ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО- ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи

Трофимов Николай Вадимович

Новые материалы и технологии для литья изделий из магниевых сплавов

специальность

2.6.17. - Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
Кандидат технических наук,
Дуюнова В.А.

Москва 2023 г.

Благодарность

Автор выражает благодарность ведущему научному сотруднику НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ к.т.н., Мухиной И.Ю. и научному руководителю к.т.н. начальнику НИО «Титановые, магниевые, бериллиевые и алюминиевые сплавы» Дуюновой В.А. за наставничество и консультативную помощь в подготовке диссертационной работы.

Автор выражает признательность за содействие в исследованиях, оказанное при выполнении работы:

к.х.н. Хаскову М.А. – в части исследований составов флюса и разработки параметров сушки флюса.

Леонову А.А. – в части разработки состава флюса и холоднотвердеющей смеси.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 11
1.1 Технологии, применяющиеся при производстве магниевых сплавов 11
1.1.1 Выплавка с использованием флюса 11
1.1.2 Выплавка в защитной газовой атмосфере 13
1.1.3 Экологический аспект производства магниевых сплавов 16
1.2 Материалы, применяющиеся при выплавке магниевых сплавов 18
1.2.1 Литейные флюсы 18
1.2.2 Газовые среды 22
1.2.3 Модификаторы 25
1.2.4 Рафинирование и фильтрация 26
1.2.5 Современные технологии применяемые при изготовлении холоднотвердеющих смесей 28
1.3 Оборудование для выплавки магниевых сплавов 30
1.3.1 Печи электросопротивления 31
1.3.2 Индукционное оборудование 32
1.3.3 Печи с газовым обогревом 33
1.3.4 Формовочное оборудование для изготовления литейных форм 34
1.3.5 Дополнительное оборудование 36
1.4 Анализ опыта применения и особенности использования электрического тока при выплавке жаропрочных сплавов. 36
1.5 Выводы и постановка цели и задач исследований. 38
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ 41
2.1 Используемые материалы и методы исследований 41
2.2 Используемое оборудование 43

ГЛАВА 3. НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЛИТЬЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ 45
3.1 Исследование и разработка нового флюса для плавки магниевых сплавов 45
3.1.1. Разработка температурно-временных параметров сушки 55
3.2 Исследование и разработка состава холодно-твердеющей смеси с защитной добавкой для магниевых сплавов. 64
3.2.1 Разработка состава смеси 64
3.2.2 Регенерация формовочной смеси. 71
3.3 Исследование современной технологии выплавки магниевых сплавов в газовой среде с использованием индукционной установки 76
3.3.1 Влияние защитной газовой атмосферы на свойства и коррозионную стойкость магниевых сплавов систем Mg-Al-Zn и Mg-РЗЭ-Zr 76
3.3.2. Выплавка в защитной атмосфере 78
3.3.3 Исследование влияния силы тока на механические свойства магниевых сплавов системы Mg-Al-Zn, Mg-РЗЭ-Zr и химическую неоднородность сплава системы Mg-РЗЭ-Zr 81
3.4 Опробование разработанных параметров плавки с использованием газов в промышленных условиях 88
ГЛАВА 4. ВЫВОДЫ 96
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 98
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 108
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 109

ВВЕДЕНИЕ

Для создания новых изделий с повышенной надежностью и весовой эффективностью из металлических материалов необходимо использование сплавов с низкой плотностью и высокой удельной прочностью. Наилучшим материалом, удовлетворяющим данные требования, являются литейные магниевые сплавы. Ввиду технологических особенностей, непосредственно влияющих на качество полуфабриката и обеспечивающих бездефектное литье, для получения высокого качества изготавливаемой продукции необходимо учитывать особенности плавки, литья, технологические параметры плавильного оборудования. Указанные факторы являются ключевыми и могут быть достигнуты за счет использования современного оборудования и технологий производства магниевых сплавов и полуфабрикатов из них.

Актуальность работы

В условиях ограниченных поставок импортных материалов или полный их запрет не дружественными странами подталкивает металлургические предприятия корректировать технологический цикл производства. Использование импортных флюсов при производстве выявило необходимость разработки отечественных аналогов.

В настоящее время, при производстве изделий стали уделять внимание снижению массы изделий, в связи с этим проявляется большой интерес к магниевым сплавам, как в Российской Федерации, так и за рубежом. Для изготовления сложных деталей из магниевых сплавов, которые невозможно получить путем механической обработки, используют литейные сплавы, отлитые в разовые формы, изготовленные по технологии ХТС или методом 3D печати. Ввиду того, что эти технологии разрабатывались не только для магниевых сплавов, составы не содержат каких-либо защитных добавок, необходимых для магниевых сплавов. Используемые противопригарные покрытия полностью не гарантируют защиту от возгорания металла в форме, в связи с чем, существует необходимость в разработке

высокотехнологичного состава холоднотвердеющей смеси.

Развитие магниевой промышленности подталкивает предприятия к использованию новых технологий и усовершенствованию имеющихся мощностей для повышения качества условий производства литейных магниевых сплавов. Одной из основных проблем при выплавке магниевых сплавов остается обеспечение надежной защиты расплава от окисления, а также повышение чистоты металла за счет снижения неметаллических включений, ухудшающие показатели качества литого металла. При выплавке магниевых сплавов данным методом, в особенности сплавов, содержащих РЗЭ и цирконий, является неоднородность химического состава. Для обеспечения сплава требуемым содержанием легирующих элементов, равномерно распределенных во всем расплаве, необходимо стабильное перемешивание расплава, избежание резкого падения температуры жидкого металла, равномерное нагревание тигля по всему объему, применение специальных составов флюсов и газовых смесей при выплавке.

Указанные проблемы определили постановку и решение научной задачи по исследованию и разработке новых составов флюса, холоднотвердеющей смеси, а также параметров технологии магниевого литья при выплавке в индукционных печах с использованием газовой среды, включая защитные и рафинирующие материалы.

Объектом исследований в данной работе являются литейный флюс, холоднотвердеющая смесь и литейные магниевые сплавы системы Mg-Al-Zn и Mg-РЗЭ-Zr.

Цель работы – разработать новые материалы и технологии для литья изделий из магниевых сплавов.

Для достижения поставленной цели в работе решали следующие задачи:

1. Исследовать влияние хлористых и фтористых солей, а также параметров изготовления флюса на физические, защитные, рафинирующие свойства и характер разложения флюса, используемого при литье магниевых

сплавов систем Mg-Al-Zn и Mg-РЗЭ-Zr.

2. Исследовать влияние защитных добавок в холоднотвердеющей смеси используемой для литья магниевых сплавов систем Mg-Al-Zn и Mg-РЗЭ-Zr, на ее физико-механические свойства (прочность, осыпаемость, газопроницаемость) и термическую регенерацию.

3. Исследовать влияние защитных добавок и технологических параметров изготовления холоднотвердеющей смеси с целью повышения выхода годного литья и предотвращения возгорания магниевого расплава в форме и их влияние на механические и коррозионные характеристики полученных магниевых сплавов систем Mg-Al-Zn и Mg-РЗЭ-Zr.

4. Исследовать технологические параметры литья с использованием газовых смесей и их влияние на свойства и неоднородность химического состава магниевых сплавов систем Mg-Al-Zn и Mg-РЗЭ-Zr.

Научная новизна

1. Установлены соотношения хлористых (MgCl2, KCl, NaCl) и фтористой (CaF2) солей в совокупности с введением оксида магния и тетрафторбората калия равные 65:20:10:5, обеспечивающие рафинирующую способность флюса с формированием на поверхности магниевого расплава защитной пленки.

2. Критическое содержание фтористой соли (CaF2) в составе флюса, равное 20% (мас.), превышение которого приводит к интенсивной кристаллизации флюса и делает невозможным его практическую реализацию.

3. Предложен новый подход по обеспечению стабильных физико-механические свойств (прочности, газопроницаемости, осыпаемости) холодно-твердеющей смеси за счет введения карбамида (CH4N2O) и термического разложения смеси, для ее дальнейшее повторного использования.

Практическая ценность работы

1. Разработан состав флюса для защиты в процессе литья магниевых

сплавов от окисления и их рафинирования.

2. Разработан состав холоднотвердеющей смеси с защитной противопригарной добавкой, предотвращающей окисление магниевого расплава в формах и технологическая инструкция ТИ 1.595-24-1177-2018 на изготовление форм из холоднотвердеющих смесей для фасонных отливок.

3. Для магниевых сплавов ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25 системы Mg-РЗЭ-Zr получена зависимость однородности заданного химического состава по ТУ 1-595-24-1505-2015, ТУ 1-595-24-1598-2016 и механических свойств от величины силы тока индуктора при плавке. Определена сила тока в индукторе (100-150 А) обеспечивающая повышенные прочностные свойства магниевых сплавов, в том числе, равномерное распределение редкоземельных элементов и циркония по всему объему.

4. Сформулированы практические рекомендации для промышленного использования технологии бесфлюсовой плавки, на основании которых разработаны технологические рекомендации.

5. Разработанная технология плавки в защитной атмосфере магниевого сплава системы Mg-РЗЭ-Zr (МЛ10) внедрена в производственных условиях Филиала АО «ОДК» «ОМО им. П.И. Баранова».

<u>На защиту выносятся:</u>

1. Установленные закономерности влияния хлористых и фтористой солей, а также параметров изготовления флюса на физические (плотность, температура плавления, влажность), защитные, рафинирующие свойства и характер разложения флюса для литейных магниевых сплавов.

2. Выявленные особенности влияния защитных добавок и технологических параметров изготовления на физико-механические свойства (прочность, осыпаемость, газпроницаемость), термическое разложение холоднотвердеющей смеси, а также механические (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение) и коррозионные (скорость коррозии в 3-х %-ном растворе NaCl по выделению водорода)

характеристики магниевых сплавов систем Mg-Al-Zn и Mg-РЗЭ-Zr.

3. Установленное влияние технологических параметров литья с использованием газовых смесей на свойства (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение) и неоднородность химического состава магниевых сплавов.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных по теме исследования, постановке цели и задач исследований, планировании и проведении экспериментов, выборе методов исследований; проведении испытаний и исследований составов литейных флюсов, холоднтвердеющей смеси, защитной газовой атмосферы и технологии ее использования, параметров силы тока индуктора при выплавке на индукционной установке, выполнении анализа, обобщении и формулировании выводов, подготовке к публикации результатов исследований.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается применением комплекса современного аттестованного оборудования и методик исследований, метрологической обеспеченностью оборудования, большим объёмом экспериментальных данных и их статистическим анализом. Достоверность результатов работы подтверждается согласованностью полученных данных и выявленных зависимостей с общими теоретическими представлениями о литейных магниевых сплавах и технологиями изготовления полуфабрикатов из них, а также результатами исследований в данной области, известными из литературных источников.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях: «Современные достижения в области создания перспективных легких сплавов и покрытий для авиационной и космической техники» (Москва) 2021.

«Использование РЗМ как основной фактор, влияющий на повышение температуры воспламенения и механические свойства перспективного пожаробезопасного магниевого сплава» (Москва) 2021.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 7 работ в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов, списка использованных источников, и двух приложений. Содержит 109 страниц машинописного текста, в том числе 16 рисунков и 28 таблиц. Библиографический список включает 107 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Технологии, применяющиеся при изготовлении полуфабрикатов из магниевых сплавов

Плавка и литье магния и сплавов на его основе является сложным технологическим процессом и обуславливается в первую очередь химической активностью магния как элемента периодической таблицы Менделеева. В процессе плавления происходят сложные процессы взаимодействия с окружающей атмосферой, использующимися в процессе плавки материалами, оборудованием.

1.1.1 Выплавка с использованием флюса

Наиболее распространенным методом изготовления полуфабрикатов из магниевых сплавов является технология выплавки с использованием защитных и рафинирующих флюсов, обеспечивающих защиту от окисления жидкого расплава и очищение от вредных примесей и неметаллических включений.

Использование флюсов в промышленном производстве ухудшает экологическую обстановку в рабочей зоне. В связи с этим активно начинают разрабатывать современные технологии в производстве, а именно использование электрических и индукционных печей и газовых сред для защиты модифицирования и рафинирования жидкого расплава.

При обычном способе плавки магниевых сплавов с применением хлористых флюсов рафинирование сплавов от неметаллических включений производится флюсами. Для этой цели применяются хлористые или фтористые флюсы. Рафинирующее действие флюсов заключается в растворении неметаллических включений или в химическом взаимодействии флюсов. При выстаивании сплава под флюсом, находящиеся в сплаве неметаллические включения под действием силы тяжести конвекционных токов, входят в соприкосновение с флюсом, и адсорбируется им. Для

ускорения процесса полного удаления неметаллических включений из сплава последний перемешивается. При замешивании флюса в сплав происходит смачивание флюсом взвешенных в сплаве неметаллических включений, агломерация их и осаждение на дно и стенки тигля. Самым главным неметаллическим загрязнением, которое рафинирующий флюс должен извлекать из металла, является окись магния. Кроме окиси магния в расплаве может присутствовать нитрид магния, образующийся при взаимодействии магниевого расплава с азотом атмосферы [1].

По мнению некоторых авторов извлечения окиси магния из расплава при рафинировании его хлористыми флюсами происходит путем растворения окиси магния во флюсе или путем образования хлорокиси. Образование хлорокиси происходит в результате взаимодействия хлористого магния, присутствующего во флюсе, с окисью магния. Благодаря этому окись магния целиком переходит в твердую хлорокись. В подтверждение образования хлорокиси следует отметить, что основную роль в рафинировании магниевых сплавов играет хлористый магний. Рафинирующее действие, вероятно, в наибольшей мере обусловлено тем, что крупинки хлорокиси магния обволакиваются расплавом хлористых солей, который смачивает их лучше, чем расплав металла, и увлекаются со всей массой флюса [2].

Присутствующий в хлористых флюсах фтористый кальций и образовавшийся по обменной реакции фтористый магний частично растворяют окислы, способствуют лучшему отделению флюса от металла и этим улучшают рафинирование.

В случае применения для рафинирования бесхлоридного флюса, в составе которого имеется фтористый магний, благодаря его способности соединяться с окисью магния образуется фторокись. По литературным данным растворимость окиси магния во фтористых солях больше, чем в хлористых солях и это свойство фтористых солей имеет существенное значение при рафинировании магниевых сплавов. Выстаивание расплава при

температуре 750-780 ºС обеспечивает почти полное осаждение из сплава окислов и нитридов. [3].

Кроме твердых неметаллических включений в расплаве могут присутствовать в растворенном или не растворенном состоянии газы. Минимальное количество растворенного водорода, которое может привести к образованию пористости составляет 14-15 $см^3$/100 г.[8].

При плавке под флюсом процесс рафинирования – удаления из расплава неметаллических включений интенсифицируется за счет смачивания флюсом включений, адсорбции и отделения от расплава. Такой технологический процесс обеспечивает получение качественного литья, однако, даже при незначительных отклонениях от составов флюса и режимов плавки возможно попадание флюса в отливки, возникновение флюсовой коррозии и появление брака. Флюсовая коррозия недопустима в магниевом литье. Во избежание пропуска в производство брака по флюсовой коррозии в технологический цикл введен контроль литья на флюсовую коррозию, что повышает трудоемкость и удлиняет цикл производства.

Исходя из изложенного, необходимо отказываться от использования в технологическом процессе любых солей содержащих ионы хлора и как следствие встает вопрос о замене технологии на процесс бесфлюсовой плавки магниевых сплавов [4].

1.1.2 Выплавка в защитной газовой атмосфере

Использование флюсов в промышленном производстве ухудшает экологическую обстановку в рабочей зоне. В связи с этим активно разрабатываются современные «зеленые» технологии, а именно использование газовых сред для защиты модифицирования и рафинирования жидкого расплава. В качестве газовых сред используют как отдельные газы такие как аргон, элегаз так и в виде смесей элегаз-аргон, элегаз-углекислота.

Для выплавки магниевого сплава в защитной атмосфере необходимо технологическое решение, а именно подведение газовой среды к расплаву и

введение в расплав. В патенте №2701248 описана технология использования защитной газовой среды при выплавке системы Mg-Al-Zn-Mn. Над поверхностью расплавленного жидкого магния расположена трубка с кольцеобразной нижней частью, в которой проделаны отверстия для подачи газа на поверхность расплава для защиты от окисления. Распределение смеси газов по всей поверхности исключает наличие угара, и снижает количество донного слива. Разработчики в качестве защитной атмосферы используют смесь содержащую бескислородный углеродосодержащий и инертный газы в соотношении (1:10 и 1:20) [5].

Работы по исследованию дегазации магниевых сплавов гелием, аргоном, азотом, четыреххлористым углеродом, хлором и смесью хлора или инертного газа с четыреххлористым углеродом проводились многими отечественными и зарубежными исследователями. Важным преимуществом гелия и аргона в сравнении с другими упомянутыми газами является их инертность и нетоксичность. Кроме этого, аргон и гелий не диффундируют в металл.

При применении азота для дегазации магниевых сплавов, начиная с температуры плавления металла, образуется нитрид магния Mg_3N_2, который загрязняет сплав. Процесс дегазации заключается в пропускании пузырьков инертного или другого газа через расплав. При этом присутствующий в расплаве водород или другой газ диффундирует в пузырек до тех пор, пока парциальное давление его внутри пузырька выравнится с давлением в сплаве. В первоначальный момент парциальное давление водорода в пузырьке пропускаемого газа равно нулю, а затем увеличивается до его давления в расплаве. [6]

Однако, практически, полного выравнивания давления водорода в пузырьке пропускаемого газа не происходит, так как пузырек быстро всплывает на поверхность. По литературным данным дегазация расплава обеспечивается при продувке 0,5% аргона от веса плавки.

Скорость продувки аргоном при плавке в тигельных печах составляет порядка 20-23 л/мин. с продолжительностью до 30 минут в зависимости от объема жидкого металла. Продолжительная дегазация расплава инертными газами приводит к росту зерна сплава. Поэтому в целях одновременного проведения дегазации расплава и его модифицирования рекомендуют обрабатывать сплав инертным газом с четыреххлористым углеродом.

При обработке расплава хлором, последний пропускают через сплав со скоростью, исключающей выплескивание расплава. Продувание хлором в количестве больше 3% приводит к росту зерна сплава и ухудшению коррозионной стойкости. Температура сплава при его хлорировании составляет 740- 760 ºС. При более высокой температуре энергично идет реакция образования $MgCl_2$, что увеличивает вероятность попадания хлористых флюсовых включений в отливку.

Пропускание через расплав газа кроме дегазации сплава ведет также к его рафинированию от неметаллических включений. При прохождении пузырьков инертного газа они адсорбируют и увлекают с собой твердые неметаллические частицы. Прилипание к пузырьку в расплаве твердых частичек способствует лучшей дегазации расплава, ибо на них могут налипать пузырьки выделившегося из металла газа т.е. они являются адсорбентами газа.

На эффект рафинирования газами большое влияние оказывает температура и вязкость расплава, размеры и скорость выделения рафинирующих газовых пузырьков.

Литературные данные по рафинированию магниевых сплавов газами основываются главным образом на исследовательских работах. В промышленности не во всех литейных цехах освоено рафинирование магниевых сплавов газами, в большинстве случаев используют стандартную флюсовую технологию. [7].

