava, voidaan painevalaa.
Takata Corp., Japan	2006									Ensimmäiseksi: Vähintään yhtä näistä aineista: 0,1 – 2,0 % Si, 0,1 – 1,2 % mischmetallia sekä RE ja 0,2 – 0,8 % Zr. Toiseksi: vähintään yhtä näistä aineista: 0,1 – 1,5 % antimoni, 0,2 – 3,5 % Ca ja 0,1 – 2,5 % Sr. Lisättyä AZ91 pohjaseokseen.	AZ91-pohjainen magnesiumipainevaluseos parannetulla korkean lämpötilan virumiskestolla ilman lujuuden heikkenemistä huoneenlämmössä.
Takata Corp., Japan	2005									Ensimmäiseksi: vähintään yhtä näistä aineista: 0,1 – 2,0 % Si, 0,1 – 1,2 % RE ja 0,2 – 0,8 % Zr. Toiseksi: Vähintään yhtä näistä aineista: 0,1 – 1,5 % antimoni, 0,2 – 3,5 % Ca and 0,1 – 1,5 % Sr. Lisättyä AZ91 pohjaseokseen.	AZ91 -pohjainen magnesiumin painevaluseos parannetulla korkean lämpötilan virumiskestolla ilman lujuuden heikkenemistä huoneenlämmössä.
Takata Corp., Japan	2005					0,1 – 1,5			1,0 – 3,5	Lisätty AZ91 pohjaseokseen.	AZ91 -pohjainen magnesiumipainevaluseos parannetulla korkean lämpötilan virumiskestolla ilman lujuuden heikkenemistä huoneenlämmössä.
Valentinovich Tetyukhin Vladis, Vladimirovich Agalakov Vadim, Sergeevna Paderina Natalya, Venäjä	2005	2,6 – 3,6	0,24 – 0,34	0,11 – 0,25	0,8 – 1,1				0,05 – 0,10		Magnesiumipohjainen seos paremmilla korkean lämpötilan virumisominaisuuksilla verrattuna tavallisiin standardoituihin seoksiin.

Taulukko 5. Eri seosryhmien ja valutekniikoiden vertailua. PV= painevalu.

Seos	Valumenetelmä	Vetolujuus R _m N/mm ²	Venymä %	Sula- alue °C	Max lämpötila hyväksyttävälle virumalle °C
AZ91D	PV	230	3	470-595	100
AS41B	PV	210	6	565-620	150
A360.0	PV	300	2,5	557-596	100-150
AZ91C	hiekk- ja kokilli- valu, valutilassa	160			
A356	hiekk- ja kokilli- valu, valutilassa	130	2	557-613	150-200 (tempe- roitu)

Standardoitujen seosten erityisongelmat: viruminen ja korrosio

Standardoidut magnesiumipainevaluseokset (paitsi Mg-Al-Si-seokset) eivät ole kovin kestäviä virumista vastaan yli 100 °C lämpötiloissa. Kaikissa magnesiumipainevaluseoksissa on vähintään yhtenä seosaineena alumiinia. Magnesium-alumiini -järjestelmä muodostaa metalliyhdistefaasin Mg₁₇Al₁₂ (Katso tasapainopiirros kuvasta, Kuva 2), joka päättyy huoneenlämpötilassa karkeiksi partikkeleiksi raerajoille tai erkautuneiksi levyiksi tai jatkuvaksi lamellaariseksi rakenteeksi. Erkautuneet faasit lisäävät seoksen lujuutta ja kovuutta huoneenlämpötilassa, mutta yhdessä raerajoilla olevien partikkeleiden kanssa heikentävät virumisenkestoa erilaisilla mekanismeilla.

Magnesiumseoksilla on vain kaksi liukutasoa huoneenlämpötilassa, mutta lämpötilan noustessa useammat liukutasot aktivoituvat. 200–250 °C lämpötila-alueella aktivoituvat pyramidaalinen ja prismaattinen liukutaso. Useiden liukutasojen aktivoituminen heikentää virumisenkestoa.

