Tampereen yliopisto

Juho Salo

MAGNESIUMSEOKSET AJONEUVOJEN KONSTRUKTIOMATERIAALINA

Teknisten tieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Elokuu 2021

TIIVISTELMÄ

Juho Salo: Magnesiumseokset ajoneuvojen konstruktiomateriaalina
(Magnesium alloys as a construction material for vehicles)
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikan kandidaatin tutkinto-ohjelma
Kandidaatintyö
Elokuu 2021

Suurin osa primäärimagnesiumista valmistetaan nykyisin Pidgeon-prosessilla. Pidgeon-prosessi on terminen pelkistysprosessi, jossa dolomiittimalmista valmistetaan magnesiumia. Prosessi saastuttaa ympäristöä ja kuluttaa huomattavan paljon energiaa.

Magnesiumin yleisimmät seosaineet ovat alumiini ja sinkki. Seostamalla magnesiumia sen mekaaniset ominaisuudet ja korroosionkesto paranevat, mutta ajoneuvoteollisuuden sovelluskohteissa ongelmia ovat heksagonaalisesta kiderakenteesta johtuva hauraus ja erityisesti korkeammissa lämpötiloissa tapahtuva viruminen. Magnesiumseosten käyttöä ajoneuvoissa puoltaa niiden suuret lujuus-paino-suhteet. Magnesiumseoksista valmistetut komponentit pienentävät ajoneuvon massaa ja tätä kautta myös polttoaineenkulutus ja ajoneuvon tuottamat hiukkaspäästöt vähenevät. Suurin osa ajoneuvojen magnesiumseoskomponenteista valmistetaan painevalamalla ja magnesiumseoksilla on paremmat valuominaisuudet kuin alumiinilla. Alumiiniseokset ovat vaihtoehtoinen ratkaisu magnesiumseosten käytölle ajoneuvojen komponenttien keventämisessä. Niiden etuna on hyvä korroosionkesto, jota magnesiumseoksilla ei ole.

Magnesiumseosten käyttö ajoneuvoissa on edelleen vähäistä, vaikkakin lisääntymässä. Magnesiumin korkean hinnan, haasteellisten mekaanisten ominaisuuksien, kuten matalan kimmokertoimen ja huonon virumiskestävyyden lisäksi magnesiumseoksista valmistetut komponentit ovat alttiita galvaaniselle korroosiolle. Tästä syystä komponenttien liittämisessä ajoneuvon rakenteisiin pitää käyttää erilaisia eristystekniikoita ja pinnoitteita. Yleisimmät pinnoitteet magnesiumseoskomponenteille ovat kromaattipinnoitteet, anodisoidut pinnat ja orgaaniset pinnoitteet.

Jotta magnesiumseokset voisivat nähdä laajempaa käyttöä ajoneuvoissa, primäärimagnesiumin valmistusprosessissa tulisi siirtyä elektrolyysiin, joka kuluttaa vähemmän energiaa kuin Pidgeon-prosessi. Pidgeon-prosessin, jossa magnesiumin tuottamiseen tarvittava energia tuotetaan pääasiassa hiiltä polttamalla, käyttö ei ole perusteltua, jos magnesiumin käytöllä ajoneuvoissa tavoitellaan liikenteen päästöjen vähentämistä. Elektrolyysimenetelmää hyödyntämällä magnesiumin tuottamiseen voisi kulua jopa vähemmän energiaa kuin alumiinin tuottamiseen. Seosten mekaanisia ominaisuuksia ja korroosionkestoa pitäisi kehittää, jotta magnesiumseoskomponentit toimisivat ajoneuvoissa luotettavasti ja turvallisesti. Anodisointimenetelmää magnesiumseoskomponenttien pinnoittamiseksi tulisi kehittää kustannustehokkaammaksi, jotta magnesiumseokset olisivat todella kilpailukykyinen vaihtoehto alumiiniseoksille ajoneuvojen konstruktiomateriaalina. Anodisoinnissa tarvittavat kemikaalit ja materiaalinkäsittely nostavat osaltaan magnesiumseoskomponenttien hintaa.

Avainsanat: magnesiumseos, konstruktiomateriaali

ALKUSANAT

Kiitän kandidaatintyöni ohjaajaa Jari Kokkosta kärsivällisyydestä ja lukuisista tärkeistä neuvoista ja huomioista, jotka olivat välttämättömiä kirjoitusprosessin alusta työn valmistumiseen asti.

Tampereella, 25.8.2021

Juho Salo

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO 1
2. MAGNESIUM KONSTRUKTIOMATERIAALINA 3
2.1 Magnesiumin valmistus 3
2.2 Magnesiumseokset ja -komposiitit 5
2.3 Magnesiumseosten painevalu 12
3. MAGNESIUMSEOKSET AJONEUVOJEN RAKENTEISSA 15
3.1 Magnesiumseosten käyttökohteet ajoneuvoissa 15
3.2 Magnesiumseosten korroosio 17
3.2.1 Korroosioreaktiot 17
3.2.2 Magnesiumseoskomponenttien kiinnittäminen ajoneuvojen rakenteisiin 18
3.2.3 Magnesiumseoskomponenttien pinnoitusmenetelmät 21
4. YHTEENVETO 25
LÄHTEET 27

1. JOHDANTO

Kiristyvän lainsäädännön ja päästörajoitusten vuoksi ajoneuvoteollisuuden on jo pitkään täytynyt kehittää uusia materiaaleja ajoneuvojen massan ja polttoaineen kulutuksen vähentämiseksi. Ajoneuvo voi kuluttaa 4,5–6 prosenttia vähemmän polttoainetta jokaista ajoneuvon massassa säästettyä kymmentä prosenttia kohden [1]. Ajoneuvon massan vähentämisellä voi olla negatiivinen vaikutus turvallisuuteen, mutta oikeanlaisella suunnittelulla ja kevyiden materiaalien käytöllä turvallisuusvaatimukset voidaan silti saavuttaa. [2]

Terästä kevyempiä materiaalivaihtoehtoja ajoneuvojen konstruktiomateriaaliksi on useita, mutta hinnan ja materiaaliominaisuuksien välillä tehtävä kompromissi sulkee useat niistä käytettäväksi vain erikoistapauksissa. Tällainen erikoistapaus on esimerkiksi urheiluautoissa käytetyt hiilikuitulujitteet. Suurlujuusteräksien käyttöönotto on myös vaikuttanut siihen, että eniten käytetty materiaali ajoneuvojen rakenteissa on edelleen teräs. Suurlujuusteräksillä saavutetaan painonsäästöä tavallisiin teräslaatuihin nähden, koska terästä tarvitaan vähemmän riittävän kuormankantokyvyn saavuttamiseksi.

Yksi kiinnostavimmista vaihtoehdoista ajoneuvojen konstruktiomateriaaliksi on magnesiumseokset. Magnesium on pitkään tunnettu, mutta vähän hyödynnetty metalli. Se on teollisuudessa yleisesti käytettävistä metalleista kaikkein kevein. Magnesium kuuluu maa-alkalimetalleihin ja sen tiheys on 1,738 g/cm^3, yli neljä kertaa pienempi kuin raudan tiheys. Pääsääntöisesti magnesiumseosten kiderakenteena on heksagonaalinen tiivispakkaus, joillakin seoksilla on tilakeskinen kuutiollinen kiderakenne. Magnesiumseosten käyttöä ajoneuvojen rakenteissa on rajoittanut niiden heikot lujuusominaisuudet ja alttius galvaaniselle korroosiolle.

Tässä kandidaatintyössä tarkastellaan primäärimagnesiumin ja magnesiumseosten valmistusmenetelmiä ja magnesiumseosten käyttöä ajoneuvojen rakenteissa, käsitellään mitä ongelmia näiden seosten käyttöön liittyy ja miten nämä ongelmat voitaisiin mahdollisesti ratkaista. Työssä magnesiumia vertaillaan myös alumiiniin, joka on varteenotettavin vaihtoehto magnesiumille ajoneuvojen konstruktiomateriaalina. Alumiinin tiheys

($2{,}70 \cdot 10^3$ kg/m^3) on suurempi kuin magnesiumin tiheys, mutta alumiiniseokset kestävät korroosiota paremmin kuin magnesiumseokset.

Työ on tyypiltään kirjallisuusselvitys ja se jakaantuu kahteen päälukuun. Ensimmäisessä pääluvussa käsitellään magnesiumin valmistusmenetelmiä ja seostamista, magnesiumseoskomposiitteja ja magnesiumseoskomponenttien painevalamista. Toisessa pääluvussa käsitellään magnesiumseosten galvaanista korroosiota, magnesiumseoskomponenttien käyttöä ajoneuvoissa, komponenttien liittämistä ajoneuvon rakenteisiin ja komponenttien pinnoitusmenetelmiä.

2. MAGNESIUM KONSTRUKTIOMATERIAALINA

2.1 Magnesiumin valmistus

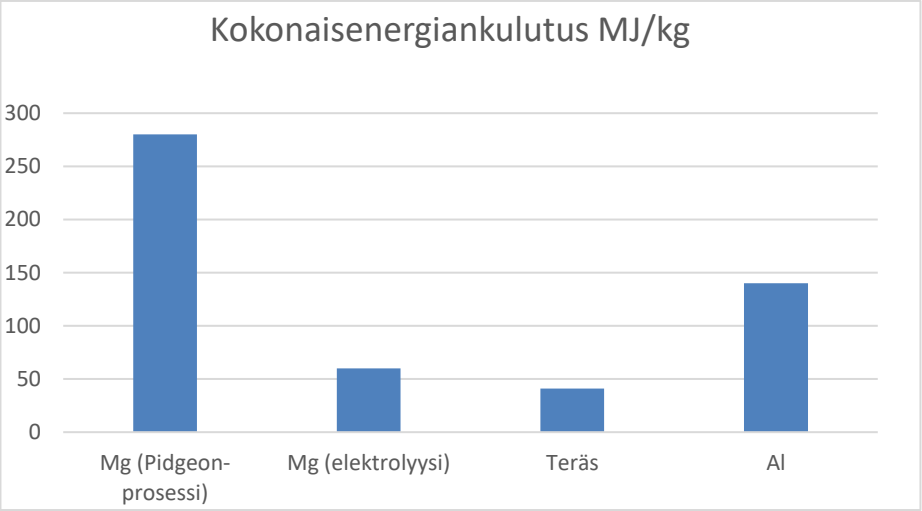
Nykypäivänä lähes kaikki primäärimagnesium eli maaperän raaka-aineista valmistettu magnesium valmistetaan seuraavan kaavan mukaisesti: raaka-ainetta rikastetaan, jotta magnesiumin konsentraatio siinä nousee. Sen jälkeen pelkistymistapahtumassa haitalliset epäpuhtaudet poistetaan raaka-aineesta ja raaka-aine pelkistetään magnesiumiksi ja muiksi aineiksi. Lopuksi magnesium sulatetaan, seostetaan muilla metalleilla magnesiumseosten muodostamiseksi ja seoksista puhdistetaan vielä epäpuhtauksia, kuten rautaa. Pelkistäminen voidaan suorittaa elektrolyysillä klorideja sisältävistä magnesiumsuoloista tai termisesti magnesiumoksidista. [3, s. 2–3]