1.1.3 Экологический аспект производства магниевых сплавов

Литейное производство относится к числу наименее благоприятных по условиям труда; вследствие недостаточного уровня механизации; высокой материалоемкости; образования в ходе процесса веществ вредных для здоровья человека и разнообразия неорганизованного выброса в атмосферу веществ, загрязняющих окружающую среду.

Технический процесс с интенсификацией производственных процессов в литейном производстве во многих случаях сопровождается повышением нагрузки на опорно-двигательный аппарат работающих. В результате литейное производство остается одним из источников профессиональных заболеваний. На этом фоне на производствах существует дефицит профессиональных кадров.

Более детальное ознакомление с состоянием условий труда в литейных цехах магниевых сплавов позволяет отметить следующее:

Технология приготовления расплава для фасонного литья магниевых сплавов, до появления бесфлюсовой технологии заключалась в использовании флюса при выплавке, выполняющего защиту от окисления и возгорания, для рафинирования расплава от неметаллических и некоторых металлических примесей и отделения (осаждения) образующихся шлаков на дно тигля. Разливка при традиционной технологии ведется с использованием ковшей или непосредственно из тиглей. Струя расплава припыляется серой. При флюсовой технологии время проведения плавки составляет 3-3,5 часа. Применение флюсов для защиты расплава от горения является источником выделения в рабочую атмосферу цеха и окружающую атмосферу фтора, хлора, фтористого и хлористого водорода, образующихся в результате термодеструкции фтористых и хлористых солей. Концентрация фтористого водорода и хлора в цехах возрастает при загрузке в печи металла и присыпке его флюсом и особенно в процессе рафинирования и разбора его ковшами для разливки по формам. Разливка сопровождается интенсивным образованием и выделением сернистого ангидрида (SO_2). Для удаления

вредных веществ и всех источников пыли при выплавке магниевых сплавов под флюсом в цехах магниевого литья не достаточно использование эффективных местных вентиляций. В результате удаления вредных веществ из цехов, рабочая зона обеспечивается общеобменной вентиляцией, рассчитанной на удаление из цехов теплоизбытков выделяемых при выплавке.

В промышленности по традиционной технологии в процессе изготовления магниевых сплавов, для защиты от окисления используются флюсы обеспечивающие создание защитного слоя флюса между расплавом и воздухом. Если поверхностное натяжение расплавленного флюса на границе с газовой фазой велико, флюс хорошо смачивает металл, сплав не может разорвать пленку флюса, оказывается отделенным от соприкосновения с воздухом. В этом случае с воздухом взаимодействует флюс, который предохраняет сплав от окисления.

Более надежная защита шихты от окисления обеспечивается, когда входящие в состав флюса соли разлагаются при нагревании их на воздухе с образованием оксосоединений или окислов металлов и газов – хлора, фтора, хлористого и фтористого водорода. При этом большая часть образующихся газов выделяется в окружающую атмосферу предприятия, выпускающего магниевое литье, что создает неблагоприятные условия для работающих сотрудников из-за загрязнения среды. [8-9].

Известна работа [10] по проведению исследования токсичности шестифтористой серы и ее содержание в ПДК рабочей зоны. Оценка токсичности вещества при однократном инголяционном воздействии является общепринятым тестом в промышленной токсикологии. В работе проводили испытания различных концентраций шестифтористой серы (от 300 г/м^3 до 3200 г/м^3) и их влияние на животных. По результатам исследований было установлено, что максимальная концентрация привела к развитию у животных явления наркоза (вялости, снижения подвижности). Летальных исходов выявлено не было. Воздействие остальных испытанных

концентраций шестифтористой серы не вызвало развития у животных видимых симптомов интоксикации. В работе отмечалось, что концентрация 1500 г/м^3 и ниже не сопровождалась значимым для организма снижением кислорода, снижение составило до 15%. При концентрации 300 г/м^3 снижение содержания кислорода во вдыхаемом воздухе не превышало 1%, что никак не влияет на организм. Таким образов, проведенное исследование показало, что шестифтористая сера является мало токсичным соединением. Проявление вредного действия вещества в условиях предельных концентраций связаны в основном с недостатком кислорода во вдыхаемом воздухе. В целях изучения опасности развития хронических отравлений проводились исследования длительных воздействий шестифтористой серы на животных, и результатам которых было установлено что предельная концентрация вещества близка к порогу хронического действия.

Выполненное исследование токсичности и опасности шестифтористой серы в условиях кратковременного и длительного воздействия на организм показало, что указанный газ является биологически инертным веществом. По характеру действия и параметрам токсикометрии шестифтористая сера может быть сравнена с фреонами, ПДК в воздухе рабочей зоны которых находятся на уровне 1000 мг/м^3 . Учитывая низкую токсичность шестифтористой серы, малую опасность развития острого и хронических отравлений, а также отсутствие отдаленных эффектов действия этого вещества, в качестве ПДК установлена 5 г/м^3.

1.2 Материалы, применяющиеся при выплавке магниевых сплавов

1.2.1 Литейные флюсы

В процессе плавки для защиты от окисления и очищения расплава от неметаллических включений используют флюсы – смеси хлористых и фтористых солей. В зависимости от назначения флюсы подразделяют на покровные и рафинирующие, универсальные.

Покровные флюсы предназначены для защиты расплава от окисления и

соприкосновения с кислородом. Основными характеристиками, влияющими на эту способность, являются:

- температура плавления – чем она ниже температуры плавления расплава и чистого магния, тем быстрее флюс расплавится и покроет защитной пленкой зеркало металла;
- поверхностное натяжение для предотвращения оседания флюса в расплав ввиду большего удельного веса по сравнению со сплавами;
- вязкость – при плавке и заливке расплава в формы флюс должен образовывать плотную прочную пленку. Стоит отметить, что указанная характеристика также влияет на способность флюса отделяться от расплава при его заливке для предотвращения попадания его в форму. При зачерпывании расплава ковшом пленка флюса должна быть эластичной, легко отводиться в сторону и не расплываться по поверхности расплава.
- плотность – флюс должен иметь плотность ниже плотности расплава, чтобы при расплавлении не осаждался на дно тигля, а сохранял пленку на поверхности.

Рафинирующие флюсы за счет повышенной плотности позволяют отделять расплав от примесей и неметаллических включений (окислов, нитридов). Способность флюса очищать расплав зависит от следующих свойств:

- плотность при рабочих температурах 650 – 850 °С большую, чем плотность сплава, что обеспечит осаждение частиц флюса на дно тигля;
- адсорбция – флюс должен хорошо адсорбировать на себя неметаллические включения и примеси при выстаивании.

Помимо перечисленных свойств, влияющих на поведение флюса в расплавленном состоянии, необходимо упомянуть следующие: малая гигроскопичность, так как использование влажного флюса является одной из основных причин насыщения сплава водородом и увеличения микрорыхлоты

в отливках; способность флюса сыпаться, чтобы достаточно легко наносить его на поверхность расплава и как можно быстрее покрыть ее; пассивность по отношению к футеровке печи, основному металлу и легирующим элементам. [11-12]

Разнообразие составов магниевых сплавов, способы их приготовления вызывают необходимость применения различных составов флюсов. Наибольшее распространение на отечественных предприятиях-изготовителях магниевых сплавов и отливок из них получили флюсы, представленные в таблице 1.

Представленный в таблице 1 бариевый флюс является основой для производства других флюсов на металлургических заводах. Применение данного флюса в процессах плавки и приготовления литейных магниевых сплавов нецелесообразно ввиду его большой жидкотекучести (малой вязкости), что увеличивает вероятность попадания флюса в отливки в процессе заливки по формам. Добавка 5 % фтористого кальция увеличивает вязкость флюса, улучшая рафинирующие способности бариевого флюса. Путем механического смешения его с бариевым флюсом получают флюс ВИ-2. Данный флюс обладает хорошими защитными и рафинирующими свойствами и нашел широкое применение при плавке литейных магниевых сплавов. Однако флюс ВИ-2 обладает следующими недостатками – небольшая вязкость и незначительная разность в плотностях жидкого флюса и металла увеличивает вероятность попадания этого флюса в отливки в процессе заливки металла по формам, что вызывает флюсовую коррозию, из-за которой бракуют отливки.

Брак деталей по флюсовой коррозии обычно проявляется после механической обработки и составляет 1,5 – 5 %.

С целью избавления от флюсовой коррозии разрабатывались флюсы на основе фтористых солей (бесхлоридные), однако, такие флюсы обладали низкими защитными свойствами из-за высокой (710 – 800 °С) температуре плавления. При применении таких флюсов требуется использование второго

– хлористого – флюса, для плавления и рафинирования металла. При ковшевой разливке металла по формам применение бесхлоридных флюсов приводит к большому угару металла. Из-за указанных недостатков бесхлоридные флюсы не нашли применения в магниевом литье. [13]

Основная функция литейных флюсов для магниевых сплавов – это защита от окисления и образования оксидных пленок на поверхности Окисленная поверхность расплава может привести к образованию включений в отливке, что негативно скажется на механических свойствах сплава. Литейные флюсы также могут содержать добавки способствующие повышению текучести а также уменьшению содержания газовых раковин и пузырьков в отливках. Это может повысить качество и снизить количество брака в отливках. [14]

Универсальный флюс может обеспечивать как защитные функции, препятствующие контакту с кислородом, так и рафинирующие способности.

Для различных систем сплавов используются различные флюсы как отечественные, так и зарубежные.

В таблице представлены отечественные и зарубежный флюсы используемые в производстве.

Таблица 1. Химический состав флюсов

Марка флюса	Основные компоненты, %							Примеси, %, не более			Содержание влаги
	Магний хлористый	Калий хлористый	Барий хлористый	Кальций фтористый	Алюминий фтористый	Магний фтористый	цинк фтористый	Сумма хлоридов кальция и натрия	Магния окись	Нерастворимый остаток	
ВИ2	38,0-46,0	32,0-42,0	5,0-8,0	3,0-5,0	-	-	-	10,0	1,5	1,5	3,0
ФЛ5-3	32,0-42,0	27,0-37,0	5,0-8,0	6,0-10,0	6,0-16,0	-	-	10,0	2,5	1,5	2,0
ФЛ7	33,0-38,0	29,0-39,0	5,0-8,0	10,0-16,0	-	-		4,0-12,0	1,5	-	2,0

Флюс ВИ2 имеет в своем составе добавки фтористого кальция. Этот флюс широко применяется при производстве магниевых сплавов систем Mg-Al-Zn, Mg-РЗЭ-Zr, Mg-Zn-Zr. При использовании данного флюса для выплавки сплавов содержащих цирконий и РЗЭ расход флюса увеличивается ввиду того что выплавку и легирование сплавов проводят при более высоких температурах по сравнению с системой Mg-Al-Zn. Усвояемость легирующих РЗЭ и циркония ниже по сравнению с флюсом ФЛ7.

Флюс марки ФЛ5-3 содержащий смесь карналлита и хлористого бария применяется только для приготовления сплавов повышенной чистоты системы Mg-Al-Zn.

Флюс ФЛ7 нашел применение в частности для сплавов системы содержащих цирконий и РЗЭ, таких как МЛ9, МЛ10, МЛ19.

Недостатками флюсов ФЛ5-3 и ФЛ7 является то, что они нашли применение только конкретным системам сплавов, и их нельзя назвать универсальными флюсами.

Использование флюсов с одной стороны препятствует образованию очагов возгорания на поверхности и очистке расплава от ненужных примесей и включений, с другой стороны применение флюсов влияет на общую коррозионную стойкость и наличие флюсовой коррозии на уже полученных отливках.

Также использование флюсов при выплавке приводит к угару металла, кроме того необходимо оставлять донный слив в объеме не менее 15-20%, что значительно увеличивает необходимый объем выплавки основного материала [15-17]

1.2.2 Газовые среды

Использование флюсов способствуют образованию флюсовых включений на поверхности отливок, что в свою очередь вызывает интенсивную флюсовую коррозию и приводит готовое механически

обработанное литье к браку, поэтому действующие предприятия оснащаются оборудованием и технологиями по выплавки с использованием газовых сред.

При плавке с использованием газовых сред по-новому решаются вопросы защиты от окисления, модифицирования и рафинирования магниевых сплавов.

Элегаз (Sf6) – это сернистый гексафторид, который состоит из одного атома серы и шести атомов фтора. Молекула SF6 имеет октаэдрическую форму и считается одним из самых инертных и стабильных химических соединений. Элегаз обладает высокой электроизоляционной способностью. Однако элегаз может оставаться в атмосфере очень долго, что может приводить к образованию парникового эффекта.

Диоксид серы (SO_2) – состоит из одного атома серы и двух атомов кислорода. Это бесцветный газ с резким запахом, который образуется при сжигании топлива, содержащего серу или при нагревании серных соединений. Диоксид серы широко применятся в различных отраслях, включая производство кислот, бумажной и целлюлозной и текстильной промышленности, консервации пищевой промышленности. Диоксид серы нашел применение для защиты от окисления магниевых сплавов при выплавке. Однако диоксид серы является опасным газом, негативно влияющим на окружающую среду и человека. В связи с этим, во многих странах применение диоксида серы стараются снижать, а также внедряют специальные системы очистки для предотвращения выбросов.

Аргон (Ar) – относится к инертным газам, является самым распространенным в атмосфере. Атомы аргона не образуют молекулы, так как они имеют полностью заполненные электронные оболочки, что делает их стабильными и не реакционноспособными.

Диоксид углерода (CO_2) состоит из одного атома углерода и двух атомов кислорода, образующих линейную молекулу. Молекула CO_2 является линейной, то есть оба атома кислорода расположены на одной линии с атомом углерода. Диоксид углерода нашел широкое применение в литейном

производстве. CO_2 используют при производстве литейных форм и стержней по Resol-CO_2 процессу, а также в качестве газа разбавителя для создания газовой смеси с элегазом, с целью снижения использования элегаза.

Для защиты магниевого расплава от окисления предприятия отрасли начинают использовать защитные среды при оптимизации своего производства, улучшения экологии и повышения качества получаемой продукции.

Для ведения технологического процесса при бесфлюсовой плавке магниевых сплавов используются различные смеси газов:

- $SF_6 + SO_2$;
- $SF_6 + SO_2$ + воздух;
- SF_6 + воздух;
- SF_6 + аргон;
- $SF_6 + CO_2$

В указанных смесях небольшая концентрация SF_6 не менее 0,5 % является достаточной для защиты расплава от окисления. Защита металла во время плавки ведется постоянно. Для выплавки магниевых сплавов недостаточно использование только поверхностной защиты. Вместо флюсов для модифицирования и рафинирования также используются газы. Модифицирование и рафинирование проводится как в стационарном тигле, так и в раздаточной печи. При модифицировании расплава взамен используемого серийно магнезита используют смесь содержащую бесхлоридные и хлорсодержащие фреоны а так же безскислородные углеродосодержащие газы в соотношении (1:20 и 1:30). Рафинирование проводится гелием или аргоном [18-23]

В НИЦ Курчатовский институт «ВИАМ» разработан и запатентован состав (патент №2618040) газовой смеси для защиты рафинирования и модифицирования магниевых сплавов систем Mg-Zn-Zr Mg-РЗМ-Zr, Mg-Al-Zn. В состав смеси входит углекислый газ 75-90%, шестифтористая сера 0,5-1,0%, воздух 8-23,5, одно из соединений бора 0,5 – 1,02. [24]

1.2.3 Модификаторы

Модификаторы в магниевых сплавах используются для улучшения механических свойств и вводятся в расплав в процессе плавки.

Модицифицирование магниевых сплавов основано на введение в расплав веществ, которые при охлаждении образуют высокодисперсную взвесь мельчайших тугоплавких частиц, изоморфных кристаллической структуре сплава; углеродосодержащих для сплавов системы Mg-Al-Zn, циркония, для сплавов систем Mg- РЗМ, Mg-Zn. Модифицирование магнезитом ($MgCO_3$) для широко применяемых сплавов системы Mg-Al-Zn имеет недостаток, при его взаимодействии с магнием образуется значительное количество окислов: $Mg\ CO_3 + 2Mg = 3MgO + O + C$, которые загрязняют расплав. Магнезит это основной минерал, используемый для модификации магниевых сплавов. В некоторых случаях, используют аналоги магнезита. Одним из таких аналогов является оксид алюминия. Он может использоваться для улучшения механических свойств магниевых сплавов, таких как прочность и устойвость к коррозии.

Модификаторы для магниевых сплавов могут применяться в различных формах. Наиболее распространенная форма модификаторов - порошок который добавляется в расплав, где он быстро растворяется и способствует измельчению зерна и улучшению механических свойств. Более крупная форма модификаторов – гранулы. Гранулы добавляются в расплав и медленно растворяются что позволяет более равномерно распределить модифицирующие элементы в сплаве. [25-27].

Также проводят модифицирование с использованием сплавов или лигатур, которые содержат необходимые модифицирующие элементы. Наиболее распространенным модификатором для магниевых сплавов содержащих РЗМ является цирконий. Он используется для измельчения структуры и повышения механических свойств. [28-30].

Таблетированные модификаторы – это форма модификаторов которые представляют собой компрессированные таблетки из порошков или гранул,

содержащие модифицирующие элементы. Таблетки типа гексахлорэтан вводят в расплав до полного растворения. Выбор формы модификаторов зависит от конкретных условий производства и требований к механическим свойствам и структуре.

Эффективным способом модифицирования является продувка расплава фреоном 12,13 (CF_2Cl_2, CF_3Cl, CF_4). Продувка фреоном (хладоном) осуществляется в течении 3-4 мин при 740 – 760 ºС. Расход хладона 30-40 г. на 100 кг расплава. [31].

Помимо модифицирующего эффекта продувка газами используется для удаления примесей из магниевого расплава. Примеси в магниевых сплавах могут снижать их прочность, устойчивость к коррозии и другие свойства. Продувка газами позволяет удалить примеси из расплава, таких как кислород, азот, водород, углерод и другие элемент. Газы вводятся в расплав через специальные отверстия в стенках печи и образуют пузырьки, которые поднимаются к поверхности и выводят с собой примеси.

Также продувка газами может улучшать структуру магниевых сплавов, повышать их чистоту и однородность, уменьшать количество дефектов и повышать их механические свойства. Благодаря этому, магниевые сплавы, полученные с помощью продувки газами, имеют более высокое качество и могут использоваться в боле требовательных областях промышленности, таких как оборонная, авиационная и автомобильная. [32-34].

1.2.4. Рафинирование и фильтрация

Рафинирование магниевых сплавов это процесс удаления примесей из магниевых сплавов, который позволяет повысить качество и свойства сплавов. Процесс рафинирования может производиться различными методами, включая рафинирование флюсами, газами, фильтрацией. В процессе рафинирования могут варьироваться время и объем материала для рафинирования.

Магниевые сплавы могут содержать различные примеси, такие как кремний, железо, никель их соединения и другие элементы которые негативно влияют на качество и свойства. В процессе плавки используют различные методы очистки, которые позволяют удалить примеси и повысить качество материала. При использовании флюсов примеси в процессе перемешивания выводятся на поверхность расплава и удаляются с поверхности путем снятия с зеркала металла вместе с шлаком. В случае с использованием газа применяется трубка с кольцевым наконечником. Трубка опускается в тигель и включается подача газа. В большинстве случаем для магниевых сплавов используют аргон, при этом примеси выходят на поверхность вместе с пузырьками газа и также удаляются с поверхности [35-39].