Piiseostus parantaa virumisenkestoa jonkin verran. Pii muodostaa Mg₂Si faasin, jolla on korkeampi sulamispiste kuin Mg₁₇Al₁₂ -faasilla Mg₂Si seos lisää dislokaatioiden määrää matriisissa. Magnesium-alumiini-piiseokset vastustavat hieman paremmin virumista aiheuttavia mekanismeja kuin pelkkä magnesium-alumiiniseos. Virumisen kesto on parempi alueella 130 – 150 °C. Yleisimmät standardoidut piitä sisältävät seokset ovat MgAl₂Si, MgAl₄Si, AS41A ja AS41B.

Magnesium-alumiini-RE, magnesium-alumiini-kalsium ja magnesium-alumiini-strontium -seokset ovat osoittaneet lupaavia tuloksia virumisenkestolle korkeammassa, jopa yli 150 °C lämpötiloissa. Näitä seoksia ei ole vielä yleisesti saatavilla toimittajilta.

Toinen haaste liittyy magnesiumseosten korroosionkestoon. Magnesiumin peruspotentiaali sähkökemiallisessa sarjassa on -2,37 V. Sen asema sarjassa on alhaalla. Sekä puhdas magnesium että sen seokset ovat molemmat hyvin reaktiivisia (Taulukko 5). Jos valukappale on tarkoitettu käytettäväksi korrodoivassa ympäristössä, täytyy ottaa huomioon joukko erityisiä suunnittelunäkökohtia ja käyttää mahdollisimman puhtaita seoksia. Eri seoksilla on erilaiset pitoisuusrajat epäpuhtauksille. Puhtaammat seokset ovat kalliimpia mutta turvallisempia vaihtoehtoja.

Taulukko 6. Sähkökemiallisen sarjan peruspotentiaalit

Elektrodi	Potentiaali, V
Li, Li ⁺	-3,02
K, K ⁺	-2,92
Na, Na ⁺	-2,71
Mg, Mg ²⁺	-2,37
Al, Al ³⁺	-1,71
Zn, Zn ²⁺	-0,76
Fe, Fe ²⁺	-0,44
Cd, Cd ²⁺	-0,40
Ni, Ni ²⁺	-0,24
Sn, Sn ²⁺	-0,14
Cu, Cu ²⁺	0,34
Ag, Ag ⁺	0,80

Eräät aineet ja metalliyhdisteet lisäävät ja toiset vähentävät korroosionopeutta. Seosaineet ja metalliyhdisteet muodostavat mikrokokoisia galvaanisia koppeja magnesiumin matriisiin. Jotkut näistä kopeista ovat hyvin aktiivisia ja aiheuttavat pistekorrosiota, jotkut ehkäisevät korrosiota. Rauta-, kupari-, koboltti- ja nikkeliepäpuhtaudet huonontavat hyvin nopeasti magnesiumseosten korroosionkestoa. Eräät seosaineet, joita käytetään mekaanisten ominaisuuksien parantamiseksi, vähentävät sivuvaikutuksena hieman korroosionkestoa. Näitä aineita ovat hopea, kalsium ja sinkki, jos niitä seostetaan enemmän kuin 2 %.

Sietorajat yleisimmille seostusaineille ovat:

- Rauta: 0,017 paino- %
- Kupari: 0,1 paino- %
- Nikkeli: 0,004 paino- %
- Kalsium: 0,2 paino- %
- Hopea: 0,5 paino- %
- Sinkki: 2,4 paino- %
- Na, Si, Pb, Sn, Mn, Al: vaikutukset mitättömiä 5 paino- % asti.

Mangaani muodostaa AlMnFe metalliyhdisteen Mg-Al-seoksiin. Yhdiste puhdistaa seosta kerääntymällä lietteenä sulan pinnalle. Jäljelle jäävä yhdiste ei ole erityisen aktiivista.

Sulan puhdistus- ja peiteainejäämät sekä puhalluksesta jääneet partikkelit vaikuttavat magnesiumseosten korroosionkestävyyteen. Hiekka- tai teräskuulapuhalluksen jälkeen valukappaleen pintaan takertuneet partikkelit saattavat aiheuttaa samantyyppisiä mikrogalvaanisia koppeja kuin metalliyhdisteetkin. Kuulapuhalluskuulat sisältävät rautaa ja hiekkapuhalluspartikkelit piitä. Painevalimot käyttävät sulatus- ja kuumanapitouuneissa tavallisesti suojakaasuja peiteaineiden sijasta. Magnesiumin jalostuslaitoksissa käytetään erilaisia peite- ja puhdistusainesuoloja ja on mahdollista, että metalliharkoissa on magnesium- ja kaliumkloridijäämiä. Romun uudelleensulatuksessa käytetään myös suoloja.