Magnesiumoksidia saadaan erilaisilla kemiallisilla reaktioilla dolomiittimalmista, magnesiumhydroksidista ja magnesiumkarbonaatista. Magnesiumoksidia pelkistetään eri aineilla, kuten kalsiumkarbidilla tai ferropiillä. Toisin kuin monia muita ei-rautametalleja, magnesiumoksidia on vaikea pelkistää hiilen avulla, sillä tämä reaktio tapahtuu yli 1900 °C:n lämpötilassa. [3, s. 8–9] Eräs yleisin, laajasti Kiinassa käytetty menetelmä on niin kutsuttu Pidgeon-prosessi. Pidgeon-prosessissa dolomiittimalmia kalsinoidaan eli kuumennetaan 1 300 °C:n lämpötilassa uuneissa, jolloin malmi hajoaa ja hiilidioksidi haihtuu siitä pois. Kalsinoitu tuote jauhetaan pulveriksi, johon sekoitetaan tarkka määrä ferropiitä $FeSi$. Seoksesta puristetaan pieniä pellettejä, jotka pelkistetään termisesti pelkistysuunissa 1 200 °C:n lämpötilassa reaktion 1 mukaisesti. [4]

$$2(CaO \cdot MgO) + FeSi = 2Mg + (2CaO \cdot SiO_2) + Fe \qquad (1)$$

Pelkistyksen johdosta magnesiumkaasu tiivistyy tislauslaitteistoon, josta se voidaan kerätä talteen. Jotta termisellä menetelmällä dolomiittimalmia raaka-aineena käyttäen saataisiin mahdollisimman puhdasta magnesiumia, malmin tulee olla jo valmiiksi hyvälaatuista. Keskimääräisessä Pidgeon-prosessissa tarvitaan 11 tonnia dolomiittimalmia tuottamaan yhden tonnin puhdasta magnesiumia. Prosessin energianlähteenä käytetään hiilen polttamista. Valokaariuuneja käytetään ferropiin tuotannossa. [4] Pelkistämiseen tarvittavan ferropiin tuotanto, dolomiittimalmin kalsinointi, pelkistysuunien kuumentaminen ja magnesiumharkkojen uudelleensulatus ja valaminen kuluttavat 20–25 tonnia hiiltä yhtä prosessissa tuotettua magnesiumtonnia kohden [5, katso 6, s. 59]. Ilmakehään vapautuu suuria määriä rikin oksideja prosessissa [6, s. 59]. Pidgeon-prosessi on paljon

työvoimaa ja energiaa vaativa ja saastuttava, mutta siitä huolimatta yleisin menetelmä primäärimagnesiumin tuotantoon maailmassa. Syitä Pidgeon-prosessin laajaan käyttöön ovat muun muassa prosessin operoimisen helppous ja toiminnan aloittamiseen vaadittava suhteellisen pieni alkupääoma. [4] Elektrolyysiin perustuvan magnesiumtuotantolaitoksen perustaminen vaatii noin kymmenkertaisen sijoituksen verrattuna Pidgeon-prosessiin perustuvan tuotantolaitoksen perustamiseen [6, s. 60]. Alla olevassa kuvassa 1 on vertailun vuoksi malmista puhtaaksi metalliksi tai metalliseokseksi valmistamiseen kuluvat energiamäärät eri materiaaleille. Pidgeon-prosessi kuluttaa selvästi eniten energiaa. Jos magnesiumia tuotettaisiin enemmän elektrolyysillä, energiankulutus voisi olla pienempi kuin alumiinin tuotannossa.



Kuva 1. *Yhden kilogramman terästä, alumiinia ja magnesiumia tuotantoon kuluvat energiamäärät. Perustuu lähteeseen [4].*

Du et al. [4] laskivat, miten auton teräksestä valmistettujen komponenttien korvaaminen magnesiumseoksesta valmistetuilla komponenteilla vaikuttaa auton polttoaineenkulutukseen ja kasvihuonekaasupäästöihin. Autossa oli yhteensä 82 kilogrammaa magnesiumseoksesta valmistettuja komponentteja. Auton massa laski 5,7 % verrattuna enemmän teräskomponentteja sisältäneeseen autoon. Autoista laskettiin yhteen niiden aiheuttamat kokonaiskasvihuonekaasupäästöt eli raaka-aineiden ja auton komponenttien valmistamisesta aiheutuvat kasvihuonekaasupäätöt ja auton käytöstä aiheutuvat kasvihuonekaasupäästöt. Tutkimuksessa magnesiumin valmistuksen kasvihuonekaasupäästöt laskettiin Pidgeon-prosessilla tuotetulle magnesiumille. 200 000 ajokilometrin jälkeen magnesiumseoskomponentteja sisältävän auton kokonaiskasvihuonekaasupäästöt olivat vain 0,8 % pienemmät kuin teräskomponentteja sisältävän auton. Tällä hetkellä herääkin ky-

symys, onko perusteltua käyttää magnesiumia konstruktiomateriaalina liikenteen päästöjen vähentämiseksi. Ajoneuvon massan säästämisessä saavutettu hyöty menetetään metallin valmistusprosessissa.

Valmistettaessa magnesiumia elektrolyysillä perusraaka-aineet ovat merivedestä tai mineraaleista saatavat klorideja sisältävät magnesiumsuolat tai raaka-aineet, jotka muunnetaan klorideja sisältäviksi magnesiumsuoloiksi. Nämä suolat muunnetaan aina lopulta karnaliitiksi ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) tai bisofiitiksi ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Tapa, jolla muuntaminen tehdään, riippuu tuotantolaitoksesta. Karnaliitti ja bisofiitti sisältävät paljon vettä, joka täytyy poistaa ennen elektrolyysiä. Yhdisteillä on taipumus hajota hydrolyysireaktiossa magnesiumoksidiksi ja suolahapoksi, mikä tekee kuivaamisesta vaikeimman vaiheen tuotettaessa magnesiumia elektrolyysillä. Jos magnesiumoksidia päätyy elektrolyysikennoon, se reagoi grafiittianodien kanssa ja huonontaa prosessin energiatehokkuutta. Bisofiitistä ja karnaliitistä tulee poistaa myös sulfaatit ja booriyhdisteet, sillä niiden läsnäolo heikentää elektrolyysin onnistumista. Suurin osa primäärimagnesiumin tuotannon kehitystyöstä on keskittynyt kuivaamisprosessiin, jonka tuloksena saataisiin vedetöntä magnesiumkloridia, jossa on vain vähän magnesiumoksidia. Kuivaamisen jälkeen yhdisteet syötetään elektrolyysikennoon. [6, s. 33–36] Elektrolyysiä ei voida suorittaa vesiliuoksessa, sillä magnesiumin hajoamisjännite on suurempi kuin veden, jolloin yritettäessä valmistaa magnesiumia elektrolyysillä elektrolyysikennon katodille muodostuisi magnesiumhydroksidia. Tämän vuoksi elektrolyysikennossa käytetään liuottimina metalliyhdisteitä, joiden hajoamispotentiaali on suurempi kuin magnesiumilla. Liuotin mahdollistaa alhaisemman sulamispisteen ja paremman sähkönjohtavuuden liuoksessa. [3, s. 10–12]

Kierrätetyn magnesiumin eli sekundäärimagnesiumin käyttö on kestävän kehityksen kannalta hyödyllistä, koska sen valmistaminen kuluttaa vähän energiaa. Magnesiumin matala sulamispiste ja pieni ominaislämpökapasiteetti mahdollistavat sen, että sekundäärimagnesiumin valmistaminen kuluttaa vain 4 % primäärimagnesiumin valmistamiseen tarvittavasta energiamäärästä. [7, katso 8, s. 358]

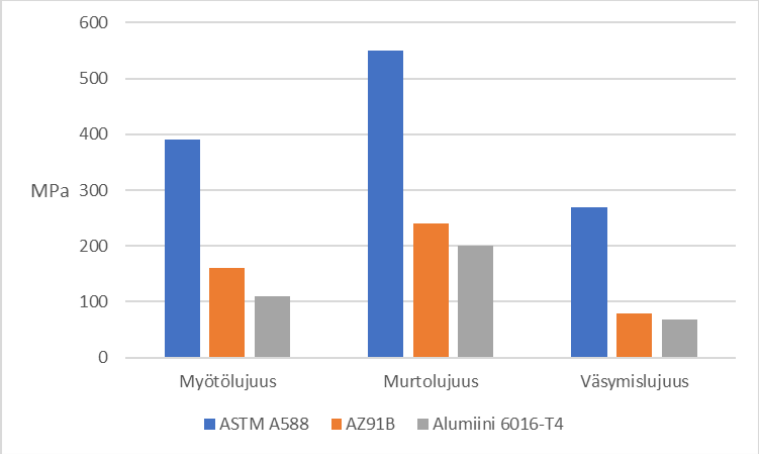
2.2 Magnesiumseokset ja -komposiitit

Plastinen muodonmuutos materiaalissa aiheutuu dislokaatioiden liikkeestä ja monistumisesta. Materiaalin rakenteessa olevat vakanssit, erkaumat ja vieraat atomit ovat esteitä dislokaatioiden liikkumisen tiellä, eli ne vaikeuttavat materiaalin plastista muodonmuutosta. Magnesiumin mekaanisten ominaisuuksien parantaminen eli lujittaminen pe-

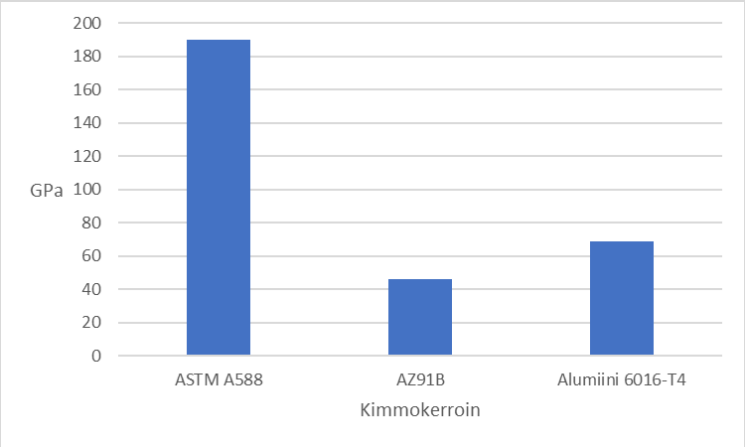
rustuu dislokaatioliikkeen hankaloittamiseen. Lujittamismekanismeja ovat liuoslujittaminen, erkaumalujittaminen ja lujittaminen raekokoa pienentämällä. [6, s. 74–76] Liuoslujittamisessa magnesiumiin seostetut seosatomit muuttavat rakenteen hilavakioita ja muodostavat hilaan jännityskenttiä ja dislokaatioiden liike vaikeutuu dislokaatioiden vuorovaikuttaessa näiden jännityskenttien kanssa. Erkaumalujittaminen perustuu erkaumien muodostamiin hilan jännityskenttiin, jotka vaikeuttavat dislokaatioiden liikettä. Erkauma on hilassa oleva partikkeli, joka koostuu eri faasista kuin hila itse. Erkaumalujittamisen voimakkuus riippuu erkaumien koosta ja jakaumasta hilassa. Magnesiumin myötölujuus nousee, kun raekoko pienenee. Tämä lujittamismekanismi liittyy vahvasti kappaleiden valmistusmenetelmiin, kuten painevaluun. [6, s. 75–78, 9]

Konstruktiometallina käytettävään magnesiumiin seostetaan muita metalleja haluttujen lujuusominaisuuksien aikaansaamiseksi. Yleisiä seosaineita ovat muun muassa alumiini, sinkki, mangaani ja pii. Myös harvinaisia maametalleja, kuten yttriumia, käytetään jonkin verran, mutta ajoneuvoteollisuudessa niiden käyttöä rajoittaa korkea hinta. [10]