Фильтрация для магниевых сплавов используется для удаления оставшихся нежелательных примесей из расплава перед литьем. Примеси могут быть как механическими частицами, так и включениями других металлов, которые могут негативно повлиять на качество и свойства окончательного изделия. Фильтрация позволяет улучшить структуру и механические свойства сплава, а также повысить качество и точность литья. В результате процесса фильтрации уменьшается количество дефектов на поверхности изделий, трещины или другие неоднородности. Это повышает надежность и долговечность изделий, что особенно важно в производстве авиационных ответственных изделий [40-45].

При фильтрации магниевых сплавов используются материалы, которые имеют высокую термостойкость. К таким материалам относится керамика, кварц, стекловолокно и сетки из нержавеющей стали. Керамические фильтры обычно изготавливаются из оксида алюминия, оксида циркония или карбида кремния. Кварцевые фильтры также являются эффективными при фильтрации магниевых сплавов, так как они обладают высокой термостойкостью и химической инертностью. Выбор типа фильтра зависит от типа магниевого сплава, процесса литья и требований к качеству

конечного продукта. Керамические фильтры обычно используют для магниевых сплавов, содержащих высокую концентрацию соединений оксида циркония, поскольку они могут улавливать эти включения. Металлические фильтры могут быть более эффективными для удаления металлических примесей.

Фильтрация магниевых сплавов является важным этапом производства, который позволяет получить чистый и высококачественный продукт, а также может повысить производительность и уменьшить количество дефектов в процессе литья.

Технология фильтрации магниевых сплавов обычно включает в себя следующие шаги:

1. Подготовка расплава. Расплав рабочей температуры заливки обычно составляющий от 680 до 740 градусов цельсия.

2. Выбор и подготовка фильтра. Фильтр прогревается до той же температуры, что и расплав.

3. Фильтрация расплава. Расплав проходит через фильтр, который улавливает примеси и другие включения.

4. Удаление фильтра после заливки и охлаждения. [46-51].

1.2.5 Современные технологии, применяемые при изготовлении холоднотвердеющих смесей

В настоящее время при производстве отливок из магниевых сплавов используют различные технологии и составы изготовления холоднотвердеющих смесей в зависимости от оснащенности формовочного участка. Три технологии самотвердеющих составов хтс это альфа-сет процесс, хтс на основе карбамидо-фурановых и фенолофурановых смол, pep-set процесс, а также хорошо зарекомендовавшая технология в отечественном производстве resol-CO2 технология отверждаемая углекислым газом в процессе изготовления. Существуют также состава трех-четырех компонентные, однако они не нашли особого широкого применения в РФ.

Связующие компоненты холоднотвердеющих смесей при взаимодействии друг с другом смолы – катализатора и отвердителя происходит экзотермическая реакция, в результате которой компоненты переходят их жидкого состояния в твердое, образуя прочное полимерное соединение.

В качестве связующих компонентов используются фурановые смолы, карбамидно-фурановые и фенолофурановые смолы, а отвердителями для таких смол служат как водные растворы ортофосфорной кислоты, а также водно-спиртовые растворы сульфокислот. Использование указанных компонентов нашло широкое применение в 20 веке во всем мире, но ввиду современной тенденции направленной на повышение качества условий труда и экологии создаются новые более безопасные компоненты для приготовления холоднотвердеющих смесей. Фенольные и карбамидно-фурановые смолы в процессе реакции отверждения с кислотами на формовочном участке выделяют вредные испарения вредные для слизистых поверхностей и дыхательных путей работающих со смесями сотрудников. В связи с этим начались современные разработки новых компонентов для холоднотвердеющих в результате реакции которых не происходи вредных выделений, а концентрации компонентов в составе формовочного песка минимальны[52-59].

Современный процесс изготовления холоднотвердеющих смесей для цветного литья – альфа-сет процесс. В России Альфа-сет процесс используется на предприятиях более 20 лет хотя первое ее применение было в 80х годах. Первоначально использование альфа-сет процесса было в Великобритании, а уже затем в остальных европейских странах. США и Азии. В составе смеси используются фенолоформальдегидные смолы, отверждаемые эфирами. Но ввиду универсальности применения смесей для разных цветных сплавов и не только, разработке защитных противопригарных добавок конкретно для магниевого литья не уделено большого внимания.

Еще одним видом холоднотвердеющих смесей являются смеси отверждаемые газообразными реагентами. Используется модифицированная фенолформальдегирдная смола с добавками буры и гидроксида калия, что обеспечивается стабильной щелочностью смолы. При продувке газообразным реагентом - углекислым газом pH смеси переходит из щелочной в кислую область что приводит упрочнению и формированию литейной формы и стержней для последующей сборки и заливки магниевым расплавом.

Таким образцом в настоящее время большой выбор составов и технологий изготовления холоднотвердеющих смесей и каждое предприятие подбирает под свои технологические возможности[55-60].

1.3 Оборудование для выплавки магниевых сплавов

Для выплавки магниевых сплавов в зависимости от потребности производства и используются различные печи отражательные печи с газовым обогревом, печи сопротивления и индукционные установки.

В фасонно-литейных цехах магниевых цехах магниевых сплавов наилучшим образом зарекомендовали себя индукционные тигельные печи промышленной частоты и электрические или газовые шахтные печи с выемными или стационарными стальными тиглями. Применение таких печей целесообразно ввиду ограниченной растворимости железа в магнии, малой поверхности зеркала расплава, что упрощает защиту его от окисления, удобства обогрева, исключающего соприкосновение газов с расплавленным металлом, удобство расплавления металла. [61-66].

Производство, занимающееся изготовлением литейных магниевых сплавов, должно быть оснащено следующим оборудованием: формовочное, плавильное и очистительное. Наличие всех видов оборудования позволяет наладить бесперебойную работу производства.

Одним из основных элементов при бесфлюсовой плавке в печах сопротивления является крышка, которой перед началом работы накрывается

тигель печи. К крышке подводится трубка для подачи газа или газовой смеси на зеркало металла, а также предусмотрен закрываемый люк для загрузки шихты и для зачерпывания металла в процессе литья. Сравнительная степень герметизации для уменьшения потерь газовой смеси в атмосферу цеха достигается за счет асбестового уплотнения между крышкой и фланцем тигля, специальном кармане по внешнему контору крышки. Кроме крышки устройство для подачи газа включает в себя баллоны с газами, кислородный редуктор, ротаметры и резиновые шланги соединяющие между собой отдельные элементы устройства. [67-77].

1.3.1 Печи электросопротивления

Одним из методов выплавки магниевых сплавов является выплавка в печах сопротивления. Печи электросопротивления работают по принципу преобразования электрической энергии в тепловую энергию. Печи электросопротивления обладают рядом преимуществ по сравнению с другими методами плавки магниевых сплавов. Они позволяют достичь высоких температур с высокой точностью и контролировать температурный режим в процессе плавки. Кроме того, печи электросопротивления могут быть автоматизированы и управляться с помощью компьютерных систем, что позволяет повысить эффективность производства и снизить затраты на трудовые ресурсы.

Печь электросопротивления состоит из камеры нагрева, где происходит нагрев и расплавление магниевых сплавов. Камера нагрева может иметь различные габаритные размеры и форму в зависимости от потребностей конкретного производственного участка. Также в печи присутствуют нагревательные элементы провода или катушки которые используются для создания электрического поля в камере нагрева. Нагревательные элементы как правило изготавливают из других сплавов обладающих высокой температурной стойкостью и электрической проводимостью. Контроль температуры нагрева и регулировку электрического тока осуществляет

система управления, обладающая различными датчиками для точности и стабильности нагрева. Для предотвращения перегрева используется система охлаждения.

Печи электросопротивления для магниевых сплавов имеют ряд преимуществ перед другими методами нагрева. Они обеспечивают высокую точность и стабильность процесса нагрева, что позволяет получать продукцию высокого качества. Кроме того, печи электросопротивления могут быть использованы для расплавления магниевых сплавов различных систем что делает их универсальным решением для производства магниевых изделий различных габаритов и объемов. [78-82].

Однако, печи электросопротивления также имеют и некоторые недостатки. Они требуют больших затрат на электроэнергию и могут выделять значительные количества тепла, что может привести к проблемам с вентиляцией. Обычно, печи сопротивления имеют различные емкости, начиная от нескольких килограммов до нескольких тонн.

1.3.2 Индукционное оборудование

Индукционные печи для плавки магниевых сплавов являются эффективными и экономичным способом нагрева. Они работают на основе принципа индукционного нагрева, когда электрический ток проходит через катушку, создающую переменное магнитное поле, которое нагревает магниевый сплав. Индукционные печи нагревают материал быстро и равномерно, что позволяет значительно сократить время плавки и повысить производительность. Индукционные печи потребляют меньше энергии чем печи электросопротивления, так как они нагревают материал напрямую, без необходимости нагревать воздух внутри печи. Индукционные печи не используют открытый огонь, что делает их более безопасными в эксплуатации.

Также при выплавке в индукционных печах используется крышка которая предотвращает выброс вредных веществ в атмосферу при выплавке.

Однако, индукционные печи для магниевых сплавов имеют и некоторые недостатки такие как высокая стоимость и сложность ремонта в случае поломки. Также, для работы индукционных печей требуется специально подготовленные вспомогательные материалы, которые должны иметь определенную проводимость и магнитные свойства.

Наибольшее распространение в производстве начинают получать печи индукционные с тиглем из малоуглеродистой стали или нержавеющей стали. Учитывая негативное воздействия магния с водой в индукционных печах иногда используют индукторы с воздушным охлаждением вместо водяного. Графитовые или шамотные тигли не применяются при выплавке магниевых сплавов т.к. большинство флюсов, используемых при плавке, содержат хлористые и фтористые соли щелочных металлов, взаимодействующих с материалом тигля, разъедая его [83].

В зависимости от оснащенности на предприятиях использую как традиционную флюсовую технологию так современную бесфлюсовую технологию с использованием газовых сред.

1.3.3 Печи с газовым обогревом

Печи с газовым обогревом это одна из основных плавильных печей используемых на серийных предприятиях. Для выплавки в печах с газовым обогревом шахтного типа используют стационарные тигли, так как электрический обогрев таких печей нецелесообразен, поскольку принятая их форма не позволяет разместить в шатхе печи необходимое количество нагревательных элементов. Разливка металла производится с использованием разливочных ковшей. При выплавке в печах сопротивления используют выемные тигли, из которых и производится разливка металла. Объем тиглей, используемых при выплавке, составляет от 25 до 500 кг.

Печь с газовым обогревом состоит из следующих элементов:

- корпус печи из металлического каркаса, который содержит все компоненты печи

- газовая горелка используется для создания высокой температуры в печи. Может иметь различную форму и размер в зависимости от мощности и размера печи.

- регулирующая система для контроля подачи газа

- вентиляционная система для поддержания воздухообмена

- теплоизоляционный материал используется для теплоизоляции печи и сохранения температуры печи в процессе выплавки.

В зависимости от объема производства и массы отливок плавку проводят моно-процессом в тигельных печах или дуплекс-процессом: пламенная отражательная печь – тигельная печь. При производстве малогабаритных отливок используют печи со стационарным тиглем. В этом случае разливку производят разливочными ковшами чайникового типа емкостью до 20 кг. Выемные тигли называются так потому, что после плавки и обработки металла их извлекают из печи и используют как заливочный ковш. Выемные тигли обычно используют для производства крупногабаритных отливок. Нагрев тиглей производится сжиганием топлива. Недостатком указанной печи отмечается не равномерность нагрева тигля по всему объему, а также есть вероятность перегрева расплава выше температур легирования сплавов и рафинирования [84].

1.3.4 Формовочное оборудование для изготовления литейных форм

Для изготовления песчаных форм, используемых при литье магниевых сплавов, применяются различные типы формовочного оборудования.

Формовочные смеси применяются для изготовления литейных форм и стержней используемых для получения отливок и заготовок. Для изготовления форм в настоящее время в основном используют оборудование, включающее в себя как отдельные единицы - шнековые смесители, лопастные смесители, а также используют комплексы, обеспечивающие получение формовочной смеси готовой к изготовлению литейных форм.

Шнековые смесители отдельно используют на предприятиях с производством форм по CO_2 процессу. Смеситель необходим для смешивания песка со смолой, отверждаемой газом CO_2 (углекислота). Используется данный процесс при малотоннажном производстве и небольших серийных заказах ввиду достаточно трудоемкого процесса изготовления форм, а также на крупных предприятиях использующих стержни, устанавливаемые в кокиля при серийном производстве отливок из магниевых сплавов.

Для бесперебойного изготовления форм по alfa-set и pep-set процессам используют автоматизированные комплексы, обеспечивающие одновременную подачу всех необходимых компонентов на шнековый смеситель для получения формовочной смеси до 100 кг/мин. Получение большого количества формовочной смеси позволит получать формы различного объема и конфигураций.

Изготовление литейных форм также осуществляется методом 3D печати – это процесс создания трехмерной модели изделия на компьютере и последующего создания физической модели этого изделия на S-max.

S-max высокотехнологичное оборудование для 3D-печати песчаных форм, которое позволяет создавать сложные и точные формы для литья металла. Печатные песчаные формы, напечатанные на S-max обладают высокой точностью и повторяемостью, что позволяет сократить время на подготовку производства и уменьшить количество брака. Также возможно создание форм с сложной геометрией, которые раньше было невозможно изготовить традиционными способами. Другим преимуществом S-Max является экономия материалов. При традиционном производстве форм из песка требуется большое количество материалов, которые потом выбрасываются. При использовании S-max материалы используются только там где это необходимо, что позволяет сократить расходы. В целом, печатные песчаные формы, напечатанные на S-max, представляют собой

современное решение для производства сложных деталей из магниевых и алюминиевых сплавов. [85-88].

1.3.5 Дополнительное оборудование

Получение качественной продукции из литейных магниевых сплавов невозможно без проведения контроля на каждом этапе производства. Контроль включает в себя оборудование по определению качества песка и песчаных форм (прочность, газопроницаемость, осыпаемость, твердость, газоотворность).

Литейные цеха должны быть оснащены оборудованием для проведения химического экспресс анализа по основным элементам такимим как спектральные анализатороы, оптико-эмиссионные анализаторы.

Контроль качества готовой продукции осуществляется различными методами неразрушающего контроля для которых необходимы рентгеновские аппараты и томографы, а также оборудование для проведения капиллярного люминесцентного контроля.

1.4 Анализ опыта применения и особенности использования электрического тока при выплавке жаропрочных сплавов.

Проводилась работа по исследованию влияния электрического тока во время кристаллизации на структуру и механические свойства сплавов в отливках и литых образцах. Для этого использовали две схемы подвода тока к форме с использованием пластин электродов расположенных в вертикальных и горизонтальных плоскостях. В обоих случаях с увеличением силы тока с 25 до 100 А, пропускаемого через литейную форму, механические свойства их улучшаются, а содержание водорода снижается. Кроме того происходит дополнительное модифицирование которое способствует измельчению легирующих элементов и образованию мелкозернистой структуры. [89-92]

Рассмотрен способ формирования отливок в скрещенных электрическом и магнитном полях

Вынужденное движение расплава в форме можно создать наложением бегущих, пульсирующих, вращающихся электромагнитных полей. Авторы метода считают, что наиболее удобным для литья фасонных отливок является электромагнитное воздействие на затвердевающую отливку с помощью скрещенных электрического магнитного полей. К расплаву, находящемуся в литейной форме, подводили постоянный электрический ток через электроды и помещали форму во внешнее поле постоянного магнита так, чтобы оно было перпендикулярно направлению электрического, в результате их взаимодействия возникали электромагнитные силы. Установлено, что в результате взаимодействия скрещенных электрического и магнитных полей, наложенных на расплав, в нем развивается интенсивная циркуляция. При этом в расплаве повышается давление и следовательно улучшается питание отливки, кристаллизация идет под избыточным давлением, происходит направленная циркуляция расплава, обеспечивающая интенсивных конвективных тепло-массоперенос. [93]

Отливки также могут формироваться в бегущем магнитном поле. Разработанный способ электромагнитного воздействия на отливки сложной конфигурации с термическими узлами, нарушающими направленность затвердевания. Для уменьшения усадочных дефектов в отливках непосредственно после заливки расплав обрабатывают при направлении одного из бегущих полей, противоположном действию гравитационных сил. Для создания полей применяют установку, электрическая схема которой позволяет реверсировать направление бегущего магнитного поля в одном из индукторов. На первом этапе обработки, т.е. при встречном включении индукторов, происходит интенсивная циркуляция расплава в форме, позволяющая выравнить температуру в различных сечениях отливки и, следовательно, препятствовать образованию усадочных дефектов. Время, в течение которого осуществляется встречное включение индукторов, равно

половине общего времени затвердевания отливки. Затем при согласном включении индукторов происходит затвердевание отливки под избыточным электромагнитном давлением, подавляется интенсивная циркуляция расплава. Отливки получаются с требуемыми плотностью и механическими свойствами.

Магнитное поле может воздействовать на микроструктуру магниевых сплавов, изменяя ориентацию и расположение кристаллических зерен. Это происходит из-за того что магнитное поле оказывает силу на электроны в металле, что может привести к изменению их движения и взаимодействия с кристаллической решеткой.

Одним из эффектов, которые могут возникать при воздействии магнитного поля на магниевые сплавы, является эффект магнитной анизотропии. Это означает, что кристаллические зерна могут ориентироваться вдоль линий магнитного поля, что может привести к усилению механических свойств материала вдоль направления.

Также магнитное поле может изменять ориентацию магнитных доменов внутри кристаллов, что может приводить к изменению магнитных свойств материала. Однако, воздействие магнитного поля на микроструктуру сплавов сложно контролировать и может приводить к неожиданным эффектам. Поэтому этот способ обработки не используется как основной в производстве, а является объектом исследований для создания новых сплавов с уникальными свойствами.[94]

1.5 Выводы и постановка цели и задач исследований.

1. В настоящее время применяемые магниевые сплавы в основном включают литейные и деформированные, среди которых магниевые сплавы, используемые в литейном производстве, составляют большую часть. Из-за своей высокой химической активности магний легко вступает в реакцию с веществами в окружающей среде с образованием неметаллических и флюсовых включений.

2. Использование флюсовой технологии в настоящее время на большинстве предприятий оставляет актуальным применение и разработку новых составов флюсов.

3. Изготовления магниевых отливок различной сложности и конфигурации с использованием оснастки в настоящее время остается основной технологией производства, но ввиду возможного возгорания металла форме необходима разработка составов холоднтвердеющих смесей, содержащих в своем составе защитные компоненты предотвращающие возгорание и пригар на поверхности отливок.

4. Бесфлюсовая плавка и разливка магниевых сплавов является современным технологическим процессом, улучшающим санитарно-гигиенические условия труда и обеспечивающим повышение качества сплавов.

5. Для получения высококачественного магниевого литья и его сплавов путем повышения чистоты расплава магния и удаления неметаллических и металлических включений необходимы рафинирование и очистка с использованием газовых сред взамен или как альтернатива флюсу.

В целом, разработка новых материалов и технологий и их использование является перспективным направлением развития производства магниевых изделий, что дает возможность получать продукцию высокого качества с минимальными затратами.

В связи с вышеизложенным представляется целесообразным исследование новых материалов и технологий используемых при производстве современных литейных магниевых сплавов.