Lämpökäsittely vaikuttaa lämpökäsiteltävien seosten korroosio-ominaisuuksiin. Vaste lämpökäsittelyyn ei ole suoraviivainen. Alla olevassa taulukossa on vertailtu AZ91C-seoksen ja kahden erilaisen AZ91E seoksen ominaisuuksia. Lämpökäsittely parantaa hieman korroosionkestoa seoksilla, joissa on suuria epäpuhtausmääriä. Raekoon hienontamisella on sama vaikutus. Epäpuhtaustason pysyessä matalana temperoinneilla T6 ja T5 on positiivinen vaikutus. Raekoon

hienontamisella ja temperoinnilla T4 vaikutus on negatiivinen. Huom. Painevalettuja kappaleita ei useimmiten lämpökäsittellä näillä menetelmillä.

Taulukko 7. Tyypilliset korroosionopeudet eri lämpökäsittelyillä ja raekoon hienonnuskäsittelyillä kahdelle magnesiumseokselle. (D. L. Hawke, J. E. Hillis, M. Pekguleryuz and I. Nagatsugawa – Corrosion Behavior, ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys.) F valutila, T4 liuotushehkus (16 h 410 °C:ssa ja sammutus), T5 vanhentaminen (4h 215 °C:ssa) ja T6 liuotushehkus ja vanhennus. (16 h 410 °C:ssa, sammutus ja vanhennus 4 h 215 °C).

Seos	Raekoko, μm	Mn, %	Fe*	F (mm/yr)	T4 (mm/yr)	T6 (mm/yr)	T5 (mm/yr)
AZ91C (käsittelemätön)	187	0,18	0,087	18	15	15	...
AZ91C (kaasunpoisto ja rakeen hienonnus)	66	0,16	0,099	17	18	15	...
AZ91E(1) (käsittelemätön)	146	0,23	0,008	0,64	4	0,15	0,12
AZ91E(1) (kaasunpoisto ja rakeen hienonnus)	78	0,26	0,008	2,2	1,7	0,12	0,12
AZ91E(2) (käsittelemätön)	160	0,33	0,004	0,35	3	0,22	0,12
AZ91E(2) (kaasunpoisto ja rakeen hienonnus)	73	0,35	0,004	0,72	0,82	0,1	0,1

Makroskooppinen galvaaninen korroosio on suhteellisen helposti vältettävissä suunnittelemalla konstruktio järkevästi. Tyypillisesti makroskooppista galvaanista korroosiota tapahtuu kokoonpanoissa: kaksi tai useampia magnesiumseoskappaleita liitetään toisiinsa ruostumattomasta teräksestä tehdyillä kiinnityselementeillä ja kokonpano viedään korrodoiviin olosuhteisiin. Korrodoivat olosuhteet syntyvät esimerkiksi, jos ilmassa on kosteutta tai jos kappale on kosketuksissa veden tai muun nesteen, erityisesti suolaveden, kanssa. Galvaaninen pari ei välttämättä aiheuta korroosiota kuivassa ilmakehässä, esimerkiksi sisätiloissa käytettävissä laitteissa.

Eräitä perussääntöjä:

- Käytä päällystettyjä liittimiä, esim. sinkkipinnoite + kromaatti + silikaatti tai 80 tina - 20 sinkkipinnoite + kromaatti
- Käytä eristysnauhoja, muovitulppia, muoviprikkoja yms. magnesiumin ja toisesta metallista valmistetun osan välillä ja/tai vältä kosketusta nesteiden ja kosteuden kanssa.
- Älä suunnittele reikiä tai syvennyksiä keräämään nestettä kohtiin, joissa muut metallit ovat kosketuksissa magnesiumin kanssa. Käytä reikiä nesteiden viemäröintiin.
- Minimoi kosketus eri metallien kanssa.
- Jos valukappale tulee korrodoivaan ilmastoon, käytä erityisen puhdasta seosta, ei tavallista standardiseosta.