Suurin osa magnesiumseoksista käytetään valettuihin magnesiumseoskomponentteihin. Valettujen komponenttien valmistusprosessi on nopeampi ja helpompi toteuttaa kuin kiinteässä olomuodossa olevien magnesiumseosten työstäminen. Magnesiumin huono kylmämuokattavuus vaikeuttaa metallin työstämistä. [8, s. 344] Nykyisin käytössä olevia seoksia ovat esimerkiksi magnesium-alumiiniseokset ja magnesiumin ja harvinaisten maametallien seokset. Jälkimmäiseen kuuluu esimerkiksi seos WE43, jossa on magnesiumin lisäksi yttriumia, zirkoniumia ja pieniä pitoisuuksia muita harvinaisia maametalleja. Yleisin käytössä oleva magnesium-alumiiniseos on AZ91. [11, katso 12] AZ91 sisältää 9 painoprosenttia alumiinia ja 1 painoprosentin sinkkiä. Magnesium-alumiiniseoksista valmistetuilla ajoneuvojen osilla voi olla suhteellisen korkeat lujuudet, mutta sitkeydet seoksilla ovat matalia. Autoissa hyvin yleisesti käytetyn AZ91-seoksen ominaisuuksia on kehitetty paremmiksi seostamalla siihen piitä ja strontiumia. Seoksen kehitystyöllä on pyritty parantamaan murto- ja myötölujuutta sekä korroosionkestoa, mutta väsymisominaisuuksien tutkiminen ja kehittäminen on jäänyt vähemmälle. Ajoneuvoissa käytetyt magnesiumseoskomponentit altistuvat usein erilaisille värinöille ja jatkuville, vaihtuville jännityksille. Tämän vuoksi magnesiumseosten väsymisominaisuuksien laajempi tutkiminen olisi erityisen tärkeää. [12] Kuvassa 2 on havainnollistettu, miten magnesiumseoksen AZ91B mekaaniset ominaisuudet, myötö-, murto- ja väsymislujuus sekä kimmokerroin, vertautuvat muihin konstruktiomateriaaleihin. Kuvasta nähdään, että teräs on mekaanisilta ominaisuuksiltaan parempi kuin magnesiumseos. Alumiiniseoksen ja magnesiumseoksen mekaaniset ominaisuudet ovat samankaltaiset.



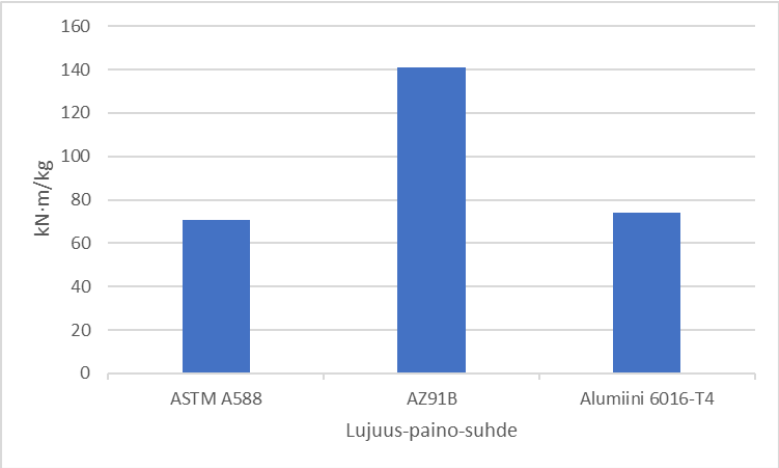
a) Seosten myötö-, murto-, ja väsymislujuudet



b) Seosten kimmokertoimet.

Kuva 2. *Magnesiumseoksen AZ91B mekaanisten ominaisuuksien vertailua teräkseen ASTM A588 ja alumiiniseokseen 6016-T4. Perustuu lähteeseen [13].*

Pääasiallinen syy siihen, miksi magnesiumseoksia halutaan käyttää ajoneuvojen konstruktiomateriaalina on se, että magnesiumseosten lujuus-paino-suhde on suurempi kuin teräksellä ja alumiiniseoksilla. Kuvassa 3 on esitetty edellisen kuvan materiaalien lujuus-paino-suhteet, jotka on laskettu jakamalla materiaalin murtolujuus sen tiheydellä. Magnesiumseoksen lujuus-paino-suhde on esimerkiksi yli kaksi kertaa suurempi kuin teräksen, vaikka magnesiumseoksen murtolujuus on alle puolet teräksen vastaavasta. Lujuus-paino-suhde on tärkeässä asemassa, kun pyritään keventämään ajoneuvon rakenteita menettämättä kuormankantokykyä.



Kuva 3. *Magnesiumseoksen AZ91B, teräksen ASTM A588 ja alumiiniseoksen 6016-T4 lujuus-paino-suhteet. Perustuu lähteeseen [13].*

Magnesiumin heksagonaalinen kiderakenne ei ole optimaalinen sitkeyttä ajatellen. Jotta yhtenäisyys säilyy raerajoilla plastisen muodonmuutoksen aikana ja materiaali on sitkeää, vaaditaan vähintään viisi itsenäistä liukusysteemiä, heksagonaalisessa kiderakenteessa niitä on vähemmän. [3, s. 41] Tätä ominaisuutta yritetään parantaa seostuksella. Toisaalta, niin kauan kuin kiderakenne pysyy heksagonaalisena, vaikutus on rajallinen. Ainoa seosmetalli, jolla voidaan saada aikaan kiderakenteen muuttuminen tilakeskiseksi kuutiolliseksi, on litium. Seostamalla magnesiumiin litiumia saadaan sitkeä ja kevyt seos, mutta lujuus vastaavasti laskee. Thoriumin seostuksella saadaan aikaan hyvin virumiskestäviä magnesiumseoksia, mutta thorium ei ole käytettävissä autoihin radioaktiivisuutensa vuoksi. Moniin ajoneuvoteollisuuden käyttökohteisiin nykyisien magnesiumseosten maksimikäyttölämpötilat ovat liian matalia. Seokselle saadaan korkeammissa lämpötiloissa parempi virumiskestävyys, jos hyväksytään se, että sitkeys ja lujuus ovat matalampia. [10] Esimerkki korkeampiin lämpötiloihin sopivista magnesiumseoksista on magnesium-alumiini-piiseokset, sillä Mg_2Si-faasilla seoksessa on korkea sulamispiste ja korkea kovuus, joka parantaa seoksen lämpötilan kestoa [12]. Alumiinin seostamisessa magnesiumiin on se ongelma, että vaikka alumiini parantaa lujuutta, kovuutta ja korroosionkestoa, se muodostaa magnesiumin kanssa $Mg_{17}Al_{12}$-faasin, jolla on hyvin alhainen sulamispiste, 450 °C. Tämä faasi heikentää virumiskestävyyttä. [14]

Vuonna 2020 Deng et al. [15] kehittivät magnesiumseoksen, joka kestää korroosiota paremmin kuin puhdas magnesium tai yksikään aiemmin tunnettu magnesiumseos. Magnesiumiin seostettiin kolmella eri pitoisuudella kalsiumia. Pitoisuudet olivat 0,05, 0,1 ja 0,15 massaprosenttia kalsiumia ja loput magnesiumia. Seoksista valettiin testikappaleet.

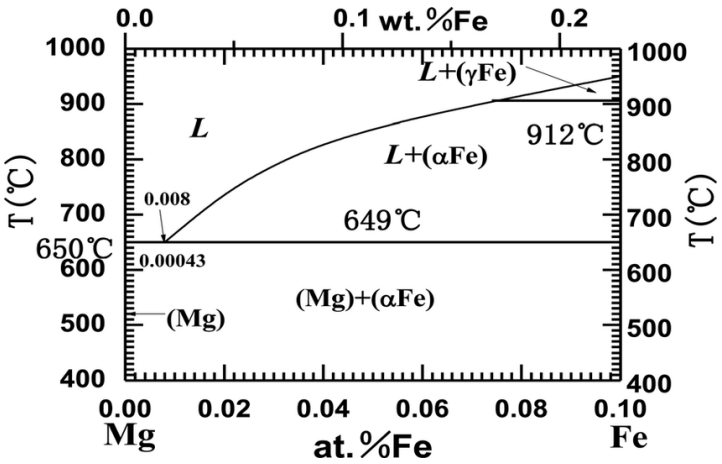
Kappaleiden korroosionopeus 3,5 massaprosenttisessa NaCl-liuoksessa oli noin 0,1 millimetriä vuodessa. Puhtaan magnesiumin korroosionopeus on 0,25 millimetriä vuodessa. Korroosio tapahtuu hitaasti, koska kalsium rajoittaa veden pelkistymistä vedyksi korroosioreaktiossa. Korroosiota hidastaa myöskin MgO-kalvon muodostuminen kappaleen pinnalle, kun näyte kohtaa korroosiota aiheuttavan elektrolyytin. Ilman kalsiumin seostusta kalvon Pilling-Bedworth-suhde on vain noin 0,80, eli se ei suojaa magnesiumia korroosiolta. Kalsiumin seostus tekee kalvosta tiiviimmän ja kalvo suojaa magnesiumia. 0,15 painoprosenttia kalsiumia sisältävän kappaleen myötölujuus oli matala, vain 64 MPa. Esimerkiksi AZ91B-seoksen myötölujuus on 160 MPa [13]. Toisessa tutkimuksessa [16] 0,1 painoprosenttia kalsiumia sisältävän magnesium-kalsiumseoksen raekokoa pienennettiin alle yhden mikrometrin pursottamalla seosta. Pursotetulla kappaleella oli korkea myötölujuus, 290 MPa. Erinomaisen korroosionkestonsa ansiosta magnesium-kalsiumseoksilla voi olla potentiaalista käyttöä ajoneuvoteollisuudessa tulevaisuudessa.

Magnesiumseoksissa on aina läsnä pieniä pitoisuuksia epäpuhtauksia, kuten rautaa, kuparia ja nikkeliä, jotka voivat vaikuttaa negatiivisesti seosten ominaisuuksiin ja heikentävät korroosionkestoa merkittävästi. Magnesium on epäjalo metalli, joten metallien sähkökemiallisessa jännitesarjassa sitä jalommat metallit hapettavat magnesiumatomeja ja aiheuttavat korroosiota. [12] Epäpuhtauksien poistamiseen on useita erilaisia menetelmiä, kuten juoksutepuhdistus, puhdistusmenetelmät, joissa ei käytetä juoksutteita ja yhdistelmäpuhdistusmenetelmät. Juoksutepuhdistuksessa magnesiumsulassa olevat sulkeumat kastellaan lisäämällä juoksutteita. Sulkeumat ovat sulassa olevia partikkeleita, jotka koostuvat metallisesta osasta ja jostakin kevyestä alkuaineesta, esimerkiksi typestä. Kastelemisen jälkeen sulkeumat kasautuvat yhteen ja yhdistyvät juoksutteen kanssa suuriksi partikkeleiksi, joiden sitten annetaan kerrostua upokkaan pohjalle metallisten ja ei-metallisten sulkeumien poistamiseksi magnesiumsulasta. [17, katso 18] Juoksutemenetelmät ovat yksinkertaisia ja edullisia, mutta niiden käyttö aiheuttaa ympäristön saastumista ja prosessissa menetetään metallia. Fluoridi- tai kloridisuoloja sisältävät juoksutteet voivat tuoda seokseen lisää epäpuhtauksia, kuten fluoria ja klooria. [19]