Для достижения поставленной цели в работе планируется решить следующие задачи:

1. Исследование и разработка нового флюса для магниевых сплавов

2. Исследование и разработка состава холодно-твердеющей смеси с защитной добавкой для магниевых сплавов.

3. Исследование современной технологии выплавки магниевых сплавов

в газовой среде с использованием индукционной установки

4. Опробование разработанных параметров плавки с использованием газов в промышленных условиях.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Используемые материалы и методы исследований

Объектом исследования в работе являются образцы нового флюса изготовленного с различным содержанием компонентов. В основе экспериментальных составов использовались соли содержащие хлориды фториды и другие компоненты. Плотность полученного флюса определялась методом гидростатического взвешивания. Влажность флюса определялась по потере массы с использованием сушильного шкафа при температуре 150 ºС. Образец подвергался нагреву до прекращения изменения массы в процессе сушки.

С использованием синхронного термоанализатора типа STA 449F3 Jupiter определялась температура плавления образцов флюса. Удельная теплоемкость флюса определялась на дифференциальном сканирующем калориметре.

Исследования физико-механических свойств (прочности, осыпаемости, газопринцаемости) холоднотвердеющей смеси проводились с использованием комплекса оборудования фирмы «Simpson technologies» по определению прочности, газопроницаемости и осыпаемости. Анализ ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) холоднотведеющей смеси проводился с использованием дифференциально сканирующем калориметре.

В работе проводилась выплавка серийных сплавов МЛ5пч (системы Mg-Al-Zn) и МЛ10 (системы Mg-РЗЭ-Zr) и их современных новых аналогов сплав ВМЛ18 (системы Mg-Al-Zn) и ВМЛ25 (системы Mg-РЗЭ-Zr). В виду того что в системе Mg-РЗЭ-Zr в сплаве присутствуют такие легирующие элементы как цинк и цирконий в исследованиях не использовалась система Mg-Zn-Zr, так как указанная система мало востребована на серийных предприятиях в сравнении с популярными системами Mg-Al-Zn и Mg-РЗЭ-Zr.

Магниевые сплавы, полученные с использованием нового флюса и по технологии с использованием газовой среды при различном воздействии силы индукционного тока. Выплавка проводилась с использованием различных защитных модифицирующих и рафинирующих газовых сред переменной концентрации, в сравнении с традиционными методами использования флюсов, с применением индукционной плавильной установки емкостью до 50 кг. Состав серийных сплавов МЛ5пч системы Mg-Al-Zn и МЛ10 системы Mg-РЗЭ-Zr соответствовал ОСТ90248-77.

Таблица 2 Химический состав сплава ВМЛ18

Mg	Al	Zn	Ca	Cd	Ti	Mn
Осн.	7,3-8,7	0,4-1,0	0,04-0,10	0,2-0,4	0,004-0,006	0,18-0,70

Таблица 3 Химический состав сплава ВМЛ25

Mg	Zn	Zr	Cd	Nd	Dy	Yb
Осн.	0,6-1,5	0,7-1,1	0,0001-0,02	1,0-2,9	0,2-2,0	0,1-0,4

Химический состав определялся методом атомно-эмиссионного анализа для получения более качественного результата по содержанию легирующих элементов в сплаве.

Полученные образцы были подвержены термической обработке по стандартным режимам в соответствии с нормативной документацией и ОСТ.

От каждой плавки были отобраны образцы для определения свойств и однородности химического состава.

В качестве материала исследований использовались образцы магниевых сплавов систем Mg-Al-Zn и Mg-РЗЭ-Zr.

В качестве газовых сред использовались смеси элегаза и аргона, элегаза и диоксида серы. В качестве модификатора использовался фреон 12, в качестве рафинирующего газа аргон и гелий.

Растровую электронную микроскопию выполняли с использованием

Jem 200CX фирмы Jeol с термоэмиссионными вольфрамовым катодом при ускоряющем напряжении 169 кВ. Съемку осуществляли в режиме светлого поля на боковую оптическую камеру ES500W фирмы Gatan, оптической микроскопии на микроскопе «Neophot-32», оснащенном цифровой камерой фирмы «Olympus».

Определение локального элементного состава образцов проведено на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10, оснащённом энергодисперсионным спектрометром «X-Max», при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 0.5 нА. Определение локального элементного состава образцов проведено в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309-2015 (локальность анализа 1 мкм2, глубина анализа 1 мкм) с применением калибровки по сертифицированным эталонам. Диапазон регистрируемых элементов для качественного анализа – от Be (атомный номер Z=4) до U (Z=92), для количественного анализа – от Na (атомный номер Z=11) до U (Z=92). Анализ и обработка данных выполнены с применением программного обеспечения AZtec 2.3.

Механические характеристики сплавов (временного сопротивления, предела текучести, относительного удлинения) определяли по ГОСТ 1497-84.

Коррозионные характеристики (скорость коррозии определяли по ГОСТ 9.913-90, флюсовую коррозию определяли по ОСТ1 90238-76.

2.2 Используемое оборудование

Для плавления солей и получения флюса использовалась печь с газовым обогревом объемом до 100 кг. Для изготовления составов холоднотвердеющей смеси и литейных форм использовали комплекс оборудования фирмы «Omega».

В работе использовалась индукционная установка ИСТ-0,05/0,1 для выплавки магниевых сплавов. Установка включает в себя стальной тигель для выплавки, плиту из огнеупорного бетона стойки печи с кронштейнами

для каркаса и гидроцилиндров, индуктор специального исполнения из медного профиля, на четырех стеклотекстолитовых стойках, каждый виток крепится четырьмя шпильками, обеспечивая жесткую сегментную межвитковую изоляцию и гарантированный воздушный зазор между витками. Крышка с отверстием для подачи защитного газа, дистанционный пульт управления цифровым преобразователем частоты для регулировки силы тока.

В связи с тем, что индуктор печи для выплавки магниевых сплавов не должен охлаждаться водой, используется вентилятор направленного воздушного потока для охлаждения индуктора.

Дополнительно печь снабжена распределительным узлом для подачи контроля газовой смеси в процессе плавки для защиты от окисления, модифицирования и рафинирования.

Рисунок 1. Индукционная установка ИСТ-0,05/0,1

3 РАЗРАБОТКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ.

3.1 Исследование и разработка нового флюса для плавки магниевых сплавов

При литье магниевых сплавов наибольшее распространение нашел флюс марки ВИ-2, который производится путем механического смешивания бариевого флюса (94-96 %) и плавикового шпата (4-6%). С одной стороны такая технология имеет свои преимущества, заключающиеся в быстроте и стоимости приготовления, а также удобстве использования. Однако повышенная пылимости, недостаточный контроль процесса приготовления флюса может привести к неоднородности химического состава, обязательным требованиям сушки, а, следовательно, дополнительных операций, энергозатрат, что увеличивает технологический цикл производства отливок. При этом входящий в состав бариевый флюс токсичен, негорюч и поглощает влагу при хранении на открытом воздухе. По степени воздействия на организм бариевый флюс относится ко второму классу опасности, что негативно сказывается на атмосфере производственных помещений.

При этом, несмотря на большое присутствие в составе хлористых солей (более 95 %) флюс ВИ-2 обладает высокими защитными свойствами, но недостаточными рафинирующими свойствами, а, следовательно, может способствовать снижению качества отливок по шлаковым и флюсовым включениям, появлению микрорыхлот и снижению механических свойств отливок из серийных магниевых сплавов.

С целью повышения универсальности свойств и избавления от пылеобразного состояния, влекущего за собой значительную загрязняемость рабочей атмосферы, было изучено влияние различных добавок, положительно влияющих на механические свойства и коррозионную стойкость магниевых сплавов, при этом обеспечивающих сохранение высокой защитной способности магниевого расплава. Технология изготовления, в отличие от приготовления стандартного флюса ВИ-2,

заключалась в сплавлении компонентов флюса и дальнейшим измельчении полученной закристаллизованной смеси. Такая технология позволяет избавиться от мелкой взвеси, обеспечить пониженный расход флюса и повысить его покрывную способность.

Ввиду того, что повышение в составе фтористых солей негативно сказывается на процессах приготовления (высокая температура плавления, способность к интенсивной кристаллизации) и эксплуатации (повышенная вязкость, слабая защитная поверхностная пленка) флюса во время плавок магниевых сплавов необходимо разработать оптимальный состав, содержащий в составе дополнительные компоненты, снижающие негативные последствия корректировки.

Известно [95] положительное влияние оксида магния (MgO) при его использовании в процессе рафинирования магниевого расплава.

В таблице 4 приведены основные физические свойства солей, применяющихся при производстве флюсов для магниевых сплавов.

Компонент флюса	Температура плавления, ºС	Плотность, ρ г/см^3
Основные соли		
MgO	2852	3,58
$K[BF_4]$	529	2,50
CaF_2	1418	3,18
$CaCl_2$	772	2,15
$BaCl_2$	962	3,9
NaCl	801	2,16
KCl	770	1,984
$MgCl_2$	714	2,316

На основании вышеизложенного для проведения исследований выбрано 4 экспериментальных состава, основным отличием которых является суммарное содержание хлористых, фтористых солей и дополнительных компонентов.

В таблице 5 приведено суммарное процентное содержание компонентов в экспериментальных составах в сравнении с флюсами, применяющимися в магниевой промышленности.

Таблица 5 Количественное содержание компонентов в составе флюса (% по массе)

Состав	$MgCl_2$	KCl	NaCl	$CaCl_2$	CaF_2	MgO	$BaCl_2$	$K[BF_4]$	Суммарное количество хлоридов
ВИ-2 (РФ)	38,4	39,5	8,5	0,94	2,9	1,41	6,8	-	95,0
Ф-1	35	35	10	-	15	5	-	-	80,0
Ф-2	30	25	10	-	20	10	-	5	65,0
Ф-3	25	25	5	-	25	10	-	-	55,0
Ф-4	20	20	5	-	30	10	-	5	45,0

С целью установления зависимостей влияния выбранных добавок и повышения фтористосодержащих компонентов на защитные и рафинирующие характеристики композиции флюса, а также на структуру и свойства магниевых сплавов исследован комплекс физико-химических свойств, результаты которых приведены в таблице 6.

Плотность определялась методом гидростатического взвешивания с температурой окружающего воздуха 24,6 °С и влажностью 27,3 %.

Содержание влаги определялось стандартным методом: навеску 10 г поместили в бюкс и высушили в сушильном шкафу при температуре 150 °С до постоянной массы.

Процент влажности в образце рассчитывался по формуле

$$\% \text{ влажности}, = \frac{(m_{фл}1 - m_{фл}2) * 100}{m_{фл}1}$$

где $m_{фл}1$ – масса навески до просушивания, г;

$m_{фл}2$ – масса навески после просушивания, г.

Температура плавления определялась на термоанализаторе синхронном при относительной влажности и температуре воздуха в помещении 41 % и 24 °С соответственно. Полученные результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Физико-химические свойства экспериментальных композиций

Номер состава	Наименование характеристики			
	Плотность (ρ), г/см^3	Влажность, %	Температура, °С	
			Начало плавления	Начало плавления
Ф-1	2,25	1,0	446	529
Ф-2	2,35	0,9	452	530
Ф-3	2,32	1,0	410	499
Ф-4	2,36	1,2	453	511
ВИ-2	2,19	0,7	416	447

Невысокая плотность композиций улучшает его защитные функции. Часть компонентов имеет плотность ниже плотности расплава магниевого сплава, что позволяет им, расплавляясь, не осаждаться и создавать защитную пленку, защищая расплав от окисления. Вторая часть компонентов флюса имеет плотность выше плотности расплава магниевого сплава и эти компоненты осаждаются в процессе рафинирования, абсорбируя на себя неметаллические включения, окислы и нитриды.

Сниженное количество хлоридов также позволило уменьшить вероятность их попадания в отливки и образования флюсовой коррозии, что подтвердилось результатами испытаний.

Пониженная влажность композиций позволяет уменьшить наводораживание в сплаве, и, как следствие, снижает вероятность появления микрорыхлоты в отливках.

На рисунке 2 представлены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии. Как видно из анализа ДТА, составы флюсов начинают спекаться при температурах от 410 до 453 °С (первый пик на графике) в

зависимости от композиции. В интервале температур от 447 до 530 °С твердая фаза композиций флюса полностью переходит в жидкую. Ввиду того, что температура плавления магния составляет 650 °С, а плавка магниевых сплавов и введение легирующих компонентов проводится в интервале температур от 20 до 850 °С полученные значения позволяют установить, что защитная пленка будет создана до момента расплавления магния и будет способствовать защите расплава от окисления при контакте с воздухом и горения.

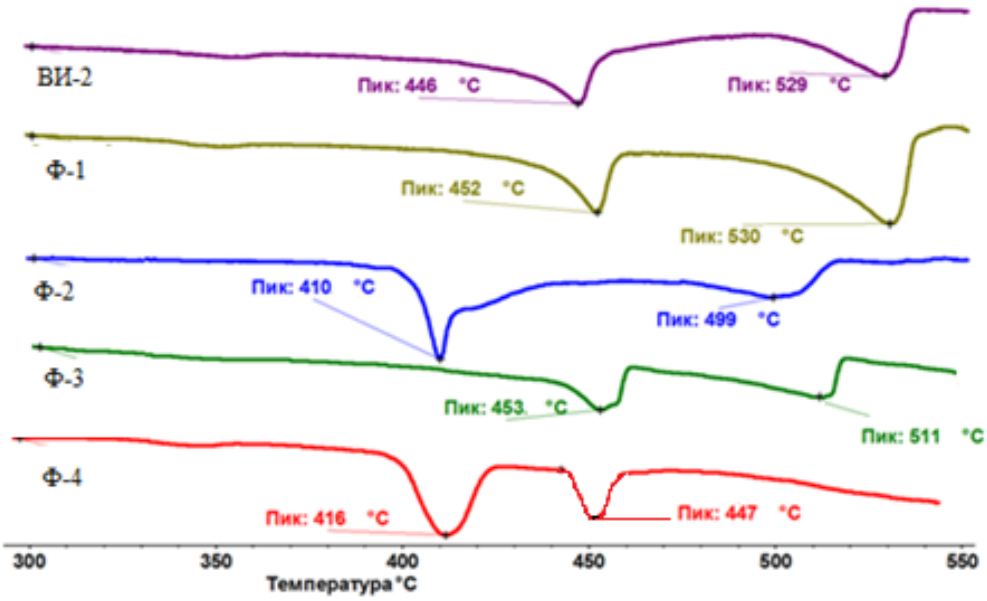


Рисунок 2. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии экспериментальных образцов флюса

По результатам анализа можно сделать вывод, что флюсы позволяют защищать расплав на протяжении всего технологического процесса плавки магниевых сплавов, начиная от расплавления начальных компонентов, заканчивая процессом выстаивания и разливки металла.

Проведена выплавка серийных магниевых сплавов с использованием различных составов флюсов. Проведены исследования химического состава серийных магниевых сплавов. По результатам исследований установлено, что наименьшая сумма примесей в серийных магниевых сплавах системы

Mg-Al-Zn (МЛ5пч) и системы Mg-РЗЭ-Zn. (МЛ10) содержится в составе выплавленных под флюсом Ф-2.

По результатам исследований химического состава, установлено, что состав Ф-2 помимо защитной способности, оказывает рафинирующее воздействие на расплав, очищая его от неметаллических включений, окислов и нитридов. Также отмечен тот факт, что при выплавке магниевого сплава системы Mg-Al-Zn (МЛ5пч) расход флюса Ф-2 составил на 15% меньше по сравнению с серийным флюсом ВИ-2. Это обусловлено оптимальным соотношением MgO и CaF2, которые делают флюс более густым, а защитную пленку, образующуюся на поверхности расплава при их расплавлении, более прочной, препятствующей окислению расплава, что подтверждено результатами исследований [96]. Механические свойства и коррозионная стойкость серийных сплавов показали наилучшие результаты при выплавке с использованием флюса Ф-2 по сравнению с экспериментальными составами и серийно применяемым флюсом ВИ-2.

Магниевый расплав меньше подвергался возгоранию и окислению на поверхности, в связи, с чем угар легкоплавких элементов, таких как цинк и марганец, был минимален по сравнению с остальными составами флюсов и серийным флюсом ВИ-2.

Таблица 7. Химический состав серийного магниевого сплава системы Mg-Al-Zn (МЛ5пч), полученного с использованием экспериментальных композиций

Марка флюса	№ плавки	Химический состав, % мас.										
		Основные компоненты				Примеси, не более						Суммарное содержание определяемых примесей
		Mg	Al	Mn	Zn	Si	Fe	Ni	Cu	Be	Zr	
Ф-1	1	Основа	7,55	0,28	0,49	0,0040	0,0036	0,0006	0,0005	0,0005	0,0015	0,0107
Ф-2	2		7,95	0,29	0,55	0,0039	0,0032	0,0005	0,0006	0,0004	0,0010	0,0096
Ф-3	3		7,86	0,27	0,50	0,0042	0,0033	0,0005	0,0007	0,0007	0,0008	0,0102
Ф-4	4		7,78	0,26	0,45	0,0047	0,0047	0,0007	0,0005	0,0005	0,001	0,0121
ГОСТ 2856-79			7,5-9,0	0,15-0,5	0,2-0,8	≤0,25	≤0,06	≤0,01	≤0,1	≤0,002	≤0,002	≤0,5

Таблица 8. Химический состав серийного магниевого сплава системы Mg-РЗЭ-Zr (МЛ10), полученного с использованием экспериментальных композиций

Марка флюса	№ плавки	Химический состав, % мас.										
		Основные компоненты				Примеси, не более						Суммарное содержание определяемых примесей
		Mg	Zn	Zr	Nd	Al	Si	Fe	Ni	Cu	Be	
Ф-1	1	Основа	0,55	0,45	2,4	0,0044	0,0033	0,0028	0,0009	0,0005	0,0007	0,0126
Ф-2	2		0,63	0,55	2,5	0,0043	0,0037	0,0024	0,0007	0,0003	0,0006	0,012
Ф-3	3		0,49	0,48	2,31	0,0048	0,0030	0,0026	0,0008	0,0005	0,0007	0,013
Ф-4	4		0,55	0,50	2,5	0,0040	0,0036	0,0025	0,0009	0,0005	0,0008	0,0119
ГОСТ 2856-79			0,1-0,7	0,4-1,0	2,2-2,8	≤0,02	≤0,03	≤0,01	≤0,005	≤0,03	≤0,001	≤0,2

Таблица 9 Механические свойства и коррозионная стойкость сплава системы Mg-Al-Zn (МЛ5пч)

Используемый флюс	Наименование характеристики		
	Временное сопротивление*, σ_B, МПа	Предел текучести*, $\sigma_{0,2}$, МПа	Коррозионная стойкость (Кс), $см^3/см^2$ (максимальное значение)
Ф-1	220-235 / 230	95-100 / 95	7,8
Ф-2	245-255 / 250	100-110 / 105	5,0
Ф-3	225-240 / 235	90-100 / 90	6,6
Ф-4	220-240 / 230	100-110 / 105	6,5
ВИ-2	235-240 / 235	90-95 / 90	6,5
ГОСТ 2856-79	≥ 235	≥ 90	5-7

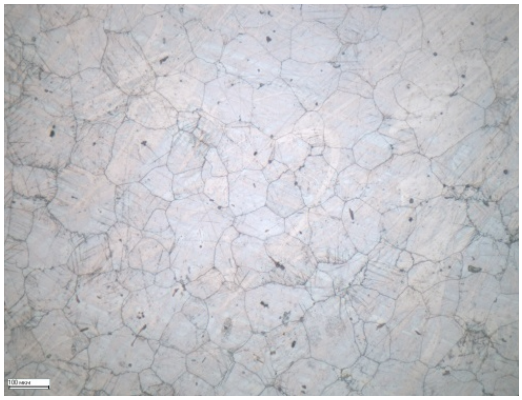
Примечание: в числителе- разброс экспериментальных значений характеристик в выборке; в знаменателе среднее значение характеристики

Таблица 10 Механические свойства и коррозионная стойкость сплава системы Mg-РЗЭ-Zr (МЛ10)

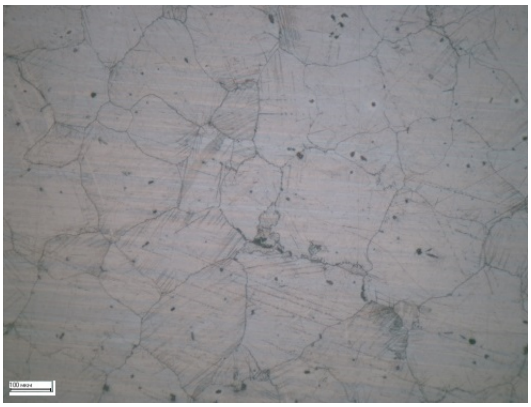
Используемый флюс	Наименование характеристики		
	Временное сопротивление*, σ_B, МПа	Предел текучести*, $\sigma_{0,2}$, МПа	Коррозионная стойкость (Кс), $см^3/см^2$ (максимальное значение)
Ф-1	230-235 / 230	135-140 / 135	12,52
Ф-2	235-245 / 240	140-150 / 145	8,88
Ф-3	225-235 / 225	140-145 / 140	10,63
Ф-4	220-225 / 220	120-135 / 130	9,72
ВИ-2	230-235 / 220	140-145 / 140	11,56
ГОСТ 2856-79	≥ 230	≥ 140	8-12

Примечание: в числители- разброс экспериментальных значений характеристик в выборке; в знаменателе среднее значение характеристики

Проведенные исследования микроструктуры позволили установить, что сплавы системы Mg-Al-Zn МЛ5пч и Mg-РЗЭ-Zr МЛ10, приготовленные с использованием флюса Ф-2, обладают измельченной мелкозернистой структурой характерной для сплавов системы Mg-Al-Zn и Mg-РЗЭ-Zr и негативного влияния флюса Ф-2 на структуру сплавов при анализе выявлено не было.