Sulatus

Sula magnesium muodostaa herkästi piiyhdisteitä keraamisen upokkaan sisäpinnan kanssa ja saostuu. Tästä syystä magnesiumin sulattamiseen tai kuumenapitoon pitää käyttää rauta- tai teräsupokkaita keraamisten upokkaiden sijaan. Magnesium liuottaa myös rautaa, mutta ei yhtä aktiivisesti ja pahoin seurauksin kuin piitä.

Magnesium ylikuumennetaan noin 680 °C valulämpötilaan. Lämpötila on hieman alumiinin valumislämpötilaa matalampi ja tarpeeksi matala rauta tai teräsupokkaille.

Nestemäinen magnesium hapettuu helposti, jos se pääsee kosketuksiin hapen kanssa normaaliolosuhteissa. Magnesiumvalimot sekä magnesiumin jalostus- ja pelkistyslaitokset käyttävät suojakaasuja tai puhdistus- ja peiteaineita estämään hapettumista. Alumiinia sisältävät magnesiumseokset muodostavat huokoisen MgO-Al₂O₃ kerroksen, joka ei toimi kunnollisena suojana jatkohapettumista vastaan.

Puhdistus- ja peiteaineet sisältävät tyypillisesti MgCl₂, CaCl₂, NaCl ja KCl suojaavina ainesosina sekä muita yhdisteitä, kuten MgF₂, CaF₂ ja MgO saostavina aineina. Saostavat aineet saavat seoksessa muodostuvat yhdistepartikkelit takertumaan toisiinsa ja muodostamaan suuria kasautumia. Ilman saostavia ainesosia yhdisteet leviäisivät ympäri sulaa metallia ja päätyisivät helposti valuharkkoihin tai valukappaleisiin. Peiteaineet valmistetaan siten, että ne muodostavat kevyitä kasautumia. Puhdistusaineet muodostavat tiheitä kasautumia, jotka ovat riittävän painavia vajoamaan upokkaan pohjaan.

Magnesiumin pelkistyslaitoksissa käytetään sekä puhdistus ja peiteaineita että suojakaasuja. Magnesiumpainevalimot käyttävät tyypillisesti vain suojakaasuja, koska puhdistus- ja peiteaineiden kanssa on hankalampi työskennellä ja koska niiden muodostamia yhdisteitä päätyy helposti valukappaleisiin. Kylmäkammiomenetelmässä suojakaasuja käytetään suljetun annostelu-uunin kanssa. Kuumakammiomenetelmässä uuni voidaan sulkea ja suojata kaasulla ilman erityisiä laitteistomuutoksia. Suojakaasut ovat ilman SO₂ ja SF₆ seoksia tai SO₂, CO₂ ja N₂ kaasuista muodostuvia seoksia (Katso taulukko).

Taulukko 8. Magnesiumsulan suojakaasut (Friedrich, Horst E.; Mordike, Barry L.: *Magnesium Technology - Metallurgy, Design Data, Applications*).

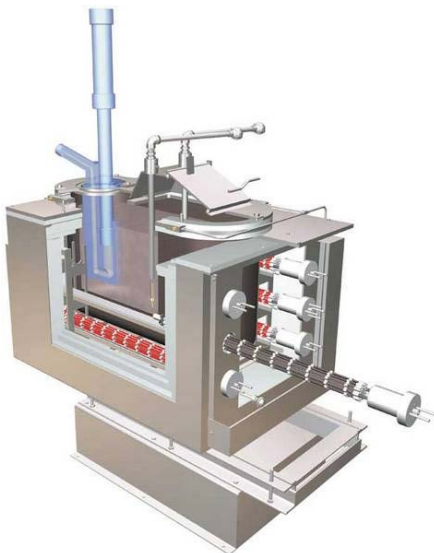
Sulamis- lämpötila °C	Suosittelava suojaus, tilavuus- %	Sulan kierto	Epäpuhtaus- suoloja	Sulan suojaus
650 - 705	ilma + 0,04 % SF ₆	Ei	Ei	Erinomainen
650 - 705	ilma + 0,2 % SF ₆	Kyllä	Ei	Erinomainen
650 - 705	75 % ilma + 25 % CO ₂ + 0,2 % SF ₆	Kyllä	Kyllä	Erinomainen
705 - 760	50 % ilma + 50 % CO ₂ + 0,3 % SF ₆	Kyllä	Ei	Erinomainen