Magnesiumseosten puhdistamiseen on olemassa myös menetelmiä, joissa ei käytetä juoksutteita. Tällainen on puhalluspuhdistus (blowing purification), jossa magnesiumseoksen sulasta poistetaan vetyä puhaltamalla siihen jotain toista kaasua, esimerkiksi argonia. Sulkeutumat absorboituvat kuplien noustessa sulan pintaan. Puhalluspuhdistus on tehokas menetelmä vedyn ja muiden epäpuhtauksien poistoon, mutta vaatii vielä lisää tutkimusta prosessin toiminnan parantamiseksi. Yhdistelmäpuhdistusmetodeissa on

nimensä mukaisesti käytössä kaksi tai useampia puhdistusmenetelmiä paremman lopputuloksen aikaansaamiseksi. [18]

Kiinassa on kehitetty mielenkiintoinen menetelmä magnesiumseosten puhdistamiseen. Sulan itsepuhdistustekniikka (melt self-purifying technology) hyödyntää raudan ja muiden epäpuhtausmetallien muuttuvaa liukoisuutta magnesiumsulaan vaihtelevissa lämpötiloissa. Kuva 4 esittää magnesiumin ja raudan tasapainopiirrosta, mutta sama pääperiaate pätee myös magnesiumseoksille. Epäpuhtauksien erottaminen sulasta perustuu tasapainopiirroksessa likvidus- ja solidus-käyrien välissä olevaan puuroalueeseen. Puuroalueelle tultaessa epäpuhtausmetallit erottuvat kiinteäksi faasiksi magnesiumsulassa, josta ne voidaan erotella. Tällä menetelmällä voidaan saavuttaa hyvin puhtaita magnesiumseoksia ja käytettävät lämpötilat ovat melko alhaisia. Kokeissa AZ61-seosta kuumennettiin uunissa upokkaassa. Metalli kuumennettiin 750 °C:seen, sulaa sekoitettiin ja jäähdytettiin sitten 630 °C:seen, jossa sulaa pidettiin 30–90 minuuttia. Rauta ja rautaa sisältävät yhdisteet kiinteytyivät sulasta ja painuivat upokkaan pohjalle. Seoksen koostumuksen tutkimiseksi otetut näytteet otettiin upokkaan yläosasta. Rautapitoisuus seoksessa laski 150:ta miljoonasosasta 20:een miljoonasosaan. Rautapitoisuus pienenee enemmän lisäämällä mangaania seokseen. Menetelmä ei vaadi haitallisten juoksutteiden käyttöä. [19]



Kuva 4. *Magnesium-rauta-tasapainopiirros [20, katso 21].*

Seostamalla on vaikea parantaa mekaanisia ominaisuuksia riittävästi ja voidaan joutua turvautumaan kuitu- tai partikkelilujittamiseen. Komposiiteilla, joiden matriisi koostuu magnesiumseoksesta, voidaan parantaa magnesiumin heikkoja ominaisuuksia, kuten lujuusominaisuuksia ja korkeiden käyttölämpötilojen kestävyyttä, tinkimättä muista ominaisuuksista. Lujitteiden korkeat hinnat ja komposiitin valmistuksen hinta ovat rajoitta-

neet niiden käyttöä. Magnesium hapettuu helposti, joten perinteiset tekniikat komposiittien valmistamiseen ovat rajoitettuja magnesiumseoskomposiittien valmistamisessa. [22] Lujitteita voivat olla esimerkiksi hiilikuitu, alumiinioksidi, magnesiumoksidi ja piikarbidi. Niillä voidaan parantaa virumiskestävyyttä ja kimmokerrointa, mutta ongelmaksi voi muodostua magnesiumin reaktiivisuus. [10] Magnesiumsula muodostaa reaktiotuotteita keraamisten lujitteiden kanssa ja jos lujitteiden kontakti magnesiumsulan kanssa on liian pitkä, ne voivat liueta sulaan. [3, s. 319]

Magnesiumseoskomposiittien valmistamiseen on kuitenkin useita tekniikoita. Kenties yksinkertaisin tekniikka, sekoitusvalu, perustuu siihen, että yleensä jauhemuodossa olevat lujittavat partikkelit sekoitetaan sulaan magnesiumseokseen. Sekoitusvalutekniikka soveltuu massatuotantoon, mutta sillä on huonoja puolia. Partikkelien tasainen jakauma seoksessa voi olla vaikea saavuttaa. Jos partikkelit ovat jakautuneet epätasaisesti, mekaaniset ominaisuudet ovat erilaiset eri kohdissa kappaletta. Prosessin aikana seoksen sisään jää helposti kaasuja ja sulkeumia, jotka myös vaikuttavat negatiivisesti kappaleen mekaanisiin ominaisuuksiin tekemällä metallin rakenteesta huokoisen. Jauhemetallurgisissa menetelmissä jauhemuodossa olevat magnesiumseos ja lujitteet sekoitetaan toisiinsa, puristetaan yhteen ja sintrataan valmiiksi kappaleeksi kontrolloidussa atmosfäärissä. Tekniikka edellyttää kalliiden pulverimuodossa olevien lähtöaineiden käyttöä ja monimutkaisempia vaiheita kappaleen aikaansaamiseksi ja on siksi kalliimpi kuin muut tekniikat. Paineinflitraatio-tekniikassa sula metalli tunkeutuu huokoisen muotin sisään kapillaari-ilmiön vaikutuksesta ilman mitään avustavaa voimaa. [22] Tekniikka tarjoaa yksinkertaisen ja kustannustehokkaan ratkaisun magnesiumseoskomposiittien valmistamiseen [23, 24, katso 22] vaatien toimiakseen kuitenkin hyvän kostuvuuden metallimatriisin ja keraamisten lujitteiden välillä [25, katso 22].

Magnesiumin käyttöä ajoneuvojen valmistuksessa puoltavat sen kaikista pienin tiheys konstruktiometalleista, korkea lujuus-paino-suhde, hyvät valuominaisuudet ja koneistettavuus ja hyvä saatavuus magnesiumin ollessa yleisin konstruktiometalli maaperässä. Polymeerit ovat korvanneet metallisia ajoneuvojen osia. Polymeereihin verrattuna magnesiumseoksilla on paremmat mekaaniset ominaisuudet, magnesium kestää ikääntymistä paremmin ja on helpommin kierrätettävää. [10]

Autoteollisuutta ajatellen magnesiumilla on tärkeä kyky vaimentaa ääntä ja värähtelyjä eli niin kutsuttuja N&V-olosuhteita (Noise and Vibration). Verrattuna rautaan ja magnesiumin tärkeimpään kevytmetallikilpailijaan, alumiiniin, magnesiumilla on paremmat vaimennusominaisuudet. [26, katso 3, s. 41] Vaimentaminen tarkoittaa materiaalin kykyä

absorboida energiaa ja magnesiumilla tämä on voimakasta, koska dislokaatiot pääsevät liikkumaan helposti rakenteessa. [27] Äänen ja värinöiden vaimennettavuus riippuu kuitenkin lämpötilasta, taajuudesta, amplitudista ja dislokaatioiden määristä rakenteessa [28, 29, katso 3, s. 41]. Esimerkiksi auton voimansiirtolinjoissa järkevällä lämpötila-alueella ainoastaan puhdas, seostamaton magnesium näyttää osoittavan hyviä vaimennusominaisuuksia ja se ei taas sovi käyttöön heikon lujuutensa takia [30, 31, katso 3, s. 41]. Seosaineet lujittavat materiaalia heikentäen dislokaatioiden liikkuvuutta ja näin myös vaimennusominaisuuksia. Magnesiumilla hehkutus, suurempi raekoko ja pienempi liuenneiden aineiden pitoisuus johtavat parempiin vaimennusominaisuuksiin, koska dislokaatiot pystyvät liikkumaan helpommin rakenteessa. [32, katso 3, s. 41]

2.3 Magnesiumseosten painevalu

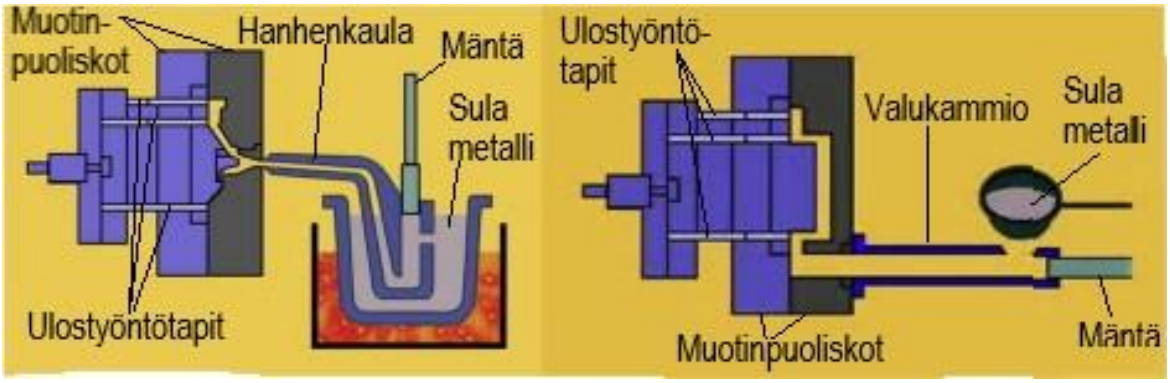
Suurin osa ajoneuvoteollisuuden magnesiumseoskomponenteista on valmistettu painevalutekniikalla. Heksagonaalisesta kiderakenteesta johtuen magnesiumseosten kylmämuovaaminen on vaikeaa ja muiden valmistusmenetelmien kuin valamisen käyttö on vähäistä. Magnesiumseosten tuotanto levyn muodossa on vähäistä ja magnesiumseoslevyä ei ole hyvin saatavilla. Prototyyppejä magnesiumseoslevyistä kylmämuovausmenetelmillä valmistetuista ajoneuvojen osista on tehty. Esimerkiksi auton etulokasuojia on muottitaottu onnistuneesti 1,2 mm paksuisesta magnesiumseoslevystä 200 °C:n lämpötilassa. Tämä lokasuoja oli 2,5 kertaa kevyempi kuin vastaava teräsohutlevystä valmistettu lokasuoja. [6, s. 269–285] Vuonna 2017 ainoa käytössä oleva sovellus magnesiumohutlevylle autossa oli Porsche Carreran keskikonsoli [8, s. 349].

Magnesiumseosten pursotusnopeudet ovat hitaampia kuin alumiiniseosten, mikä heikentää pursotettujen magnesiumseoskomponenttien kustannustehokkuutta. Pursotusnopeuden liiallinen kasvattaminen johtaa kuumahaurauteen ja mekaanisten ominaisuuksien heikkenemiseen. Kuumahaurautta syntyy, kun faasit, joilla on matala sulamispiste, sulavat pursotuksen aikana. Kuumahaurauteen vaikuttaa eniten seoksen koostumus, pursotusaihion mikrorakenne ja pursotuslämpötila. Pursotusnopeuden kasvattamisen seurauksena myös myötölujuus laskee. [6, s. 297–298]

Painevalu on muovituotteiden ruiskuvaluun verrattavissa oleva toistuva prosessi, jossa suuria määriä samanlaisia kappaleita tuotetaan ruiskuttamalla sulaa metallia korkean paineen alaisena teräsmuottiin. Tätä kaksi- tai useampiosaista muottia jäähdytetään nopeasti, kunnes kappale on jähmettynyt, muotti avataan ja kappale poistetaan muotista.