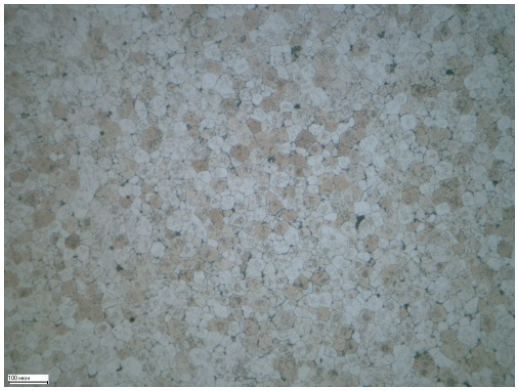


а) х100. Флюс Ф-2

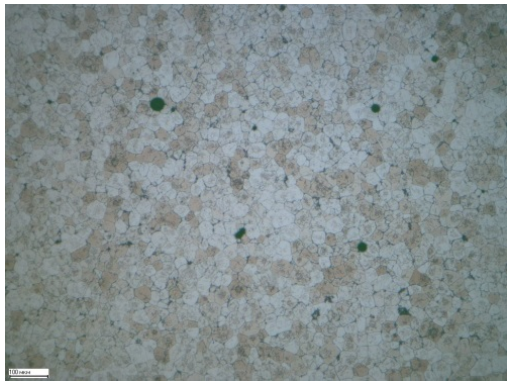


б) х100. Флюс ВИ-2

Рисунок 3. Микроструктура отливок из сплава МЛ5пч в состоянии Т4, х100.



х100. Флюс Ф-2



х100. Флюс ВИ-2

Рисунок 4. Микроструктура отливок из сплава МЛ10 в состоянии Т6, х100.

Для проведения испытаний на флюсовую коррозию были проведены плавки литейных магниевых сплавов системы Mg-Al-Zn МЛ5пч и Mg-РЗЭ-Zr МЛ10. Из полученных сплавов были отобраны образцы в

количестве 10 шт. Образцы были вырезаны из полуфабрикатов, отлитых в заводских условиях, имели свежий срез и чистую поверхность. Образцы из сплава системы Mg-РЗЭ-Zr МЛ10 перед химическим оксидированием обрабатывали в водном растворе, содержащем 200 г/л хромового ангидрида марки «ХЧ». Перед экспозицией в камере влажности на образцы наносили химически-окисное покрытие. Разрыв между срезом и постановкой образцов на испытания в камеру влажности WK3 составил 12 часов.

Испытания велись при постоянной влажности 95-98 % и температуре 30 °С. Время испытаний составило 48 часов.

В таблице 11 приведены результаты испытаний магниевых сплавов на флюсовые включения, которые показали, что оптимальное соотношение компонентов, входящих во флюс, позволяет добиться наилучшего соотношения защитных и рафинирующих свойств, при этом полученная вязкость обеспечивает требуемое отделение на границе «флюс-расплав» при разливке металла в формы.

Установлено, что после экспозиции в камере влажности на поверхности исследуемых образцов нет коррозионных поражений. Результаты представлены в таблице 11.

Таблица 11. Контроль магниевых полуфабрикатов на флюсовые включения

Используемый состав флюса	Сплав	Вид защитного покрытия	Суммарная площадь флюсовых включений на необрабатываемой поверхности, мм^2
ВИ-2 (РФ)	МЛ5пч	Хим.окс.	Флюсовых включений не обнаружено
Ф-1			
Ф-2			
Ф-3			
Ф-4			
ВИ-2 (РФ)	МЛ10	Хим.окс.	
Ф-1			
Ф-2			
Ф-3			
Ф-4			

Полученные результаты свидетельствуют о положительном влиянии флюса на процесс плавки магниевых сплавов и получаемые отливки:

химический состав полученных сплавов соответствует ГОСТ 2856-79; в технологической пробе отсутствуют неметаллические включения; отливки не содержат флюсовые включения.

На основании анализа полученных результатов для дальнейших исследований выбран состав Ф-2.

3.1.1 Разработка температурно-временных параметров сушки

Хлорид магния, преобладающий в составе экспериментальных композиций, характеризуется повышенным сродством к воде и быстро переходит в кристаллогидраты $MgCl_2 \cdot xH_2O$, где x = 1, 2, 4, 6, 8, 12. В связи с этим использование флюсов на его основе может сопровождаться выделением влаги вследствие термического разложения гидратов $MgCl_2$, что, в свою очередь, приведет к насыщению сплава водородом и увеличению его микрорыхлоты. Однако при влагонасыщении хлорида магния его плотность уменьшается на 33 %, поэтому неконтролируемый нагрев при сушке может привести к возникновению структурных напряжений внутри частиц флюса и потере их формы вследствие растрескивания, что приведет к повышению пыльности. Это обуславливает необходимость исследования параметров сушки.

Для установления температурно-временных режимов сушки были проведены расчеты с использованием термического анализа.

На начальном этапе было проведено исследование с использованием синхронного термического анализа и анализа выделяющихся газов с использованием ИК-спектроскопии.

На рисунке 5 приведены кривые ДСК (рис. 5, (1)) и ТГА рис. 5, (2)) анализов, а также кривая изменения скорости потери массы (рис. 5, (3)).

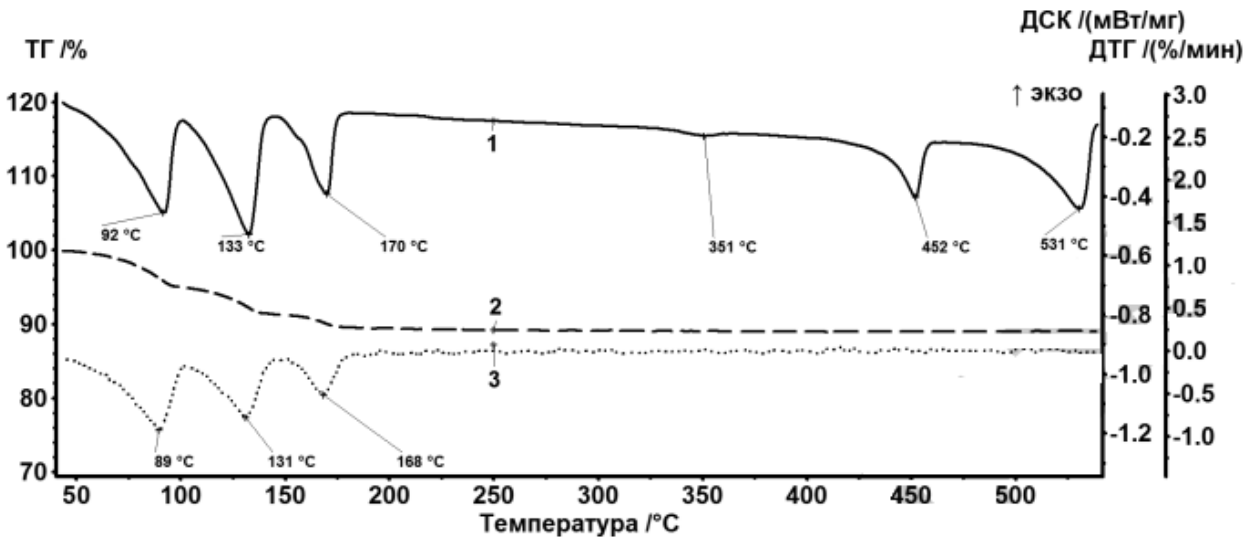


Рисунок 5. Синхронный термический анализ экспериментальной композиции флюса при нагревании

По полученным данным синхронного термического анализа в процессе нагревания экспериментальная композиция флюса Ф-2 проходит шесть областей, сопровождающихся эндотермическими эффектами. В первых трех областях в интервале температур от 50 до 200 °С происходит потеря массы, в последующих трех областях в интервале от 300 до 500 °С изменений массы не происходит. Следует отметить, что пики ДСК и ДТГ имеют зеркальный идентичный характер, который говорит о пошаговом разложении образца композиции, сопровождающийся потерей массы.

Проведены исследования влияния различной скорости нагревания на кинетику превращений, сопровождаемых тепловыми эффектами, оценку которой проводили для значений температуры максимумов пиков (таблица 12).

Таблица 12. Значения максимумов пиков тепловых эффектов, измеренные при различных скоростях нагревания.

Скорость нагревания, °С/мин	T_{max1}, °С	T_{max2}, °С	T_{max3}, °С	T_{max4}, °С	T_{max5}, °С	T_{max6},°С,
5	92	133	170	351	452	531
10	108	146	193	370	452	532
20	145	166	206	396	453	531
Эффективная энергия активации	25±3	54±5	60±6	97±10	-	-

Оценка кинетических параметров наблюдаемых эффектов проводилась с использованием подхода Киссинжера [97] который применяется для быстрой оценки кинетических параметров химических реакций. Анализ полученных результатов показал, что процессы, протекающие в интервале температур от 50 до 400 °С зависят от скорости нагревания и характеризуются значениями эффективной энергии активации, представленными в таблице 7. С дальнейшим ростом температур зависимости от скорости нагревания не наблюдается. Это говорит о том, что процессы, протекающие до температуры 400 °С являются химическими реакциями, а процессы, протекающие выше указанной температуры – фазовыми переходами.

Процесс, сопровождаемые эндотермическим эффектом без изменения массы в диапазоне температур от 300 до 400 °С является следствием твердофазной химической реакции между компонентами, входящими в состав композиции.

Проведение анализа выделяющихся газов с использованием ИК-спектроскопии позволил изучить природу реакций, протекающих в температурных диапазонах от 50 до 300 °С.

При нагревании образца в газовой фазе зафиксированы пики поглощения ИК-излучения. Идентичные пики на кривой изменения скорости потери массы ДТГ и на кривой интегральной интенсивности ИК-поглощения позволили установить, что в процессе, протекаемом в первых трех областях,

сопровождаемых эндотермических эффектом, методом ИК-спектроскопии фиксируются выделяемые легколетучие продукты.

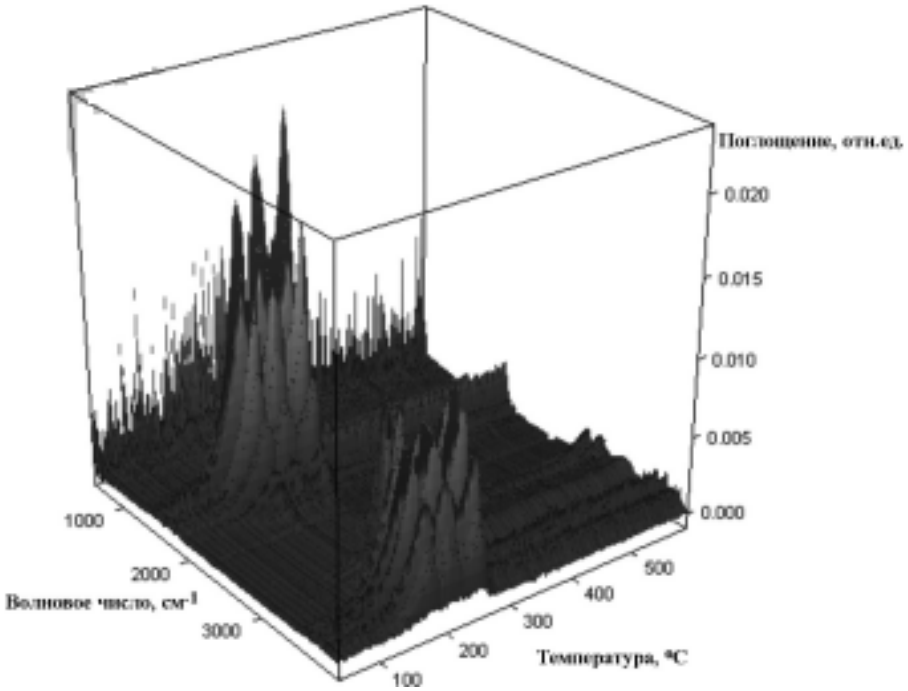


Рисунок 6. Ик-спектр газовой фазы при нагревании образца со скоростью 20 К/мин

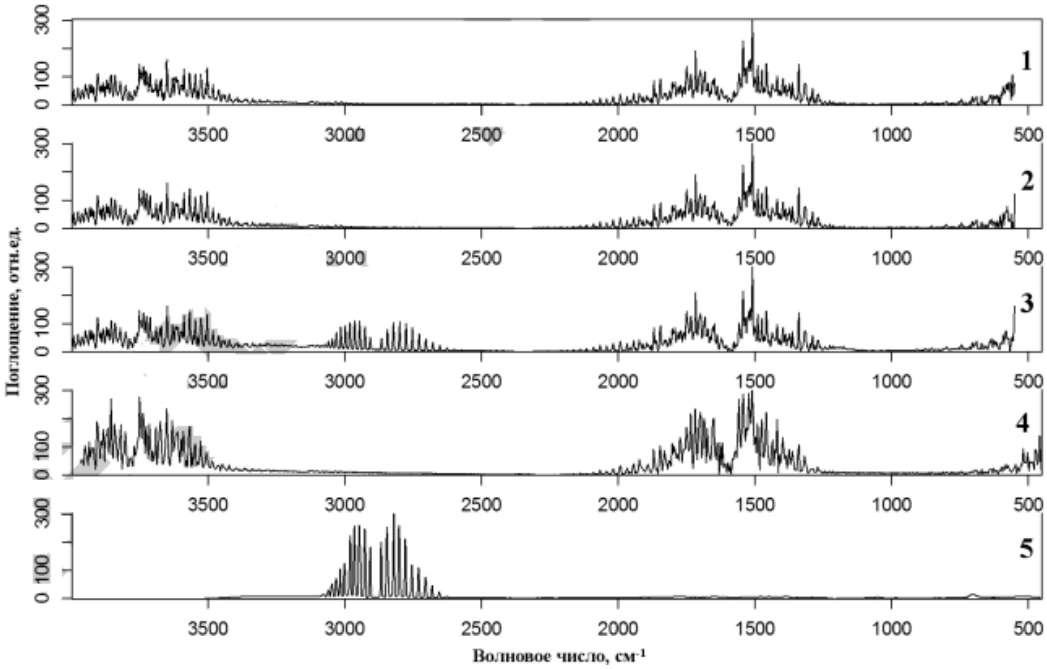


Рисунок 7. ИК-спектрометрия выделяемых газов при нагревании образца при температурах максимального газовыделения.

Как известно [98], многие флюсы для магниевых сплавов содержат как

основной компонент дихлорид магния ($MgCl_2$), который может образовывать целую гамму устойчивых гидратов, например, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ и др. . Согласно [99], дегидратация гексагидрата хлорида магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), протекает ступенчато при увеличении температуры с постепенной потерей воды и образованием промежуточных устойчивых гидратов. Например, согласно [100], дегидратация гексагидрата хлорида магния протекает ступенчато согласно механизму:

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot 2H_2O + 4H_2O \qquad (1),$$

При этом согласно [101], разложение гексагидрата с образованием тетрагидрата протекает при 69°С, разложение тетрагидрата с образованием дигидрата протекает при 129°С.

Дальнейший нагрев приводит к разложению дигидрата при 167°С, при этом двухводный гидрат $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ в отсутствие паров хлористого водорода распадается по следующему механизму:

$$MgCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow MgOHCl + HCl + H_2O \qquad (2),$$

Таким образом, предположено, что при нагревании исследуемых флюсов происходит ступенчатое разложение одной из составляющих, а именно гексагидрата хлорида магния, с выделением до температуры 150°С паров воды, а в диапазоне от 150°С до 250°С паров воды и хлористого водорода.

Для подбора режимов сушки, в основе которого, как предположено, лежат реакции дегидратация и дегидрохлорирования гидратов хлорида магния, использовали методологию термокинетики и данные ТГА при нагревании образца с различными скоростями. При таком подходе используется приближение о пропорциональности степени превращения (дегидратации) тепловому потоку (ДСК) или потере массы (ТГА) [102].

Как известно [103] кинетику химической реакции дегидратации, т.е. твёрдофазной реакции с выделением газообразного продукта, можно в простейшем случае можно записать, используя уравнение (3):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot f(\alpha) \cdot \left(1 - \frac{P}{P_{eq}}\right) \qquad (3),$$

Где dα/dt – скорость изменения степени превращения α, A_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активация реакции, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, f(α) – функция изменения степени превращения α, характерная для каждого типа реакции, P – парциальное давление газообразного продукта реакции дегидратации (молекул воды), P_{eq} – равновесное давление над образцом.

Согласно [104] наибольшего коэффициента корреляции при описании процессов дегидратации иниоита $Ca_2B_6O_6(OH)_{10}\cdot 8H_2O$ различными кинетическими моделями получается при использовании реакции n-ого порядка. Поэтому для описания функции f(α) использовали уравнение (4):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \qquad (4),$$

Где α - степень превращения, n – порядок реакции.