Alla olevassa kuvassa on eräs kylmäkammiopainevalusoluun sopiva suljettu annostelu-uuni. Se voidaan varustaa yhdellä tai kahdella upokkaalla, riippuen valimon sulatosta. Jos valimossa on erillinen sulatto, uuni voidaan varustaa yhdellä upokkaalla ja magnesiumin siirtoyksiköllä. Jos samalla uunilla on tarpeen myös sulattaa, se voidaan varustaa kahdella upokkaalla: yksi upokas sulattamiseen ja toinen kuumanapitoon. Erillinen sulatusyksikkö pitää annosteltavan metallin tasalämpöisenä. Uunin etupuolella oleva nokka on osa, jolla sula annostellaan uunista valukoneen valukammioon.



Kuva 5. Eräs kylmäkammiopainevalukoneelle sopiva annostelu-uuni. Rauch Fertigungstechnik, <http://www.rauch-ft.com>.

Kuumakammiopainevalumenetelmässä uuni voi olla paljon yksinkertaisempi. Kuumakammion-painevalukoneen valukammio sijaitsee kuumanapitouunissa. Uuni on helppo sulkea ja suojata kaasulla. Seuraavassa kuvassa on eräs kuumakammio-painevalumenetelmään sopiva uuni. Uuni voidaan varustaa yhdellä tai kahdella upokkaalla, kuten kylmäkammiopainevalusolun uunikin.



Kuva 6. Kuumakammiopainevalukoneelle sopiva uuni. Rauch Fertigungstechnik, <http://www.rauch-ft.com>.

Valaminen

Autoteollisuus käyttää 90 % magnesiumivaluista. Valtaosa niistä on tuotettu painevalutekniikalla. Magnesiumseoksia voidaan valaa kylmä- ja kuumakammiomenetelmillä, kuten edellisessä kappaleessa todettiin. Muottimateriaalit voivat olla samat kuin alumiinille tai sinkille. Myös ruiskutusaineet ovat samoja kuin valettaessa muita painevalettavia seoksia. Magnesiumseosten lämpöominaisuudet ovat erilaiset muihin seoksiin verrattuna. Magnesium ei liuota rautaa kuten alumiini ja suurimmalla osalla metalliseoksista on hyvä juoksevuus ja hyvät valuominaisuudet. Magnesium on myös erittäin helposti koneistettavaa. Syvien ja ohuiden osien valaminen on helpompaa magnesiumseoksista kuin muista painevaluseoksista. Magnesiumille tarkoitetut muotit kestävät alumiinille tarkoitettuja muotteja kauemmin.

Magnesium ei varastoi lämpöä yhtä suurena määränä kuin alumiini. Magnesiumin valukierto kestää vain noin puolet alumiinin valukierron ajasta. Nopea valukierto on hyvä taloudellisuutta ajatellen, mutta toisaalta lämpötasapainon ylläpito muotissa vaikeutuu. Magnesiumseokset tuovat muottiin vähemmän lämpöä kuin ruiskutus, muotin aukiolo ja lämmön johtuminen painevalukoneen levyjen kautta vievät pois. Usein muottia joudutaan lämmittämään jäähdytyksen sijasta. Suositeltu muottipesän pinnan lämpötila juuri ennen valua on 220 - 300 °C, mutta yleensä lämmityslaitteiden lämpö ei nouse yli 250 °C. Männän liikettä valukun ensimmäisessä vaiheessa nopeutetaan hiukan, jotta lämpöhäviö valukammion seinämän kautta pienenee.

Tyypillinen muottipesän täyttöaika on magnesiumseoksilla 10 – 100 ms (Taulukko 8). Täyttöaika riippuu valukappaleen seinämänpaksuudesta, mutta myös seoksesta, virtausmatkasta valukammion sisällä sekä lämpötilaerosta valettavan seoksen ja muottipesän seinämän välillä. Sulan sisäänvalunopeus on 30 - 50 m/s, jopa 100 m/s erittäin ohutseinäisille valukappaleille. Sisäänvalunopeuden nostaminen yli 70 m/s lisää huomattavasti muotin kulumista. Tiivistyspaine asetetaan 40 – 100 MPa väliin. Jos kappaleen seinämänpaksuus ylittää 5 mm, on suositeltavaa käyttää tavallista suurempaa tiivistyspainetta valukappaleen mekaanisten ominaisuuksien parantamiseksi. Ruiskutus tehdään hyvin niukasti lämpöhävikin välttämiseksi. Magnesiumseokset eivät ole erityisen tarttuvia.