Tämän jälkeen sykli aloitetaan alusta. Painevalutekniikat jaetaan kuuma- ja kylmäkammiomenetelmiin. [6, s. 234]

Kuvan 5 mukaan kuumakammiomenetelmässä sulan metallin muottiin pakottava mäntä on jatkuvasti kosketuksissa sulaan, jota lämmittää koneeseen liitetty uuni. Kun mäntää nostetaan, sula voi virrata sylinteriin, josta on yhteys hanhenkaulaan ja muottiin. Mäntää laskettaessa sulan reitti ulospäin sulkeutuu ja mäntä pakottaa sulan hanhenkaulan kautta muottiin. Kun kappale on jähmettynyt, muotinpuoliskot avataan ja ulostyöntötapeilla työnnetään kappale ulos muotista. Kylmäkammiomenetelmässä sulaa metallia syötetään ulkopuolelta valukammioon, hydraulisesti toimivaa mäntää työnnetään eteenpäin ja mäntä pakottaa sulan muottiin. Valukammioon syötetään enemmän sulaa kuin muotin onkaloon tarvittaisiin, jotta saadaan riittävä paine onkalon täyttämiseksi kokonaan. Toisin kuin kuumakammiomenetelmässä, kylmäkammiomenetelmässä mäntä on vaakasuorassa ja mäntä ei ole jatkuvasti kosketuksissa sulaan. [6, s. 234–238]



a) *Kuumakammiomenetelmä* b) *Kylmäkammiomenetelmä*

Kuva 5. *Kuuma- ja kylmäkammiopainevalukoneiden rakenne. Muokattu lähteestä [33, s. 8].*

Kylmäkammiomenetelmässä voidaan käyttää korkeamman sulamispisteen seoksia kuin kuumakammiomenetelmässä, koska kylmäkammiomenetelmässä mäntä ei ole jatkuvasti uponneena sulaan ja on näin vähemmän altis vaurioille. Kuumakammiopainevalukoneen operoiminen on nopeampaa kuin kylmäkammiopainevalukoneen, koska sulaa ei tarvitse erikseen annostella koneeseen. Sykliaika, eli kuinka kauan aikaa kappaleen valamiseen kuluu, riippuu myös valettavan kappaleen seinämäpaksuudesta. Painevaletun kappaleen mekaaniset ominaisuudet riippuvat voimakkaasti muotin lämpötilasta ja sulan jäähtymisnopeudesta muotissa. Mitä suurempi jäähtymisnopeus, sitä pienempi raekoko ja suurempi lujuus saavutetaan. [6, s. 234–238]

Alumiiniseoksiin verrattuna magnesiumseosten valaminen on 25–50 % nopeampaa, mikä on hyvä asia tuotannon taloudellisuuden kannalta. Magnesiumseokset tarttuvat muottiin vähemmän kuin alumiiniseokset, joten muotit kuluvat vähemmän ja kestävät pidempään käytössä. Lämmön nopea johtuminen pois valetusta kappaleesta lisää muotin käyttöikää ja vähentää sykliaikaa. Magnesiumseosvaluissa käytetyt muotit kestävät noin kaksinkertaisen määrän valuja alumiiniseosvaluissa käytettäviin muotteihin verrattuna. Valetuilla magnesiumseoskappaleilla on mahdollista saavuttaa hyvä pinnanlaatu kappaleessa ja tiukemmat toleranssit kuin valetuilla alumiiniseoskappaleilla. Tämä johtuu magnesiumseosten hyvästä virtaavuudesta sulatilassa, matalasta tiheydestä ja pienestä lämpösisällöstä. Kappaleeseen voidaan suunnitella monimutkaisia muotoja ja ohuita seinämiä. Valettujen magnesiumseoskappaleiden mitat voivat olla niin lähellä lopullisia mittoja, että tarvitaan vain vähän tai ei ollenkaan jälkityöstövaiheita. [6, s. 241–252]

3. MAGNESIUMSEOKSET AJONEUVOJEN RAKENTEISSA

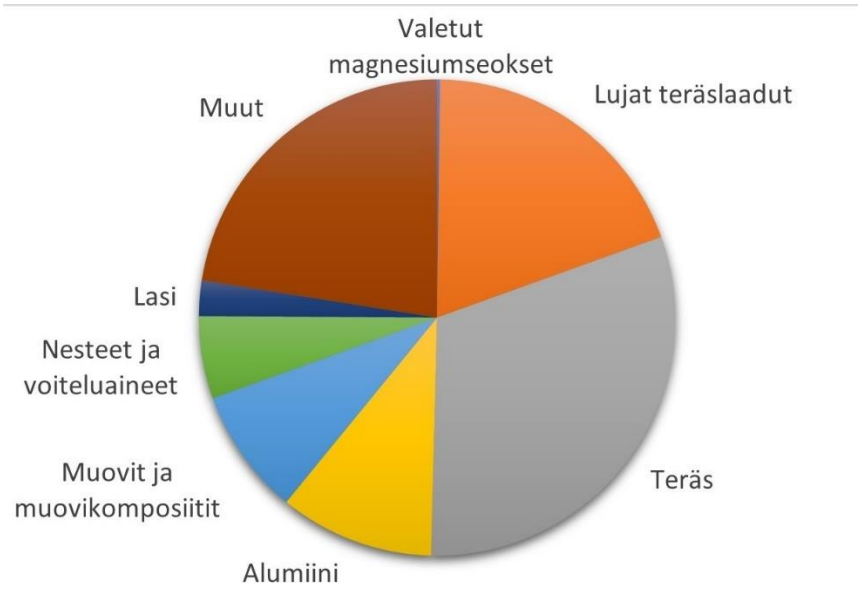
Tässä luvussa käydään läpi mitä sovelluskohteita magnesiumseoksilla on ajoneuvoissa ja mitä magnesiumin erityispiirteitä sovelluksissa pitää ottaa huomioon. Luvussa keskitytään erityisesti magnesiumseosten heikkoon korroosionkestoon.

3.1 Magnesiumseosten käyttökohteet ajoneuvoissa

Magnesiumia käytettiin kaupallisissa ajoneuvoissa ensimmäisen kerran jo 1930-luvulla, kun Volkswagen Kuplassa oli magnesiumseoksesta valmistettu moottorilohko ja Lontoossa valmistettiin kaupunkibussien osia magnesiumista [34, katso 14, s. 173]. Vuonna 1971 magnesiumin kulutus maailmassa kaikissa käyttökohteissa yhteensä oli 240 000 tonnia, josta 42 000 tonnia käytettiin Kuplan ilmajäähdytteiseen moottoriin ja vaihdelaatikkoon. Syy magnesiumseosten käyttöön oli niiden keveys ja Kuplassa magnesiumseoskomponentit painoivat yhdessä noin 20 kilogrammaa. [35] Tämän jälkeen moottoriteknologian kehityssuunnat johtivat siihen, että magnesiumin käyttö voimansiirron komponenteissa väheni ja lopulta loppui kokonaan. Moottoreille asetettiin suurempia tehovaatimuksia, mikä lisäsi niiden käyttölämpötilaa ja osiin kohdistuvia rasituksia. Käyttölämpötilan nousun vuoksi moottoreissa luovuttiin ilmajäähdytyksestä ja siirryttiin tehokkaampaan vesijäähdytykseen. Vesijäähdytyksen käyttöönotto johti siihen, että magnesiumseokset heikon korroosionkestonsa takia eivät enää olleet kilpailukykyisiä verrattuna muihin materiaalivaihtoehtoihin. [14, s. 175] Tässä vaiheessa ei ollut vielä tunnistettu raudan, kuparin ja nikkelin korroosiota kiihdyttävää vaikutusta magnesiumseoksissa [36, katso 14, s. 175]. 1990-luvulle tultaessa magnesiumseosten käyttö lähti jälleen kasvuun ja niistä valmistettiin kojelaudan rakenteita, ohjauspyöriä, imusarjoja ja erilaisia kannattimia ja kansia [14].

Kuvan 6 mukaan vuonna 2017 magnesiumseokset muodostivat edelleen vain 0,2 % keskimääräisen Pohjois-Amerikassa valmistetun henkilöauton massasta [37]. Erilaiset teräslaadut käsittävät noin puolet henkilöauton massasta. Kuvasta voidaan huomata, kuinka alumiinin ja suurlujuusteräksien lisääntynyt käyttö on vienyt käyttökohteita magnesiumseoksilta. Esimerkiksi Chevroletin automallissa Corvette Z06 käytettiin magnesiumseoksesta valmistettua moottorin alapalkkia vuodesta 2006 vuoteen 2013. Palkki kannattelee moottoria auton rakenteissa. Autossa oli samaan aikaan myös alumiininen runko, vaihtoehtona tavalliselle teräsrungolle. Moottorin alapalkin materiaaliksi valittiin

magnesiumseos, koska painevalettu magnesiumseos mahdollisti suuren suunnittelunvapauden osan muodoille ja auton etuosasta saatiin tehtyä kevyempi. Itse osa tarjosi painonsäästöä riittävän pienellä hinnalla verrattuna alumiiniseen osaan. Magnesiumseoksesta valmistettu alapalkki piti kuitenkin liittää auton muihin rakenteisiin ja osan rajapinnoille piti toteuttaa perusteellinen eristäminen korroosion estämiseksi. Lopputuloksena korroosioneston hinta aiheutti sen, että alumiinisesta moottorin alapalkista tuli houkuttelevampi ratkaisu. [2]



Kuva 6. *Pohjois-Amerikassa valmistettujen henkilöautojen materiaalien keskimääräiset massaosuudet. Perustuu lähteeseen [37].*

Pohjois-Amerikassa magnesiumseoksia käytetään paljon voimansiirtolinjan osana nelivetoisten ajoneuvojen jakolaatikoissa. Euroopassa magnesiumseosten käyttö on laajentunut ovien karmeihin, keskikonsolin suojuksiin ja moottorilohkoihin ja vaihteiston osiin. Niin Euroopassa, Aasiassa kuin Pohjois-Amerikassakin magnesiumseoksista valmistetaan istuinten runkoja, ohjauspyöriä, ohjaustangon osia, venttiilikoppeja ja kojelautoja. Korin ja alustan osia valmistetaan edelleen hyvin rajoitetusti magnesiumseoksista. [3, s. 291–292]

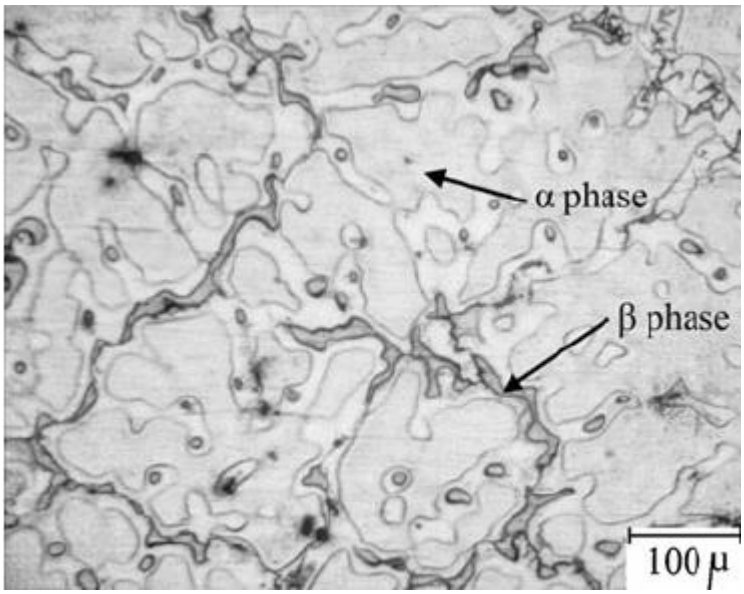
3.2 Magnesiumseosten korroosio

3.2.1 Korroosioreaktiot

Magnesiumseoksille tapahtuu sekä yleistä korroosiota, jossa magnesium reagoi ympäristönsä kanssa että galvaanista korroosiota, jossa magnesium epäjalompana metallina reagoi kosketuksessa jalompaan metalliin. Yleinen korroosio tapahtuu kosteassa ympäristössä, kun magnesium reagoi sähkökemiallisesti veden kanssa tuottaen vetykaasua ja magnesiumhydroksidia. Anodilla magnesium liukenee Mg^{2+}-ioneiksi ja katodilla H^{+}-ionit vastaanottavat magnesiumin luovuttamat kaksi elektronia. [38, s. 585–586] Kokonaisreaktio esitetään kaavassa 2 [39]. Magnesiumseokset muodostavat pinnalleen oksidikerroksen, mutta se ei suojaa magnesiumia korroosiolta. MgO-kalvon Pilling-Bedworth-suhde on noin 0,80. Kalvo on pehmeä, huokoinen ja huonosti sitoutunut magnesiumin pintaan. [40]