При условии, что каждый элементарный шаг процессов, происходящих при разложении гидратов магния можно описать следующей схемой химической реакции:

$$X_{ТВ} \rightarrow Y_{ТВ} + 2Z_{ГАЗ} \qquad (5),$$

где $X_{ТВ}$ и $Y_{ТВ}$ – твердые исходные реагенты и продукты реакции, а $Z_{ГАЗ}$ – газообразные продукты реакции, кинетическое уравнение каждого шага разложения гидратов можно записать согласно:

$$\frac{d[X]}{dt} = -A_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot [X]^n \cdot (1 - 2 \cdot k \cdot [Z]) \qquad (6),$$

Стоит отметить, что сушка флюсов производится на воздухе в открытом объёме, что позволяет пренебречь выражением в скобках в уравнении (6), учитывающем выделение паров воды и хлористого водорода, поскольку при рассматриваемых температурах указанные газообразные вещества имеют относительно высокий коэффициент диффузии и должны быстро улетучиваться из реакционной зоны, не приводя к существенному изменению кинетики реакции.

Таким образом, полученные ТГА-кривые дегидратации флюса,

аппроксимированные моделью трёх последовательных химических реакций n-ого порядка. Полученные результаты представлены на рис. 8. Коэффициенты полученного кинетического уравнения представлены в таблице 12.

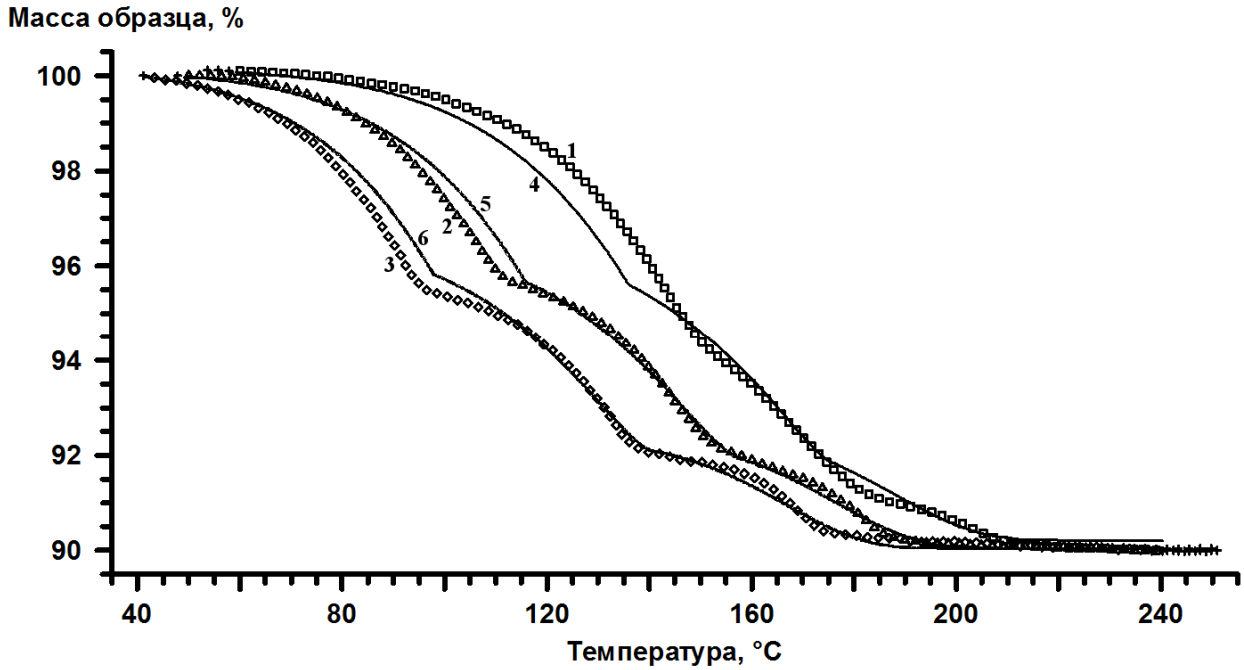


Рисунок 8 ТГА-кривые дегидратации флюса (кривые 1,2,3), аппроксимированные моделью трёх последовательных химических реакций n-ого порядка (кривые 4,5,6). Скорости нагревания: 20 К/мин (кривые 1,4); 10 К/мин (кривые 2,5); 5 К/мин (кривые 3,6)

На основании полученной кинетической модели может быть предложен температурно-временной режим сушки, где в качестве критерия оптимизации выступает равномерная потеря массы при дегидратации. Полученный режим представлен на рисунке 8.

Таблица 13. Математические коэффициенты полученных кинетических моделей дегидратации исследованного флюса

Параметр	Значение
$\log(A_1)$, c^{-1}	9.42
E_1, кДж/моль	78.80

n_1	0.66
$\log(A_2)$, c^{-1}	-1.63
E_2, кДж/моль	4.19
n_2	0.25
$\log(A_3)$, c^{-1}	6.29
E_3, кДж/моль	67.18
n_3	1.82
$ПсР_1$	-0.16
$ПсР_2$	0.54
$\Delta m_{20К/мин}$, %	-10.38
$\Delta m_{10К/мин}$, %	-10.08
$\Delta m_{5К/мин}$, %	-10.01

$\log(A_x)$ – десятичный логарифм пред-экспоненциального множителя кинетического уравнения реакции x, E_x – энергия активации кинетического уравнения реакции x, n_x – порядок реакции x, $ПсР_x$ – вклад реакции x в суммарную потерю массы [11,12], $\Delta m_{ZК/мин}$ – суммарная потеря массы для скорости нагревания Z К/мин.

На основании этого установлен следующий механизм: при нагревании исследуемой композиции происходит ступенчатое разложение гексагидрата хлорида магния с выделением паров воды (до температуры 150 °С) и паров воды с хлористым водородом (в диапазоне температур от 150 до 250 °С).

Исследованы режимы сушки с постоянным нагревом и ступенчатый режим сушки, заключающийся в выдержке при температурах 45, 90 и 150 °С основанный на обеспечении равномерной потери массы при дегидратации.

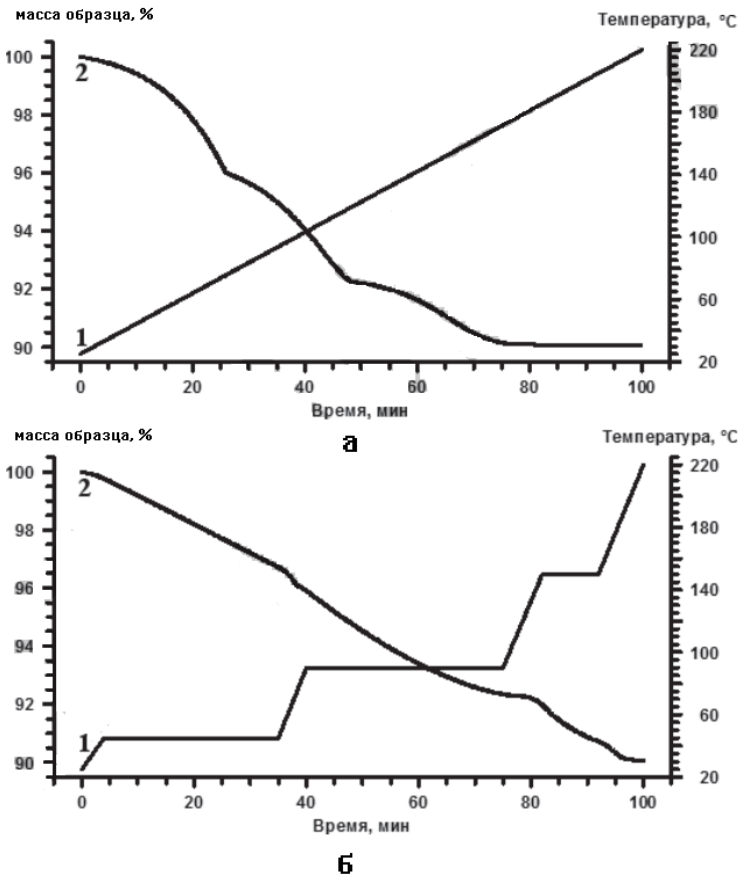


Рисунок 9. Изменение температуры (1) и массы (2) образца для режима с постоянной скоростью (а) и оптимизированного режима сушки флюса (б) для равномерной потери массы образца

По результатам анализа полученных графиков видно, выдержка при температурах 45 ºС в течении 10 мин., 90 ºС в течении 30 мин. и 150 ºС в течении 10 мин. приводит к равномерной потере массы при ступенчатой сушке в отличие от сушки при постоянном нагревании. Постоянное нагревание может способствовать образованию большего числа структурных дефектов в частицах флюса из-за увеличения плотности в процессе дегидратации шестиводного хлорида магния, а также к возникновению локальных пузырьков газа с повышенным давлением из-за неравномерного образования паров воды при дегидратации кристаллогидратов, что негативно скажется на магниевых сплавах в процессе его эксплуатации. Данное положение подтверждено результатами исследований [105].

В таблице 14 приведены сравнительные характеристики флюса Ф-2 с флюсом ВИ-2.

Таблица 14 – Уровень свойств разрабатываемого универсального флюса в сравнении с отечественным флюсом ВИ-2.

Характеристика	Марка флюса		Квоты превосходства флюса Ф-2 по отношению к флюсам-аналогам, %
	Ф-2	ВИ-2	ВИ-2
1	3	5	7
Плотность (ρ),г/см3	2,15	2,3	9
Влажность, %	1,12	3,12	в 2,6 раза
Температура плавления, Тпл, °С	464-497	549	9
Количество хлоридов, %	54,0-71,0	95,0	26
Суммарная площадь флюсовых включений, мм^2	Включений не обнаружено	19	-

По результатам исследований выбраны оптимальные параметры для проведения сушки универсального флюса Ф-2 с целью сохранения защитных, рафинирующих и модифицирующих свойств.

3.2. Исследование и разработка состава холодно-твердеющей смеси с защитной добавкой для магниевых сплавов.

3.2.1 Разработка состава смеси

Одной из важных проблем получения качественного литья является заливка приготовленного расплава в формы.

В современном литейном производстве используют различные виды и технологии приготовления литейных форм. Одним из наиболее распространенных технологий является технология изготовления по alfa-set процессу. По этой технологии, как правило, используются два компонента: связующая смола и отвердитель, при взаимодействии которых происходит процесс отверждения. Такая технология хорошо себя зарекомендовала для алюминиевых и других сплавов. Использование указанной технологии для магниевых сплавов возможно, но при условии введения третьего компонента в состав смеси, препятствующего возгоранию металла в форме. Поэтому основной задачей является исследование противопригарных защитных компонентов, обеспечивающих физико-механические, технологичные свойства холоднотвердеющей смеси и защиту от воспламенения.

При разработке состава холоднотвердеющей смеси для магниевых сплавов было выбрано 5 различных защитных добавок для исследования их физико-механических свойств и их влияния на качество магниевых сплавов в процессе заливки и отверждения в форме, а также их коррозионную стойкость.

В качестве основных компонентов использовалась фенолформальдегидная смола и отвердитель на основании сложных эфиров, в качестве противопригарных компонентов $NaBF_4$ тетрафторборат натрия, $Na_2[SiF]_6$ гексафторсиликат натрия, H_3BO_3 борную кислоту, CH_4N_2O карбамид, CaF_2 кальций фтористый.

На литейных предприятиях пристально следят за контролем формовочных смесей и проводят предварительный контроль качества смеси перед изготовлением литейных форм. Формовочная смесь проверяется на влажность, прочность, газопроницаемость, осыпаемость. После определения основных характеристик смесь пускают в производство.

Содержание в песке смолы находилось в пределах 2% (мас.), отвердитель в количестве 35% от массы смолы – эти параметры не менялись в процессе испытаний. Процентное содержание компонентов смеси

выбиралось по результатам физико-механических свойств (прочность, осыпаемость, газопроницаемость) и влажности формовочной смеси. Для выявления правильности выбора процентного содержания в холоднотвердеющей смеси (далее ХТС) противопригарных компонентов были проведены исследования физико-механических свойств (прочности, осыпаемости, газопроницаемости).

В таблице представлены результаты механических свойств смесей в зависимости процентного содержания противопригарного компонента в смеси, от времени спустя 1 час, 2 часа и 24 часа соответственно.

Таблица 15 – Значение прочности на растяжение составов ХТС

Защитная добавка	Содержание компонента,% (мас.)	Значение прочности, МПа (минимальные значения)		
		через 1 ч	через 2 ч	через 24 ч
NaBF4	2,0	0,21	0,1	-
	2,5	0,10	-	-
	3,0	-	-	-
Na2[SiF6]	2,0	0,30	0,35	0,38
	2,5	0,31	0,39	0,30
	3,0	0,18	0,15	-
H3BO3	2,0	0,19	0,15	0,20
	2,5	0,10	0,10	-
	3,0	-	-	-
CH4N2O	2,0	0,42	0,55	0,84
	2,5	0,45	0,55	0,85
	3,0	0,46	0,68	0,85
CaF2	2,0	0,35	0,36	0,35
	2,5	0,32	0,35	0,30
	3,0	0,30	0,35	0,31

Проведены исследования по определению газопроницаемости и осыпаемости образцов ХТС, результаты которых приведены в таблице 15 и 16.

Таблица 16 – Значение осыпаемости образцов составов ХТС

Защитная добавка	Содержание компонента,% (мас.)	Значение осыпаемости, мас.%: (средние значения)		
		через 1 ч	через 2 ч	через 24 ч
NaBF4	2,0	1,401	1,602	7,599
	2,5	2,755	1,875	8,900
	3,0	3,122	3,256	9,510
$Na_2[SiF_6]$	2,0	2,206	1,680	5,510
	2,5	2,301	1,875	1,880
	3,0	3,102	3,056	4,610
H_3BO_3	2,0	0,659	1,091	0,801
	2,5	2,805	2,075	1,900
	3,0	3,128	3,200	6,510
CH_4N_2O	2,0	0,300	0,150	0,112
	2,5	0,202	0,169	0,121
	3,0	0,118	0,110	0,108
CaF_2	2,0	1,999	1,855	1,840
	2,5	2,001	1,842	1,804
	3,0	2,054	1,521	1,450

Таблица 17 – Значение газопроницаемости образцов составов ХТС

Защитная добавка	Содержание компонента,% (мас.)	Значение газопроницаемости , ед. (средние значения)		
		через 1 ч	через 2 ч	через 24 ч
NaBF4	2,0	150,0	150,0	160,3
	2,5	145,1	145,3	151,0
	3,0	140,6	141,5	140,2
$Na_2[SiF_6]$	2,0	161,0	165,0	165,0
	2,5	155,5	156,4	156,8
	3,0	145,8	145,8	147,5
H_3BO_3	2,0	162,8	170,1	171,5
	2,5	166,5	171,5	171,6
	3,0	175,0	175,2	175,2
CH_4N_2O	2,0	190,1	190,3	200,0
	2,5	185,3	187,3	189,1
	3,0	182,6	184,5	185,1
CaF_2	2,0	180,1	181,3	181,3
	2,5	181,5	181,5	181,9
	3,0	182,2	183,1	183,8

Испытания на прочность, осыпаемость, газопроницаемость проводились на 30 образцах для каждого состава холоднотвердеющей смеси. По результатам физико-механических свойств установлено, что часть используемых защитных компонентов приводит к снижению прочности, газопроницаемости и повышению осыпаемости ХТС. Образцы смеси теряли

прочность спустя два часа и через сутки, увеличивалась осыпаемость. Наилучшие результаты показал состав смеси, содержащий CH4N2O в своем составе в качестве защитной противопригарной добавки.

Изготовлены литейные формы и проведено опробование составов холоднотвердеющих смесей с различными ингибиторами. Выплавлены отливки из магниевых сплавов ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn (аналог МЛ5пч) и ВМЛ25 системы Mg-РЗЭ-Zr (аналог МЛ10) с целью выявления защитных от возгорания способностей противопригарных добавок по наличию поверхностных дефектов в виде пригаров и загаров на поверхности, и образцов для определения механических свойств и коррозионной стойкости.

Таблица 18 Внешний вид поверхности отливок из сплава ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn

Защитная добавка	Поверхность отливок
$NaBF_4$	
$Na_2[SiF_6]$	
H_3BO_3	

CH_4N_2O	
CaF_2	

По результатам выплавки отливок с использованием различных защитных компонентов установлено, что поверхность отливок, извлеченных из форм с добавками $NaBF_4$ и H_3BO_3, содержат незначительные поверхностные пригары. Отливки, содержащие $Na_2[SiF_6]$ и CaF_2 после извлечения на всей площади поверхности содержали пригары, глубина которых составляла до 10-15 мм, что в случае отсутствия больших допусков на механическую обработку приведет к негодности отливок. Наилучший результат получился с использованием в составе смеси карбамида CH_4N_2O. Поверхность отливки чистая без пригаров и видимых поверхностных дефектов.

Проведены испытания механических свойств образцов.

Таблица 19 Результаты механических свойств образцов

Марка сплава/режим ТО/система сплава	Защитная добавка	Механические свойства (минимальные значения)		
		$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
ВМЛ18/Т4/Mg-Al-Zn	$NaBF_4$	240	100	5,5
	$Na_2[SiF_6]$	215	95	4,2
	H_3BO_3	230	100	6,1
	CH_4N_2O	255	110	7,1
	CaF_2	210	95	5,5
ВМЛ25/Т61/Mg-РЗЭ-Zr	$NaBF_4$	270	215	2,8
	$Na_2[SiF_6]$	240	190	1,8
	H_3BO_3	260	210	2,8
	CH_4N_2O	285	220	3,1
	CaF_2	235	185	2,1

Механические свойства (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение) различных магниевых сплавов подтвердили выводы, сделанные на этапе исследований как физико-механических свойств холоднотвердеющей смеси с различными защитными добавками, так и на этапе анализа поверхностных дефектов полученных отливок.

В результате исследований комплекса физико-механических свойств экспериментальных составов смесей и по результатам, полученным после выплавки магниевых сплавов, был выбран состав, содержащий CH_4N_2O в своем составе.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что не все компоненты, являющиеся противопригарными для магниевых сплавов, могут использоваться в составе холоднотвердеющих смесей. Как видно из исследований представленных в таблицах 15,16,17 некоторые компоненты при взаимодействии с компонентами смеси оказывают негативный эффект, который приводит к ухудшению физическо-механических свойств (прочность, осыпаемость, газопроницаемость) и разупрочнению, что в свою очередь приведет к увеличению расходов компонентов в масштабах серийного производства и снижению качества отливок.

3.2.2 Регенерация формовочной смеси.

Изготовление отливок из магниевых сплавов в настоящее время осуществляется с использованием разовых литейных форм и стержней, кокилей. Кокиля в основном используются на крупных заводах при изготовлении серийной продукции средних и маленьких габаритов. Для крупногабаритных отливок используют различные технологии с использованием холоднотвердеющих смесей. В результате использования крупногабаритных форм и стержней образуются отходы использованной смеси, которую необходимо утилизировать. Для утилизации необходимы дополнительные экономические затраты, а также необходима закупка исходных компонентов в том числе песка для изготовления новых форм. Существуют составы холоднотвердеющих смесей, которые можно регенерировать и повторно использовать песок в производстве. Существуют специализированные комплексы по регенерации отработанных формовочных смесей с целью снизить количество отходов производства, сделать процесс более замкнутым, так как в основном отходы отправляются на обычные мусорные полигоны, что негативно сказывается на экологии.