Bühlerin suosituksia sisäänvalunopeuksiksi eri metalliseoksille:

- Sinkki: 30 – 50 (40) m/s
- Alumiini: 20 – 60 m/s
- Alumiini tyhjiössä: 15 – 30 m/s
- Magnesium: 40 – 90 (40 - 60) m/s
- Messinki: 20 – 50 m/s

Taulukko 9. Muottipesän täyttöaika magnesiumseoksille seinämänpaksuuden funktiona. H. E. Friedrich, B. L. Mordike: *Magnesium Technology - Metallurgy, Design Data, Applications*, Springer 2006

Keskimääräinen seinämänpaksuus, mm	Täyttöaika, ms
1	10 – 25
2	33 - 47
3	40 – 60
4	46 - 68
6	55 - 86
8	64 - 100

Muotin lämpötila vaikuttaa valukappaleen mekaanisiin ominaisuuksiin. Mitä kylmempi muotti, sen huonommiksi mekaaniset ominaisuudet jäävät. Vaikutus on suuri: vetomurtolujuus lisääntyy noin 10 MPa 10 °C lämpötilan nousua kohti aina 250 °C asti. Virtausmatkan lisäämisellä muotin sisällä on samantyyppisiä vaikutuksia: virtausmatkan lisääntyminen vähentää murtovenymää. On suositeltavaa pitää virtausmatka niin lyhyenä kuin mahdollista ja huomioida minimiseinämänpaksuus virtausmatkan funktiona. (Taulukko 9).

Taulukko 10. Suositeltu minimiseinämänpaksuus AM50/60 seokselle virtausmatkan funktiona. H. E. Friedrich, B. L. Mordike: *Magnesium Technology - Metallurgy, Design Data, Applications*, Springer 2006

Virtausmatka, mm	Seinäpänpaksuus, mm
0	0,7
100	1,1
200	1,5
300	1,75
400	2
500	2,3
600	2,5
800	2,75
1000	3

Lähteet

- AVISMA Titanium-magnesium Works, <http://www.avisma.ru>, viitattu 12/2009
- Dead Sea Magnesium, <http://www.dsmag.co.il>, viitattu 12/2009
- Hydro Magnesium, <http://www.hydro.com>, viitattu 12/2009
- International Magnesium Association, <http://www.intlmag.org>, viitattu 12/2009
- Magnesium.com, <http://www.magnesium.com>, viitattu 12/2009
- MagCasTech, <http://www.magcastec.com>, viitattu 12/2009
- Magnesium Elektron, <http://www.magnesium-elektron.com>, viitattu 12/2009
- Rauch Fertigungstechnik, <http://www.rauch-ft.com>, viitattu 12/2009
- StrikoDynarad, <http://www.strikodynrad.com>, viitattu 12/2009
- Thermaltek, <http://www.thermaltek.com>, viitattu 12/2009
- Thermtronix, <http://www.thermtronix.com>, viitattu 12/2009

- H. E. Friedrich, B. L. Mordike: *Magnesium Technology - Metallurgy, Design Data, Applications*, Springer 2006
- A. A. Kaya, M. Pekgülyüz, D. Eliezer: High temperature deformation, alloys and processing of magnesium in 'The deformation and processing of structural materials', Woodhead Publishing Limited 2005
- ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys. Editors M. M. Avedesian and H. Baker Chapters:
 - Properties of Unalloyed Magnesium
 - I. J. Polmear - Grades and Alloys
 - D. L. Hawke, J. E. Hillis, M. Pekgülyüz and I. Nagatsugawa – Corrosion Behavior
- Magnesium From China and Russia, United States International Trade Commission Publication 4214 , Washington, USA 2011

- EN 1753 Magnesium and magnesium alloys. Magnesium alloy ingots and castings.
- ASTM B94-05 Standard Specification for Magnesium-Alloy Die Castings.
- ISO 16220:2005 Magnesium and magnesium alloys -- Magnesium alloy ingots and castings.