$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2 \tag{2}$$

Korroosionopeuteen vaikuttavat seosaineet ja niiden pitoisuudet seoksessa. Alumiinipitoisuuden vähentäminen kasvattaa korroosionopeutta magnesiumseoksissa. Alumiini muodostaa magnesiumin kanssa kaksi faasia, α-faasin ja β-faasin ($Mg_{17}Al_{12}$). α-faasi muodostaa matriisin, johon β-faasi on sijoittunut. β-faasi on sähkökemiallisessa jännitesarjassa jalompi kuin α-faasi. Anodireaktio, jossa magnesium luovuttaa elektroneja tapahtuu α-matriisissa. Kuvan 7 mukaisesti tummempana näkyvä β-faasi muodostaa verkoston α-matriisin ympärille ja estää korroosion etenemistä rakenteessa. Jos seoksen alumiinipitoisuutta vähennetään, myös β-faasin osuus rakenteessa vähenee ja korroosio nopeutuu. [38, s. 586]



Kuva 7. *Magnesium-alumiiniseoksen mikrorakenne [41].*

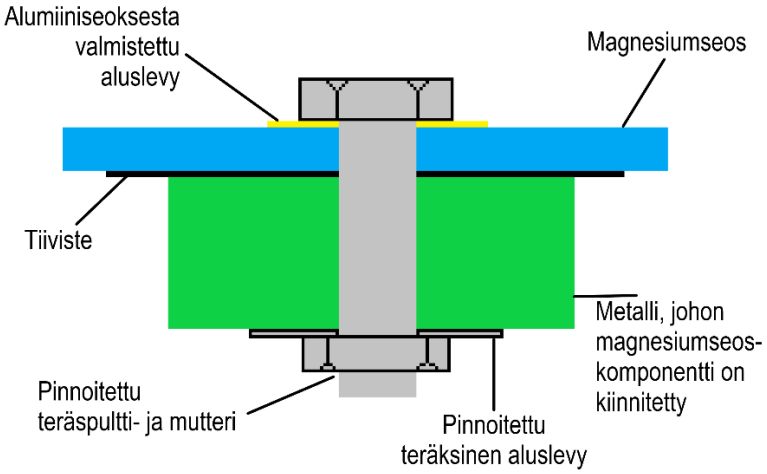
Galvaaninen korroosio on yleistä korroosiota suurempi uhka magnesiumseoksista valmistetuissa ajoneuvojen osissa. AZ91-seoksesta tehtyjä jakolaatikoita on käytetty auton korin sisällä ilman mitään suojaa yleistä korroosiota vastaan. Magnesiumin potentiaali sähkökemiallisessa jännitesarjassa on kaikkia muita konstruktiometalleja alhaisempi. Jos magnesiumseoskomponentti on liitetty suoraan esimerkiksi rautaan ja läsnä on myös elektrolyytti, kuten natriumkloridin vesiliuos, magnesium syöpyy liitoskohdan alueelta voimakkaasti. Magnesium hapettuu eli luovuttaa elektroneja raudalle ja rauta ottaa luovutetut elektronit vastaan eli pelkistyy. Magnesiumin syöpyminen on sitä voimakkaampaa, mitä suurempi potentiaaliero magnesiumilla ja magnesiumiin liitetyn metallin välillä on. Magnesiumin epäjaloudesta johtuen magnesiumseoskomponenttien suojaaminen uhrianodilla on vaikeaa. Seostamalla magnesiumiin muita metalleja ei voida välttyä galvaaniselta korroosiolta, vaan ainoastaan hidastaa sen tapahtumista. [38, s. 585–586]

3.2.2 Magnesiumseoskomponenttien kiinnittäminen ajoneuvojen rakenteisiin

Galvaanisen korroosion vuoksi magnesiumseoksista valmistettujen komponenttien kiinnittämisessä teräkseen ja alumiiniin pitää käyttää erilaisia eristystekniikoita, jotta magnesiumseos ei ole suorassa kosketuksessa toiseen metalliin. Kiinnittämisessä käytettyihin pultteihin ja muttereihin liitetään polymeereistä valmistettuja aluslevyjä ja kiinnikkeitä pinnoitetaan polymeereillä, jolloin sähköinen liitos magnesiumin ja kiinnikkeen välillä kat-

keaa. Käytettävillä polymeerimateriaaleilla pitää olla suuri puristuslujuus, jotta ne kestävät autoteollisuudessa käytetyt korkeat kiristysmomentit. Jotta galvaaniselta korroosiolta suojautuminen on riittävää, aluslevyjen koon pitää olla sellainen, että magnesiumseoksen ja pultin pään välillä on vähintään 10 mm etäisyys. [40, s. 495–497] Hyväksi ratkaisuksi on osoittautunut pulttien päiden kotelointi kokonaan paksun polymeerikerroksen sisään. Tällainen eristäminen suojaa komponenttia tehokkaasti galvaaniselta korroosiolta, mutta lisää komponenttien asentamisen kustannuksia. Kiinnikkeitä on pinnoitettu myös tina-sinkki-, sinkki-lyijy- ja sinkki-kobolttipinnoitteilla. Näiden pinnoitteiden korroosiota estävä vaikutus on ollut vaihtelevaa. Tina-sinkkipinnoitteella päällystetty teräspultti esti magnesiumin korroosiota lähes yhtä hyvin kuin polymeeripinnoite, mutta sinkki-kobolttipinnoitteella korroosionopeus oli sama, kuin ilman pinnoitetta. [42, katso 40, s. 496]

Champrenault et al. [1] esittivät tutkimuksessaan ratkaisun magnesiumseoksesta valmistettujen voimansiirtolinjan tukikappaleiden kiinnitykseen alumiiniseoksesta valmistettuun moottorilohkoon. Kiinnitystä on havainnollistettu kuvassa 8. Alumiiniseoksesta A380 valmistettu moottorilohko sisältää seosaineina kuparia ja rautaa, mikä tekee moottorilohkosta metallien sähkökemiallisessa jännitesarjassa jalomman verrattuna magnesiumseokseen. Moottorilohkon ja tukikappaleiden väliset kiinnikkeet piti eristää jollain tavalla galvaanisen korroosion ehkäisemiseksi. Kappaleiden kiinnikkeiksi valittiin tavalliset teräspultit, jotka päällystettiin sinkkipitoisella pinnoitteella. Magnesiumseoksesta tehdyn tukikappaleen ja pultin pään välille laitettiin 5000/6000-sarjan alumiiniseoksesta valmistettu aluslevy. 5000 ja 6000- sarjan seokset sisältävät seosaineena magnesiumia. Pulttia kiristettäessä pultin reiän kummatkin päät tiivistyivät, jolloin reikään ei päässyt kulkeutumaan suolavettä tai muuta elektrolyyttiä, joka voisi saada aikaan galvaanisen kennon ja magnesiumin syöpymisen. Tutkimuksessa esitellyn ratkaisun galvaanista korroosiota estävä vaikutus oli tehokas, sillä edellä mainittuja osia käytettiin vuoden 2013 Cadillac ATS sedan-automallissa [40, s. 497].



Kuva 8. *Magnesiumseoksesta valmistetun komponentin kiinnitys toiseen metalliin galvaanisen korroosion riskin pienentämiseksi. Perustuu lähteeseen [1].*

Varteenotettava vaihtoehto magnesiumseoksista valmistettujen komponenttien kiinnittämiseen on alumiiniseoksista valmistetut pultit. Niillä on etuja perinteisiin teräspultteihin nähden. Alumiiniseoksista valmistetut pultit pienentävät ajoneuvon massaa. Valitsemalla oikea alumiiniseos pultin materiaaliksi vältetään galvaaninen korroosio, joka tapahtuisi teräspultteja käytettäessä. Lisäksi alumiinipulttien esijännitys laskee vähemmän kuin teräspulttien muuttuvissa lämpötiloissa. [43] Magnesiumseoksen AZ91 lämpölaajenemiskerroin (27,3 10^{-6} °C^{-1} [44]) on lähempänä alumiiniseoksen A380 lämpölaajanemiskerrointa (22,7 10^{-6} °C^{-1} [45]) kuin teräksen AISI-C 1040 lämpölaajenemiskerroin (11,7 10^{-6} °C^{-1} [46]). Kun teräspulteilla kiinnitetyn magnesiumseoskappaleen lämpötila kasvaa, kappale laajenee enemmän kuin pultti. Pultin kappaleeseen kohdistama puristava voima ylittää kappaleen myötölujuuden ja kappaleen viilentyessä puristava voima relaksoituu. Ruuviliitoksen esijännitys häviää vähitellen. Alumiiniseospulteilla kiinnitettyä magnesiumseoskappaletta kuumennettaessa kappale ja pultit laajenevat lähes samassa tahdissa. Myötölujuutta ei saavuteta ja ruuviliitoksen esijännitys säilyy. [40, s. 498] Alumiiniseospulttien käyttöä rajoittaa se, että teräs on lujempaa kuin alumiini. Autoteollisuuden kiinnitystarvikkeisiin tarvitaan erityisen lujia alumiiniseoksia. Sovelluksia on olemassa, esimerkiksi Audin W12 -moottorissa magnesiumseoksesta valmistettu imusarja on kiinnitetty alumiiniseoksesta valmistetuilla ruuveilla sylinterikanteen [43].

Ajoneuvojen magnesiumseoskomponenteissa rakokorroosio on riski. Tiestä lentävä muta, joka sisältää korroosiota aiheuttavia ioneja (esim. Fe^{2+}, Cu^{+}), voi tukeutua pulttien ja aluslevyjen alle ja muihin komponenttien liitoskohtiin. Elektrolyytti jää näihin rakoihin

paikoilleen ja aiheuttaa siellä korroosiota. Suunniteltaessa magnesiumseoskomponentteja pitää komponentit muotoilla sellaisiksi, että kosteus ei ole jatkuvasti läsnä komponentin pinnalla. Komponentti voidaan suunnitella siten, että elektrolyyttiä ei pääse ollenkaan komponentin liitoskohtiin tai siten, että komponentissa on kanavia, joita pitkin suolavesi ja muut elektrolyytit voivat virrata pois. [40, s. 492–498]

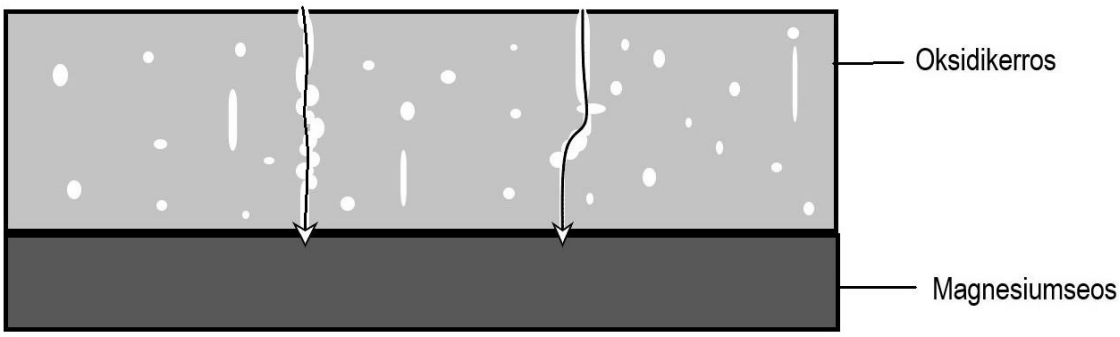
3.2.3 Magnesiumseoskomponenttien pinnoitusmenetelmät

Magnesiumseoksista valmistetut komponentit ovat alttiita korroosiolle. Komponentit voidaan korroosion estämiseksi pinnoittaa niiden suojaamiseksi kosteudelta, tiestä tulevalta suolavedeltä ja kosketukselta sähkökemiallisen jännitesarjan jalompiin metalleihin. Tässä alaluvussa esitellään käytössä olevia ja vasta kehitteillä olevia pintakäsittelymetodeja.