При производстве магниевых сплавов используются импортные добавки, содержащие в своем составе калийтетрафторборат, который в процессе регенерации и воздействия температуры упрочняется в соединении с песком и смолой, образуя отходы, не поддающиеся регенерации.

При разработке состава новой более экологичной холоднотвердеющей смеси был проведен анализ компонентов, способных оказывать защитный эффект для магниевых сплавов в процессе литья, но и также разлагаться при температурном воздействии в процессе регенерации.

Проведен ДСК анализ и термогравиметрический анализ (ТГ) выбранного состава холоднотвердеющей смеси, содержащего защитную добавку карбамида (CH_4N_2O).

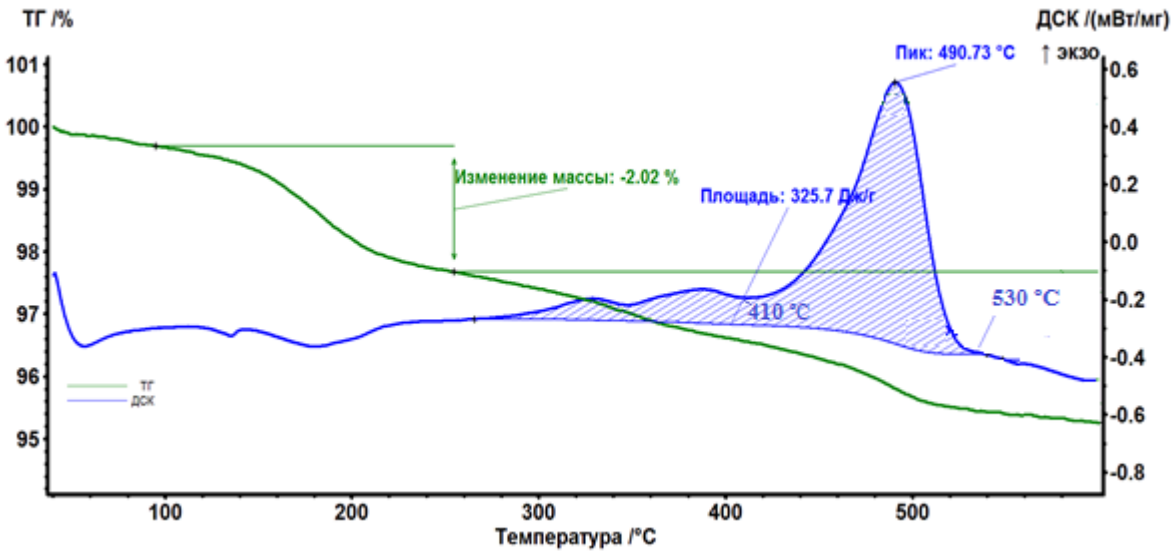


Рисунок 10 Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) холоднотвердеющей смеси содержащей добавку карбамида (CH_4N_2O).

По полученным данным анализа ДСК и ТГ было установлено , что в результате экзотермической реакции в интервале температур 410 -530 ºС наблюдается максимальное выделение тепла, что говорит о начале разложения состава холоднотвердеющей смеси, содержащего добавку карбамид (CH_4N_2O). Окончание реакции по разложению смеси произошло при температуре 530 ºС полным выгоранием защитного компонента.

По результатам ДСК анализа выбраны температурные и временные режимы для проведения термической регенерации смеси в производстве, оснащенном обычными сушильными шкафами, без использования комплексов по регенерации смеси. Предварительно с использованием смесителя, смесь измельчали в течение 10-20 минут в объеме до 100 кг. После измельчения формовочную смесь загружали в сушильный шкаф на два часа, температура термического воздействия составляла до 530 ºС. Регенерированную смесь (песок) повторно отправляли на формовочный участок для опробования изготовления литейных форм.

На рисунке представлены формы, изготовленные с использованием 80% регенерированной смеси.

Рисунок 11 Формы, изготовленные из холоднотвердеющей смеси с использованием регенерированной смеси.

С использованием возвратной смеси проведена выплавка образцов и отливок магниевых сплавов с целью определить воздействие состава холоднотвердеющей смеси на механические свойства и коррозионную стойкость магниевых сплавов. В таблице представлены результаты коррозионной стойкости сплавов.

Таблица 20 Результаты коррозионной стойкости сплавов ВМЛ25 и ВМЛ18

Марка сплава	Коррозионная стойкость в 3-х % растворе NaCl по выделению водорода, $см^3/см^2$, за	
	24 часа	48 часов
ВМЛ18	2,11	2,58
ВМЛ25	7,14	15,48

Проведены испытания механических свойств образцов из магниевых сплавов на соответствие нормативной документации и ГОСТ2856. В таблице представлены минимальные значения механических свойств образцов

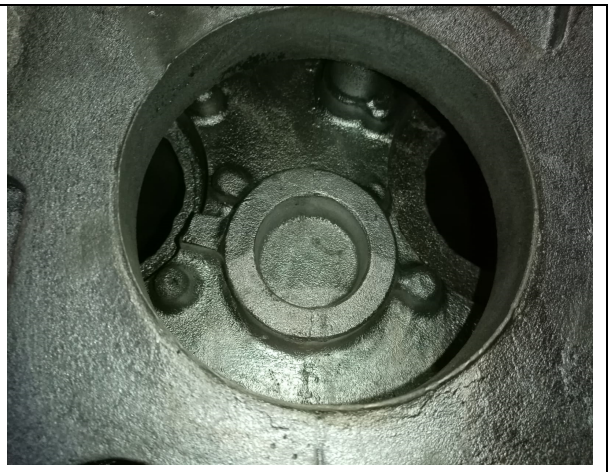
изготовленных с использованием регенерированной смеси. Испытания проводились на 16 образцах каждого сплава.

Таблица 21 Результаты механических свойств образцов

Марка сплава / режим ТО/ система сплава	Механические свойства (минимальные значения)		
	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
ВМЛ18 Т4	255	110	7,3
ВМЛ25 Т61	285	220	3,0

На рисунке 12 представлены полученные отливки из магниевых сплавов ВМЛ18 и ВМЛ25.

а



б

Рисунок 12. Отливки «Корпус» а) из сплава ВМЛ18 б) из сплава ВМЛ25

Проведены исследования по установлению защитной способности добавки карбамида (CH_4N_2O) в составе ХТС. Определено взаимодействие ХТС с защитной добавкой карбамида (CH_4N_2O) с магниевым расплавом.

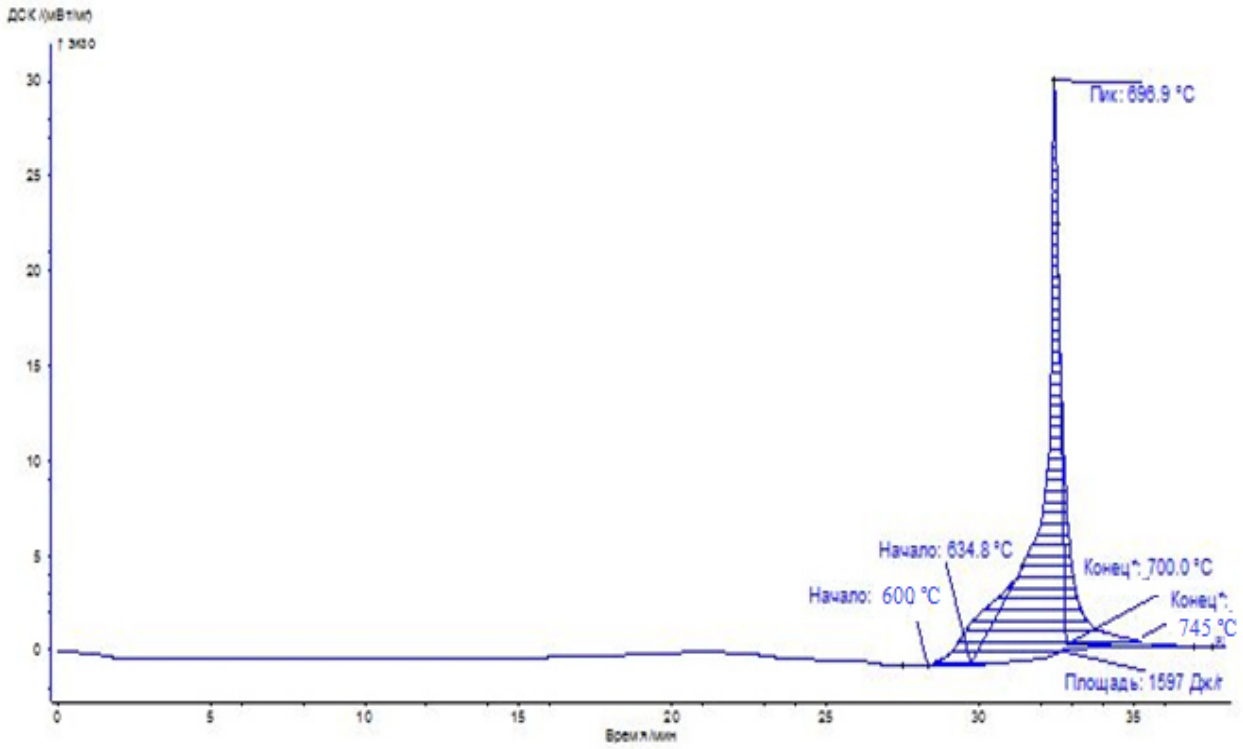


Рисунок 13. ДСК-кривая образца при взаимодействии ХТС-металл

По результатам анализа графика ДСК (рис.8) установлено, что экзотермический эффект значительно снижается при взаимодействии жидкого металла со смесью, содержащей добавку карбамида (CH_4N_2O) (область на кривой ДСК 634-700 ºС) по сравнению с образцом смеси, не содержащим добавку карбамида (область на кривой ДСК 600-745 ºС). При взаимодействии ХТС-металл стабилизируется экзотермическая реакция, этот эффект позволяет предотвратить окисление жидкого металла в литейной форме. Это обусловлено составляющими добавки CH_4N_2O, образующимися в процессе разложения (аммиак и углекислый газ). При попадании магниевого расплава в форму образуется защитная среда за счет разложения добавки CH_4N_2O в составе ХТС, при воздействии высокой температуры и происходит кристаллизация металла в форме без возгорания.

Для исследования влияния состава ХТС с использованием регенерированной смеси на качество поверхности отливок, определена шероховатость поверхности образцов, вырезанных из отливок магниевого сплава ВМЛ18. Шероховатость поверхности измерялась в Rz, мкм,

полученные значения составили от 45,6 до 51,2 мкм. По результатам полученных данных установлено, что использование регенерированной смеси позволяет обеспечить изготовление качественных форм и стержней, которые в процессе заливки не осыпаются и не разрушаются, позволяя сохранить заданную геометрию и бездефектную поверхность.

На основании полученных результатов выбран противопригарный компонент для магниевых сплавов, добавки которого не оказывают негативного влияния на физико-механические свойства смеси, механические и коррозионные характеристики магниевых сплавов, препятствует образованию пригаров на отливках, поддается термическому разложению при воздействии температуры в составе смеси.

3.3 Исследование современной технологии выплавки магниевых сплавов в газовой среде с использованием индукционной установки

3.3.1 Влияние защитной газовой атмосферы на свойства и коррозионную стойкость магниевых сплавов систем Mg-Al-Zn и Mg-РЗЭ-Zr

Необходимость решения вопросов, связанных с экологией производства при изготовлении магниевых сплавов является актуальной проблемой. Существует ряд производств, для которых необходимо решать задачи по уменьшению выбросов токсичных веществ в окружающую среду, а также уменьшить вывозы образующихся при производстве шлаков и отходов.

Технология плавки, выбор ее параметров обуславливают получаемые свойства и особенности поведения магния. Положение в ряду электроотрицательности и высокая химическая активность ограничивают вещества и материалы, которые могут находиться в контакте с расплавленным магнием. Жидкий расплав взаимодействует с большинством промышленных огнеупорных материалов. Для футеровки плавильных печей

пригоден только магнезит. Из металлов для изготовления плавильных тиглей и плавильного инструмента пригодна малоуглеродистая сталь.

Химическая активность магния позволяет ему вступать во взаимодействие с термодинамически устойчивыми веществами, что используется при легировании магниевых сплавов тугоплавкими труднорастворимыми металлами (бериллий, цирконий, редкоземельные металлы и др.), восстанавливаемыми из их солей, окислов.

Магний активно взаимодействует со многими простыми и сложными газами. В интервале температур плавления (650-900 ºС) сродство магния понижается от кислорода к азоту. Растворимость в магнии и его сплавах простых газов, находящихся в воздухе, кислорода ориентировочно $5x10^{-4}$ ат. % при 650 ºС и $5x10^{-6}$ ат. %, при 20 ºС, азота ориентировочно $3x10^{-3}$ ат. % при 650 ºС – $1x10^{-5}$ ат. % при 20 ºС невелика и практически не влияет на их механические свойства. При нагревании на воздухе при температуре около 450 ºС происходит разрушение защитной окисной пленки. Выше этой температуры пленка на магнии становиться пористой и не предохраняет сплав от окисления. Возможно даже образование нитрида магния.

Высокое значение теплоты образования – 143,8 ккал/г моль кислорода, относительно низкая энергия активации 50500 кал в интервале температуры 475 – 575 ºС обуславливают протекание реакции магний-кислород воздуха с большой скоростью в очень узкой зоне у поверхности расплава. Как следствие, количество окислившегося магния пропорционально поверхности загружаемой в печь твердой шихты до ее расплавления и поверхности жидкого металла после расплавления.

Окись магния, нитрид магния и другие соединения находятся в жидком магнии в виде взвеси, в твердом магнии в виде включений. Вследствие более высокой плотности взвешенные в расплаве твердые частицы при его отстаивании оседают на дно ванны. С ростом температуры плотность и вязкость металла снижается и оседание окислов и шлаков идет более быстро.

Из простых газов только водород растворяется в магнии в значительных количествах. Растворенный в магнии водород мало влияет на его механические свойства. Однако способствует образованию в отливках микрорыхлоты, в результате чего понижается предел прочности, относительное удлинение и другие характеристики механических свойств. В магниевых сплавах с цирконием водород затрудняет введение и увеличивает потери последнего вследствие образования нерастворимых в расплаве гидридов.

Магний легко реагирует с растворами хлоридов. Поэтому очень важно, чтобы при плавке магния, полученного электролизом, из сплава были удалены все соли хлоридного электролита. Высокая упругость паров магния затрудняет и делает практически невозможной проведение плавки в вакууме вследствие его испарения. Плавка в инертных газах, таких как аргон и гелий, не предотвращает в полной мере испарения.

Приведенные особенности физико-химических процессов, протекающих при плавлении магниевых сплавов, позволяют считать, что наиболее предпочтительным способом является плавка в печах без их герметизации при надежной защите шихты от окисления и приемлемых в промышленных условиях способах рафинирования расплава от неметаллических включений и его модифицирования, что рассмотрено в статьях. [106-107].

3.3.2 Выплавка в защитной атмосфере

Исследованы различные составы защитной газовой среды при выплавке магниевых сплавов систем Mg-Al-Zn и Mg-РЗЭ- Zr: смеси газов – (SF6 + Ar) и (SF6 + CO2). Выплавку проводили с использованием каждой смеси на сплавах системы Mg-Al-Zn (ВМЛ18) и Mg-РЗЭ- Zr (ВМЛ25).

Подачу смеси к индукционной печи осуществляли с использованием газовых редукторов и трех ротаметров для определения необходимых

концентраций газовых смесей. Ротаметры использовались для контроля каждого из используемых газов и общего расхода смеси подаваемой через крышку печи на поверхность металла. Для сплава ВМЛ18 дополнительно проводилось модифицирование фреоном (CCl_2F_2). Рафинирование сплавов ВМЛ18 и ВМЛ25 проводилось в течение 10-15 мин с использованием продувки аргоном (Ar).

В процессе выплавки установлена необходимость увеличения расхода аргона в составе смеси ввиду недостаточной поверхностной защиты и возникновения локальных очагов возгорания на поверхности магниевого расплава. Оптимальное соотношение газовой смеси SF6+Ar составило 1:20, где на одну часть SF6 приходится 20 частей Ar. Установленная концентрация обеспечила защиту от окисления в процессе выплавки магниевых сплавов ВМЛ18 и ВМЛ25. Использование концентрации менее 1:20 не обеспечило защиту и привело к образованию на поверхности магниевого расплава шлаковых включений и локальному горению. Для состава SF6+ CO2 оптимальной концентрацией является 1:15 и 1:20. На поверхности металла с концентрацией подачи защитного газа 1:10 на поверхности локально образовывались очаги возгорания, способствующие насыщению расплава кислородом.

Исследовано влияние выбранных составов защитной газовой среды на химический состав, механические (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение) и коррозионные свойства в 3-х % растворе NaCl по выделению водорода магниевых сплавов системы Mg-Al-Zn (ВМЛ18) и Mg-РЗЭ-Zr (ВМЛ25). Проведена термическая обработка образцов, для сплава ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn по режиму Т4 и для сплава ВМЛ25 системы Mg-РЗЭ-Zr по режиму Т61. Испытания по определению механических свойств, проводились на 16 образцах для каждого состава газовой смеси.

В таблице представлены результаты механических свойств (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение) и коррозионной

стойкости в 3-х %-ном растворе NaCl по выделению водорода образцов из сплавов ВМЛ18 и ВМЛ25 в сравнении с серийной технологией. Серийная технология заключалась в выплавке магниевых сплавов с использованием печи с газовым обогревом и в качестве защиты расплава от окисления и процесса рафинирования использовался флюс ВИ-2.

Таблица 22. Результаты испытаний механических свойств образцов из сплавов ВМЛ18 Т4 системы Mg-Al-Zn

Состав смеси/ соотношение	Механические свойства (минимальные значения)			Коррозионная стойкость в 3-х %-ном растворе NaCl по выделению водорода за 48 ч, $см^3/см^2$ (максимальные значения)
	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	
SF6+Ar (1:10)	230	100	6,0	2,33
SF6+Ar (1:15)	235	100	6,3	2,22
SF6+Ar (1:20)	245	105	7,1	2,12
SF6+CO2 (1:10)	240	100	5,9	2,30
SF6+CO2 (1:15)	255	105	6,5	2,09
SF6+CO2 (1:20)	255	105	6,7	2,05
Серийная технология	245	95	6,2	2,58
ТУ 1-595-24-1505-2015	≥245	≥95	≥6,0	-

Таблица 23. Результаты испытаний механических свойств образцов из сплавов ВМЛ25 Т61 системы Mg-РЗЭ-Zr

Состав смеси/ соотношение	Механические свойства (минимальные значения)			Коррозионная стойкость в 3-х %-ном растворе NaCl по выделению водорода за 48 ч, $см^3/см^2$ (максимальные значения)
	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	
SF6+Ar (1:10)	265	205	2,0	10,25
SF6+Ar (1:15)	265	210	2,4	10,16
SF6+Ar (1:20)	275	210	2,5	9,52
SF6+CO2 (1:10)	265	210	2,3	9,98
SF6+CO2 (1:15)	280	215	2,4	9,38
SF6+CO2 (1:20)	280	215	2,6	9,36
Серийная технология	270	215	2,1	9,5
ТУ 1-595-24-1598-2016	≥270	≥215	≥2,0	-

По результатам исследований, представленных в таблицах22 и 23, выбрана защитная газовая смесь, состоящая из SF6 и CO2 в соотношении

1:15. Указанная концентрация выбрана как предпочтительная с целью сокращения расхода смеси и получения при этом стабильных механических свойств на образцах и отсутствия возгорания, способствующего образованию шлака на поверхности в процессе выплавки.