Magnesiumseoksille on kehitetty lukuisia menetelmiä, joissa kappaleen pintaan muodostetaan ohut suojaava kalvo kemiallisilla tai sähkökemiallisilla käsittelyillä elektrolyytin läsnä ollessa. Tällaiset pinnoitteet parantavat korroosionkestoa, mutta yksinään ne eivät tarjoa suurta hyötyä. Ne ovat hyvin ohuita ja niitä käytetäänkin tästä syystä muiden pinnoitteiden, kuten maalin kanssa. Kaikista yleisin käytetty pinnoitusmenetelmä magnesiumseoksille on kromaattipinnoite. Menetelmässä magnesiumkappale upotetaan kromaatti-ioneja CrO_4^{2-} sisältävään liuokseen. Metallia liukenee liuokseen ja metallin ja liuoksen rajapinnalla pH-arvo muuttuu. Tämän seurauksena kromin yhdisteitä saostuu magnesiumseoskappaleen pinnalle ohueksi kalvoksi. [3, s. 242–243] Pinnoitteen korroosiota estävä vaikutus perustuu tiheään magnesium/kromihydroksideja sisältävään kalvoon [47, katso 3, s. 243]. Kromaattipinnoitteiden haittapuolena on niiden myrkyllisyys ihmisille ja ympäristölle ja niiden käyttö onkin loppumassa [3, s. 242].

Magnesiumia ei voida pinnoittaa autoteollisuudessa usein käytetyillä fosfaattipinnoitteilla. Fosfaattikylvyssä teräskomponenttien pintaan muodostetaan ohut sinkki- tai rautafosfaattikerros. Fosfaattipinnoitteisten teräskomponenttien pinta on karkea, minkä ansiosta maali tarttuu pintaan hyvin. [48, s. 181] Fosfaattipinnoitteiseen magnesiumiin maali ei sen sijaan tartu hyvin. Fosfaattikylpyyn liuenneet magnesiumionit voivat saastuttaa kylvyn, jolloin pinnoitusteho muille metalleille heikkenee. Lisäksi galvaanisen korroosion vuoksi muiden metallien pinnoittamisesta tulleet metalli-ionit voivat heikentää magnesiumin korroosionkestoa merkittävästi. [49, katso 38, s. 589]

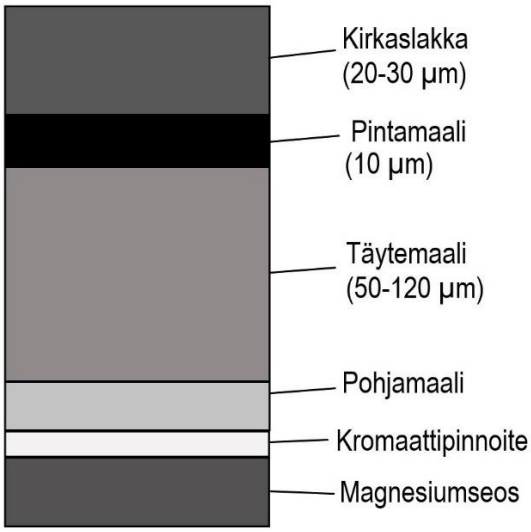
Anodisointimenetelmässä komponentti upotetaan anodisointiliuokseen ja komponentin pinnalle muodostetaan keinotekoisesti paksumpi oksidikalvo sähkövirran avulla. Magnesiumoksidikiteet kasvavat tässä menetelmässä kappaleen pinnalle pylväsmäisessä muodossa. Pylväsmäisten kiteiden vuoksi oksidikalvon ja magnesiumin väliin jää huokosia ja avoimia reittejä, kuten kuvassa 9 on esitetty, joita pitkin kosteus voi päästä magnesiumin pinnalle aiheuttamaan korroosiota. Anodisoinnilla saadaan kuitenkin kova, säänkestävä pinnoite kappaleeseen, kunhan anodisoitu pinnoite tiivistetään. Tiivistäminen vähentää pinnoitteessa olevia huokosia, tehden pinnoitteesta nimensä mukaisesti tiiviimmän. [40, s. 499–500] Tiivistäminen voidaan suorittaa esimerkiksi erilaisilla pohjamaaleilla [50]. Halvemman, nopeamman ja tiiviimmän anodisointimenetelmän kehittäminen on tärkeä tutkimusaihe magnesiumin tutkimuksessa. Anodisoinnissa tarvittavien kemikaalien, anodisointikylvyn infrastruktuurin ja materiaalinkäsittelyn hinta johtavat osaltaan siihen, että alumiiniseoksista valmistetut komponentit ajoneuvojen osina ovat magnesiumseoskomponentteja kilpailukykyisemmin hinnoiteltuja. [40, s. 506]



Kuva 9. *Anodisointimenetelmällä valmistettu huokoinen oksidikerros magnesiumseoksen pinnalla. Perustuu lähteeseen [50].*

Orgaanisia pinnoitteita käytetään komponentin päällimmäisinä pinnoitekerroksina ja usein yhdessä anodisoidun pinnan kanssa. Orgaaniset pinnoitteet estävät veden, hapen ja ionien kulkeutumisen magnesiumseoksen ja ympäristön välillä ja estävät näin korroosion. [51, katso 52] Orgaaniset pinnoitteet sisältävät sideaineita, liuottimia, väriaineita ja lisäaineita, kuten kovettavia ainesosia [53]. Kappaleen pinta pitää käsitellä huolellisesti ennen kuin se pinnoitetaan orgaanisesti. Muuten pinnoite tarttuu huonosti metalliin. [54] Jotta orgaaninen pinnoite suojaisi magnesiumseosta korroosiolta, pinnoitteen pitää olla yhtenäinen, itseparantuva ja siinä ei saa olla kuplia. Pinnoitteen pitää myös tarttua hyvin metalliin kiinni. Orgaanisia pinnoitteita muodostetaan monella eri menetelmällä, kuten maalaamalla ja pulveripinnoitteilla. [52]

Ajoneuvojen magnesiumseoskomponenteissa käytetään yleensä sähkökemiallisten pinnoitteiden lisäksi useampaa orgaanista maalikerrosta, joilla on eri toiminnot komponentin suojaamisessa. Maalikerrokset voivat olla esimerkiksi pohjamaali, täytemaali ja päällystyslakka. Maalikerroksiin voidaan yhdistää myös pulveripinnoite. Kuvassa 10 on esitetty autoissa käytetty magnesiumseoskomponenttien pinnoitusjärjestelmä. Kromaattipinnoitteen ja usean eri maalikerroksen yhdistelmällä saavutetaan erinomainen korroosionkestävyys. [3, s. 253]



Kuva 10. *Magnesiumseoksesta valmistetuissa auton vanteissa käytetty pinnoitusjärjestelmä. Perustuu lähteeseen [55, katso 54].*

Elektrostaattiset pulveripinnoitteet valmistetaan ruiskuttamalla hienojakoista pulveria magnesiumseoskomponentin pinnalle. Pulveriin kohdistetaan sähkövaraus ja metalliin vastakkaismerkkinen sähkövaraus, jolloin ne tarttuvat toisiinsa. Pulvereissa, toisin kuin monissa muissa orgaanisissa pinnoitteissa, ei käytetä liuottimia mikä tekee pulverimenetelmästä ympäristöystävällisen pinnoitusmenetelmän. [54] Menetelmässä on haittapuolensa. Pulverin täytyy olla hyvin kuivaa ja pinnoitteesta tulee paksu. Syvät onkalot, joita on valetuissa magnesiumseoskappaleissa, on hankala pinnoittaa. Korkea lämpötila, jossa pulveri ruiskuttamisen jälkeen kovetetaan kappaleen pintaan, voi olla liian korkea magnesiumseoksille, joilla on matala sulamispiste. [52]

Galvaanisen korroosion nopeus riippuu katodin ja anodin pinta-alojen suhteesta. Koska magnesiumseoskomponentit pinnoitetaan ennen komponentin liittämistä ajoneuvon muihin osiin, on olemassa riski, että pinnoite vahingoittuu liittämisen aikana. Jos kompo-

nentti saa tarpeeksi syvän naarmun, syntyy anodi, jolla on hyvin pieni pinta-ala suhteessa katodina toimivaan teräskomponenttiin, johon magnesiumseoskomponentti on kiinnitetty. Galvaaninen korroosio lähtee etenemään naarmun alueelta nopeasti. Pinnoittamattoman magnesiumseoskomponentin tapauksessa galvaaninen korroosio tapahtuisi tasaisemmin komponentissa. Pinnoitteen pitää olla niin luja ja sitkeä, että se kestää komponentin asennuksen vahingoittumatta, kuten myös ajoneuvon ajon aikaisen osien liikkumisen. [38, s. 590] Pinnoite ei saa halkeilla ajoneuvon tärinästä johtuen.

4. YHTEENVETO

Magnesiumseosten käyttö erityisesti muiden, kuin kalliimpien ajoneuvojen konstruktiomateriaalina, on edelleen vähäistä. Primäärimagnesiumin valmistusprosesseissa, magnesiumseosten mekaanisissa ominaisuuksissa, korroosionkestossa ja pinnoitusmenetelmissä tulisi todennäköisesti tapahtua kehitystä paremmiksi ja kustannustehokkaammiksi, jotta magnesium voisi nähdä laajempaa käyttöä ajoneuvojen konstruktiomateriaalina.

Primäärimagnesiumin tuotannon energiankulutus täytyisi saada laskemaan, jotta magnesiumia voitaisiin perustellusti käyttää ajoneuvojen konstruktiomateriaalina liikenteen päästöjen vähentämiseksi. Vähentynyt polttoaineenkulutus ei kompensoi riittävästi magnesiumin tuotantoon käytettävän Pidgeon-prosessin hiilenpolttoa ja noin 280 MJ/kg energiankulutusta. Tulevaisuudessa ratkaisu tähän voisi olla elektrolyysimenetelmä, jolla päästään alumiinin tuotantoa alhaisempaan energiankulutukseen.

Nykyisten magnesiumseosten mekaaniset ominaisuudet ovat edelleen liian heikkoja moniin ajoneuvojen sovelluskohteisiin. Matala kimmokerroin ja erityisesti korkeammissa lämpötiloissa tapahtuva viruminen vaikeuttavat magnesiumseoskomponenttien käyttöä. Jotta magnesiumin tärkein ominaisuus, suuri lujuus-paino-suhde, pääsisi oikeuksiinsa ajoneuvojen komponenteissa, tulisi kehittää uusia magnesiumseoksia, joilla on paremmat mekaaniset ominaisuudet ja parempi korroosionkesto. Myös kustannustehokkaampia menetelmiä magnesiumseoskomposiittien valmistamiseen tarvitaan. Magnesiumseoskomposiitit mahdollistavat materiaalin ominaisuuksien räätälöinnin tiettyyn suuntaan ja virumiskestävyyden parantamisen ja kimmomoduulin korottamisen muista mekaanisista ominaisuuksista tinkimättä. Alumiiniseoksiin verrattuna magnesiumseosten valaminen on halvempaa ja nopeampaa, koska magnesiumseokset virtaavat hyvin sulatilassa ja tarttuvat muottiin vähemmän kuin alumiiniseokset. Muotit kestävät käytössä pidempään.

Luvussa 2 esitetty kalsiumin mikroseostus magnesiumiin voi tulevaisuudessa olla osa ratkaisua yleisen korroosion hidastamiseksi. Galvaaninen korroosio voidaan välttää magnesiumseoskomponenttien oikeaoppisella kiinnittämisellä ajoneuvon rakenteisiin. Alumiiniseospultit ovat kiinnittämisessä kiinnostava vaihtoehto, sillä niillä on galvaanisen korroosion estymisen lisäksi muitakin etuja teräspultteihin nähden, kuten painonsäästö.

Sähkökemiallisten ja orgaanisten pinnoitteiden yhdistelmällä saavutetaan riittävä korroosionkesto magnesiumseoskomponenteille. Jos anodisointimenetelmää komponenttien pinnoittamiseksi saataisiin kehitettyä halvemmaksi, nopeammaksi ja paremman tiiveyden ja korroosiokeston tuottavaksi, magnesiumseokset voisivat olla todella varteenotettava vaihtoehto alumiiniseoksille ajoneuvojen konstruktiomateriaalina.

LÄHTEET

[1] M. Champrenault, C.A. Maas, J. Cunningham, Magnesium powertrain mount brackets: New application of material being used in this sub-system for vehicle mass reduction, 2007, doi: 10.4271/2007-01-1031.

[2] W.J. Joost, P.E. Krajewski, Towards magnesium alloys for high-volume automotive applications, Scr. Mater., 128, 2017, pp. 107–112, doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.07.035.

[3] M.O. Pekguleryuz, K.U. Kainer, A.A. Kaya, Fundamentals of magnesium alloy metallurgy, Philadelphia, PA, Woodhead Pub., 2013.

[4] J. Du, W. Han, Y. Peng, Life cycle greenhouse gases, energy and cost assessment of automobiles using magnesium from chinese pidgeon process, J. Clean. Prod., 18, (2), 2010, pp. 112–119.

[5] M. Komesaroff, Metal bulletin monthly, 2000, pp. 58.

[6] H.E. Friedrich, B.L. Mordike, Magnesium technology: Metallurgy, design data, applications, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin / Heidelberg, 2005, doi: 10.1007/3-540-30812-1.

[7] H. Watarai, Trend of research and development for magnesium alloys, Science and Technology Trends, 2006, pp. 84–97.

[8] O. Faruk, J. Tjong, M. Sain, Lightweight and sustainable materials for automotive applications, Boca Raton, Taylor & Francis, CRC Press, 2017.

[9] Rautametallit, Tampereen teknillinen yliopisto, Materiaaliopin laitos, 2005, Viitattu 26.2.2021

[10] B.L. Mordike, T. Ebert, Magnesium: Properties — applications — potential, Materials science & engineering: A, Structural materials: properties, microstructure and processing, 302, (1), 2001, pp. 37–45, doi: 10.1016/S0921-5093(00)01351-4.

[11] P.H. Fu, L.M. Peng, H.Y. Jiang, W.J. Ding, C. Zhai, China foundry 11, 2014, pp. 277–286.

[12] F. Pan, M. Yang, X. Chen, A review on casting magnesium alloys : modification of commercial alloys and development of new alloys, Journal of materials science & technology; Journal of Materials Science & Technology, 32, (12), 2016, pp. 1211–1221, doi: 10.1016/j.jmst.2016.07.001.

[13] MakeItFrom.com, Saatavissa: https://www.makeitfrom.com/, Viitattu 24.2.2021

[14] J. Rowe, Advanced materials in automotive engineering, Philadelphia, Pa., Woodhead Pub., 2012.

[15] M. Deng, L. Wang, D. Höche, et al., Approaching “stainless magnesium” by ca micro-alloying, Mater. Horiz., 8, (2), 2021 pp. 589–596, doi: 10.1039/D0MH01380C.

[16] H. Pan, C. Yang, Y. Yang, et al., Ultra-fine grain size and exceptionally high strength in dilute Mg–Ca alloys achieved by conventional one-step extrusion, Mater. Lett., 237, 2019, pp. 65–68, doi: 10.1016/j.matlet.2018.11.080.

[17] S. Zhang, B. Wei, H. Lin, Investigation on MgO inclusions and refining mechanism of magnesium alloy, Zhuzao/Foundry, 52(7), 2003, pp. 488.

[18] H. Cao, M. Huang, C. Wang, S. Long, J. Zha, G. You, Research status and prospects of melt refining and purification technology of magnesium alloys, Journal of Magnesium and Alloys, 7, (3), 2019, pp. 370–380.

[19] F. Pan, X. Chen, T. Yan, et al., A novel approach to melt purification of magnesium alloys, Journal of magnesium and alloys, 4, (1), 2016, pp. 8–14, doi: 10.1016/j.jma.2016.02.003.

[20] Q. Guo, G. Wang, G. Guo, Binary alloy phase diagram of nonferrous metal, Chemical Industry Press, Beijing, 2009.

[21] R. Cao, G.W. Xu, H.X Zhu, et al., Weldability and distortion of mg az31-to-galvanized steel plug welding joint by cold metal transfer method, Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2016, pp. 1–12.

[22] L. Chen, Y. Yao, Processing, microstructures, and mechanical properties of magnesium matrix composites: A review, Acta Metall Sin (Engl Lett.), 27, (5), 2014, pp. 762–774, doi: 10.1007/s40195-014-0161-0.

[23] Z.K. Qin, J.K. Yu, X.Y. Zhang, Trans. nonferrous met. soc. China, 2005, pp. 371.

[24] V. Kevorkijan, S.D. Sˇkapin, Mater. manuf. process., 24, 2009, pp. 1337.

[25] B.C. Pai, G. Ramani, R.M. Pillai, K.G. Satyanarayana, J. mater. sci, 30, 1995, pp. 1903.

[26] J.C. Kaufman, Damping of light metals, Materials in Design Engineering, 56(2), 1962, pp. 104–112.

[27] W. Riehemann. Damping in magnesium and magnesium alloys, Magnesium alloys and their applications, 2000, pp. 657–664.

[28] A. Granato, K. Lücke, J. appl. phys., 27, 1956, pp. 583–587.

[29] A.E. Schwaneke, Effect of preferred orientation on the damping capacity of magnesium alloys, Metallurgical Transactions, 2, 1971, pp. 3453–3460.

[30] A.A. Baikov, Institute of metallurgy. translated from metallovedenie i termicheskaya obrabotka, Metallov, 11, 1970, pp. 48–51.

[31] G. Fantozzi, C. Esnouf, S.M. Seyed Reihani, G. Revel, Acta metall., 32, 1984, pp. 2175–1281.

[32] Metalscope, 1965, pp. 7–10.

[33] P. Kapranos, D. Brabazon, S.P. Midson, S. Naher, T. Haga, 5.02 - advanced casting methodologies: Inert environment vacuum casting and solidification, die casting, compocasting, and roll casting, 2014, pp. 3–37.

[34] E. Emley, Principles of magnesium technology, 1st ed. Oxford, England, Pergamon Press, Ltd, 1966, pp. 828.

[35] H. Friedrich, S. Schumann, Research for a “new age of magnesium” in the automotive industry, J. Mater. Process. Technol., 117, (3), 2001, pp. 276–281, doi: 10.1016/S0924-0136(01)00780-4.

[36] J. Hillis, The effects of heavy metal contamination on magnesium corrosion performance, 1983.

[37] S.C. Davis, R.G. Boundy, Transportation energy data book: Edition 39, 39th ed., Oak Ridge National Laboratory, 2020, pp. 4–26, Saatavissa: https://tedb.ornl.gov/, Viitattu: 2.4.2021

[38] S.N. Mathaudhu, A.A. Luo, N.R. Neelameggham, E.A. Nyberg, W.H. Sillekens, Essential readings in magnesium technology, Vol 9781118858943, Somerset, Wiley, 2014, 10.1002/9781118859803.

[39] G.L. Song, A. Atrens, Corrosion mechanisms of magnesium alloys, Advanced engineering materials, 1, (1), 1999, pp. 11–33, doi: 10.1002/(SICI)1527-2648(199909)1:13.0.CO;2-N.

[40] G. Song, Corrosion prevention of magnesium alloys, Cambridge, UK, Woodhead Publishing Limited, 2013.

[41] P Asadi, M.K.B. Givi, N. Parvin, A. Araei, M. Taherishargh, S. Tutunchilar, On the role of cooling and tool rotational direction on microstructure and mechanical properties of friction stir processed AZ91, Int. J. Adv. Manuf. Technol., 63, (9), 2012, pp. 987–997, doi: 10.1007/s00170-012-3971-0.

[42] D. Hawke, T. Ruden, Galvanic compatibility of coated steel fasteners with magnesium, SAE transactions, 104, 1995, pp. 358–362.

[43] C. Friedrich, Reliable light weight fastening of magnesium components in automotive applications, 2004, doi: 10.4271/2004-01-0136.

[44] L. Jason, R. Santos. Magnesium Matrix Composites for Elevated Temperature Applications, 2007, doi: 10.4271/2007-01-1028.

[45] A. Kearney, E.L. Rooy, Aluminum Foundry Products, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Vol 2, ASM Handbook, ASM Handbook Committee, ASM International, 1990, pp. 127.

[46] A.P. Boresi, R.J. Schmidt, Advanced Mechanics of Materials (6th Edition) - Appendix A: Average Mechanical Properties of Selected Materials, John Wiley & Sons, 2003, pp. 658.

[47] A. Simaranov, S. Marshakov, Y. Mikhailovskii, The composition and protective properties of chromate conversion coatings on magnesium, Protection of metals, 28, 1992, pp. 576–580.

[48] M.A. Omar, The automotive body manufacturing systems and processes, 1st ed. Somerset, Wiley, 2011, doi: 10.1002/9781119990888.

[49] G.G. Wang, K. Stewart, R. Berkmortel, J.I. Skar, Corrosion prevention for external magnesium automotive components, SAE Technical Papers, 2001, doi: 10.4271/2001-01-0421.

[50] C. Blawert, W. Dietzel, E. Ghali, G. Song, Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments, Advanced engineering materials, 8, (6), 2006, pp. 511–533, doi: 10.1002/adem.200500257.

[51] G.P. Bierwagen, Prog. organic coat., 1996.

[52] J.E. Gray, B. Luan, Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review, J. Alloys Compounds, 336, (1–2), 2002, pp. 88–113, doi: 10.1016/S0925-8388(01)01899-0.

[53] G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, Corrosion protection by organic coatings: Electrochemical mechanism and novel methods of investigation, Electrochim Acta, 45, (15), 2000, pp. 2515–2533, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00348-0.

[54] R. Hu, S. Zhang, J. Bu, C. Lin, G. Song, Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings, Progress in organic coatings, 73, (2–3), 2012, pp. 129–141, doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.10.011.

[55] R. Gadow, E.J. Gammel, F. Lehnert, D. Scherer, J.I. Skar, Coating system for magnesium die castings in class A surface quality, Magnesium Technology 2000, 2000, pp. 492.