3.3.3 Исследование влияния силы тока на механические свойства магниевых сплавов системы Mg-Al-Zn, Mg-РЗЭ-Zr и химическую неоднородность сплава системы Mg-РЗЭ-Zr

Для обеспечения сплава требуемым содержанием легирующих элементов, особенно трудно вводимыми и плохо усвояемыми, такими как цирконий и иттрий, равномерно распределенных во всем расплаве, необходимо стабильное перемешивание расплава (индукционное перемешивание). Так же необходимо избегать резких потерь температуры жидкого металла при выплавке сплавов с трудно вводимыми и плохо усвояемыми легирующими элементами.

В расплаве формируются две области рециркуляции вихревых токов. Перемешиванием можно управлять, изменяя частоту или мощность тока. В одном случае при высоком токе происходит более интенсивное перемешивание, и металл становится однороднее, с другой стороны при постоянном высоком токе стенки тигля изнашиваются быстрее. Во втором случае при низкой силе тока время проведения плавки увеличивается в 2-3 раза, в тигле практически не происходит перемешивания ввиду слабого действия тока, что приводит к неоднородности химического состава в сплаве.

Проведены исследования по влиянию силы тока индуктора на однородность химического состава и механические свойства (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение) сплавов системы Mg-Al-Zn (ВМЛ18) и Mg-РЗЭ-Zr (ВМЛ25). В процессе выплавки магниевых сплавов варьировалась только сила тока индуктора, состав защитной атмосферы не менялся, использовалась смесь (SF6 и CO2) в соотношении 1:15, для модифицирования и продувки сплава ВМЛ18

использовали фреон, для рафинирования использовали аргон для сплавов обеих систем легирования.

Выплавка сплавов проводилась при трех различных силах тока индуктора. В таблице представлены результаты испытаний механических свойств сплавов ВМЛ18 и ВМЛ25, полученных при литье с различной силой тока индуктора.

Таблица 24 Механические свойства сплавов ВМЛ18 и ВМЛ25

Сплав	Сила тока индуктора, А	Механические свойства (минимальные значения)		
		$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
ВМЛ18	50	225	90	5,8
	100	245	100	6,9
	150	250	105	7,1
ТУ 1-595-24-1505-2015	-	≥245	≥95	≥6,0
ВМЛ25	50	245	140	0,5
	100	280	215	2,0
	150	280	220	2,2
ТУ 1-595-24-1598-20176	-	≥270	≥215	≥2,0

Выплавка сплава ВМЛ18 на режиме тока индуктора 50 А, увеличивает время процесса расплавления металла, что приводит к выгоранию легкоплавких элементов и необходимому дополнительному введению легирующих элементов, что в свою очередь может отразиться на структуре сплава и появлению в ней нерастворенных легирующих элементов. Для проведения выплавки необходимы дополнительные трудо- и энергозатраты, что в целом экономически не эффективно, свойства на указанных составах сплава не соответствуют сплаву ВМЛ18. Проведение выплавки сплава ВМЛ18 при силе тока индуктора 100-150 А обеспечивает достижение наиболее высоких показателей прочности.

Для сплава ВМЛ25 системы Mg-РЗЭ-Zr наилучшим режимом выплавки является режим при токе индуктора от 100 до 150А. Ввиду наличия в сплаве редкоземельных элементов и циркония необходимо более сильное перемешивание, с целью минимизирования осаждения элементов на дно

тигля. Использование режимов при токе индуктора менее 100А на индукционной установке способствует неоднородности химического состава, и, как следствие, снижению механических свойств. Результаты определения химического состава сплава ВМЛ25 системы Mg-РЗЭ-Zr при различном значении тока индуктора представлены в таблице 24.

Схема вырезки образцов из слитка литейного магниевого сплава ВМЛ25 для определения химического состава сплава в различных областях для оценки равномерности распределения таких легирующих элементов как редкоземельные элементы (неодим, иттрий, диспрозий) и цирконий представлена на рисунке 13.

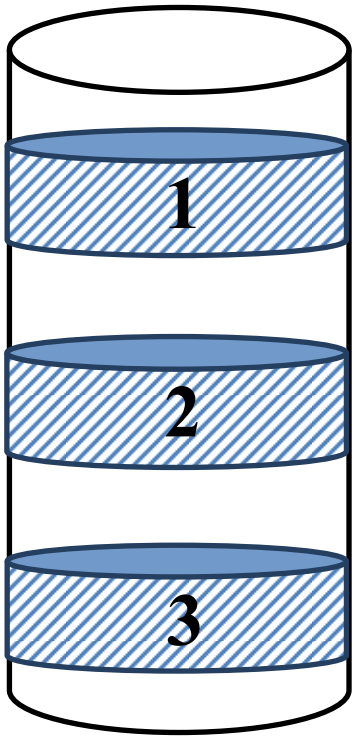


Рисунок 13. Схема вырезки образцов для отбора проб.

Таблица 25. Химический состав сплава ВМЛ25, полученный при различных значениях тока индуктора.

Сила тока индуктора, А	Номер образца по схеме вырезки	Концентрации компонентов сплава, % мас.							
		Mg	Zn	Zr	Cd	Dy	Nd	Gd	Yb
50А	1	осн	0,001	0,01	0,001	0,13	0,3	0,12	-
	2	осн	0,02	0,22	0,002	0,14	0,7	0,18	-
	3	осн	0,18	0,34	0,001	1,4	1,0	0,9	0,001
100А	1	осн	0,68	0,72	0,01	1,67	2,22	1,36	0,22
	2	осн	0,80	0,71	0,01	1,67	2,21	1,36	0,23
	3	осн	0,82	0,73	0,01	1,69	2,22	1,37	0,23
150А	1	осн	0,78	0,74	0,02	1,69	2,22	1,37	0,23
	2	осн	0,81	0,72	0,02	1,69	2,21	1,38	0,23
	3	осн	0,80	0,73	0,01	1,70	2,19	1,38	0,24
Стандартная технология	1	осн	0,72	0,65	0,01	0,18	1,01	1,1	0,08
	2	осн	0,68	0,7	0,01	0,2	1,18	1,2	0,12
	3	осн	0,55	0,71	0,02	1,0	1,84	1,2	0,14
По ТУ 1-595-24-1598-2016		осн	0,6-1,5	0,7-1,1	0,0001-0,02	0,2-2,0	1,0-2,9	1,2-2,0	0,1-0,4

По результатам исследования химического состава при выплавке с использованием различной силы тока индуктора были установлены оптимальные параметры (100-150 А), обеспечивающие однородный химический состав, соответствующий сплаву ВМЛ25 а также равномерное распределение элементом в верхней, средней и нижней части слитка, что говорит о снижении неоднородности по химическому составу легирующих элементов в сплаве.

Проведены исследования состава сплава системы Mg-РЗЭ-Zr ВМЛ25 выплавленного по режиму 50А не обеспечивающему однородность по химическому составу.

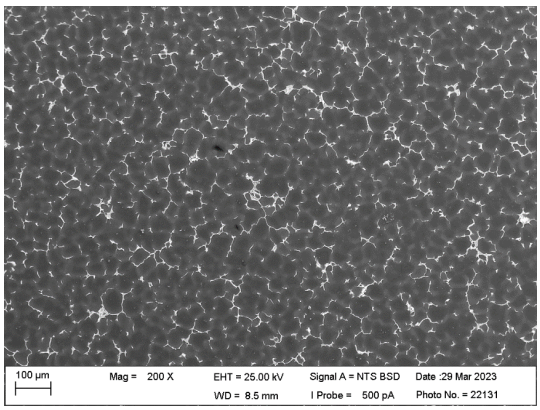
Получены изображения микроструктуры образцов в режиме отраженных электронов (рисунок 14 – 15). Контраст изображения структуры в отражённых электронах определяется средним атомным номером фазы: чем выше атомный номер, тем светлее данный участок. Места проведения ЭЗМА отмечены на рисунках цифрами, которые соответствуют нумерации мест анализа в таблице 24.

В литом состоянии материал имеет поликристаллическую структуру. Наблюдается локальная химическая неоднородность: состав материала в центре зёрен отличается от области у границ зёрен. Твёрдый раствор в центре зерна (по сравнению с периферийной зоной) обогащён цирконием, а содержание остальных легирующих элементов (цинк, неодим, диспрозий) выше у границ зёрен. Границы зёрен содержат интерметаллидную фазу (т. 3) на основе магния, цинка и РЗЭ (неодим, диспрозий, гадолиний), а также эвтектику, в состав которой входит вышеотмеченная фаза.

После термической обработки выравнивание состава твёрдого раствора происходит не полностью – сохраняется обогащение зернограничной зоны легирующими элементами по сравнению с объёмом зерна. Эвтектики на границах зёрен растворяются. Интерметаллидная фаза (т. 3) сохраняется. При этом её состав практически не изменяется. Состав фазы на основе циркония в объёме зерна изменяется – в ней увеличивается количество цинка и циркония; в твёрдом растворе в объёме зерна цирконий обнаружен не был. В объёме зерна вокруг включений фазы на основе циркония образуются зоны, из твёрдого раствора в которых выделяется 2-я фаза (зона 5). Частицы фазы имеют размер значительно меньше локальности метода. Поэтому определить состав отдельной частицы не удалось. Но анализ среднего состава зоны (5) позволяет предположить, что данные частицы также являются фазой на основе циркония.

Таблица 26. Локальный состав образцов из сплава ВМЛ25 с выявленной неоднородностью по химическому составу.

Место анализа	Содержание элементов, % масс.						∑, % масс.
	Mg	Al	Zn	Zr	Nd	Dy	
Литое состояние							
Средний состав	90.2	0.2	0.9	0.6	2.5	3.4	100.2
1. Основа материала (центр зерна)	95.8	0.3	0.3	0.9	0.6	1.1	99.9
2. Основа материала (у границы зерна)	90.2	0.2	0.5	н/о	2.5	4.1	100.1
3. Интермет. фаза (межзёренная область)	47.7	0.2	8.6	н/о	20.7	13.4	99.1
4. Фаза в эвтектике	67.9	0.4	4.2	н/о	12.1	8.8	97.2
5. Фаза в эвтектике	26.5	0.3	0.9	0.9	9.7	25.5	96.9
6. Фаза в объёме зерна	46.5	0.6	0.8	41.2	0.6	0.9	91.3
после термической обработки)							
Средний состав	90.6	н/о	0.9	0.5	2.5	3.4	100.1
1. Основа материала (центр зерна)	91.3	н/о	0.7	н/о	2.3	3.5	100.0
2. Основа материала (у границы зерна)	87.4	н/о	1.3	н/о	4.5	4.4	99.8
3. Интермет. фаза (межзёренная область)	45.9	н/о	9.6	н/о	24.9	12.1	99.2
4. Фаза в объёме зерна	28.6	0.3	9.9	48.9	0.8	1.4	92.1
5. Средний состав 2-х фазной зоны	86.0	н/о	1.6	3.7	2.2	3.2	98.8



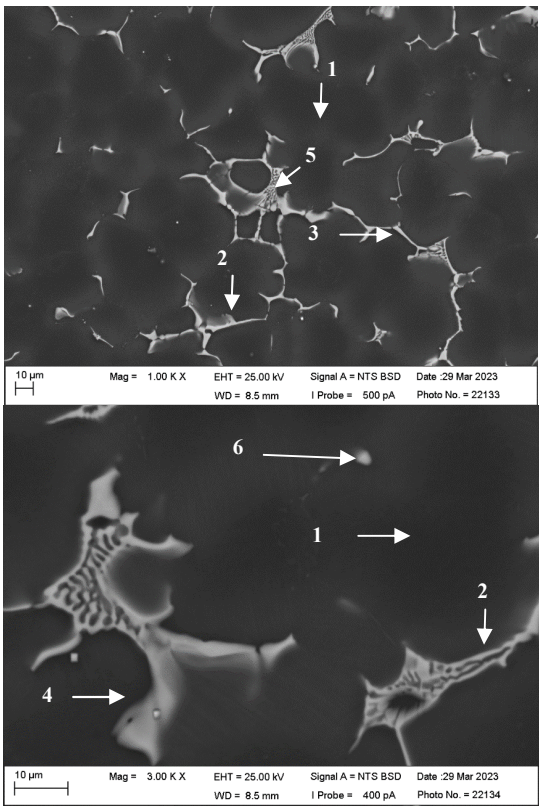
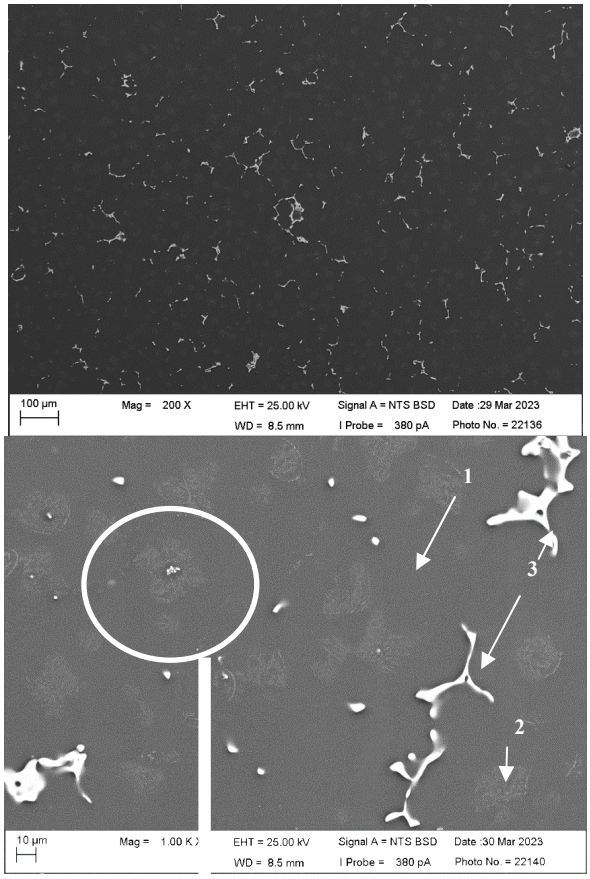


Рисунок 14. Микроструктура и места ЭЗМА образца в литом состоянии



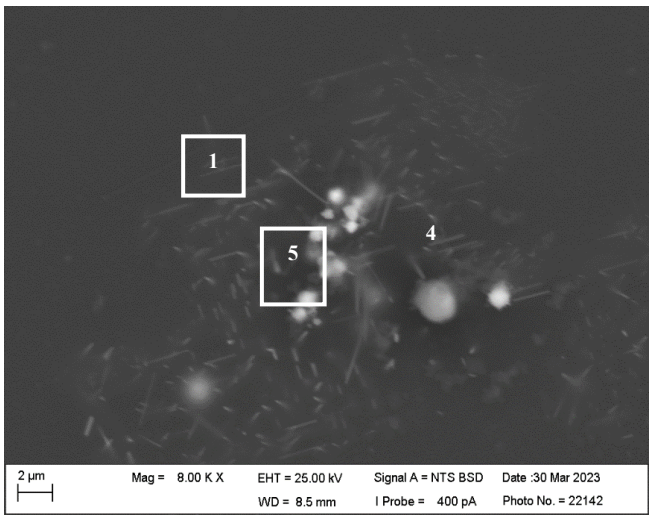


Рисунок 15. Микроструктура и места ЭЗМА образца после термической обработки

По результатам исследования химического состава при выплавке с использованием различной силы тока индуктора были установлены оптимальные параметры, обеспечивающие однородный химический состав, соответствующий сплаву ВМЛ25, а также равномерное распределение элементом в верхней, средней и нижней части слитка, что говорит о снижении неоднородности по химическому составу легирующих элементов в сплаве. Минимизировать неоднородность химического состава в случае использования индукционной установки возможно путем использования высокой силы тока индуктора 100-150А, указанный режим обеспечивает равномерное распределение редкоземельных элементов и циркония в сплаве. Получение однородного химического состава в литейных сплавах является необходимым условием для обеспечения надежности и долговечности эксплуатации изделий.

3.4 Опробование разработанных параметров плавки в промышленных условиях.

Высокая химическая активность магния определяет физико-химические особенности поведения магниевых сплавов при плавке. Магний активно взаимодействует с простыми и сложными газами. При ведении

плавки и разливки магниевого сплава МЛ10 в интервале температур от 650 до 850 °С главной проблемой является защита от окисления твердой шихты и жидкого расплава. Высокая упругость паров магния и способность сублимировать приводит к тому, что плавка в инертных газах, аргоне или гелии, не предохраняет в полной мере сплав от испарения. Кислород и азот практически не проникают в твердый и жидкий магний. Однако высокая теплота образования окислов и низкое значение энергии активации взаимодействия магния с кислородом обусловливает количество окислившегося в процессе плавления магния, которое, как правило, пропорционально поверхности расплавленного металла.

На процесс получения качественного сплава влияют не только образовавшиеся окислы, но и нитриды и гидриды магния. Окислы и нитриды находятся в жидком сплаве в виде взвеси, а в твердом сплаве в виде включений.

Защита шихты от окисления при ведении бесфлюсовой плавки основана на повышении защитных свойств плёнок, образующихся на расплаве при взаимодействии магния с защитной газовой средой. Одним из таких газов является элегаз (гексафторид серы, SF6) – инертный нетоксичный газ без цвета и запаха, с плотностью 6,16 г/л при 20 °С и давлении 0,1 МПа, что в 5 раз тяжелее воздуха. В процессе работы были отработаны защитные свойства газовой смеси SF_6 и CO_2 в соотношении 1:15.

В промышленности внедрен сплав МЛ10 системы Mg-РЗЭ-Zr, на котором проведена работа по опробованию и внедрению технологического процесса плавки в защитной атмосфере применительно к имеющемуся оборудованию на предприятие.

С целью освоения процесса плавки магниевого сплава МЛ10 в защитной газовой атмосфере была поставлена задача дооснащения необходимым оборудованием и материалами. По результатам анализа оборудования была выявлена необходимость доработки оборудования в части подведения газа, установке оборудования для контроля и подачи газов

разработке оборудования для подачи газовой смеси в процессе выплавки для защиты и рафинирования магниевого сплава МЛ10.

В промышленных условиях проведено опробование оптимизированного состава защитной газовой среды и параметров плавки. Плавку магниевого сплава МЛ10 проводили с использованием сплава МЦР1Н3. По результатам химического анализа сплава дополнительное введение легирующих элементов не потребовалось.

Газовую смесь элегаза с углекислым газом от 3 до 5 л подавали в пространство тигля при закрытой крышке через 20 – 30 мин после загрузки шихты. Последующие технологические операции: рафинирование, снятие шлака, взятие технологической пробы на излом и спектральный анализ проводили через отверстие в крышке, постоянно подавая газовую смесь. Расход элегаза составлял от 2 до 6 л в час при массе плавки до 250 кг.

После расплавления шихты снимали шлак с поверхности металла и проводили перемешивание расплава в течение не менее 5 мин., затем рафинировали расплав продувкой аргоном при температуре от 760 до 770 ^{o}C не менее 10 мин. Расход аргона составил от 2 до 4 литров, контроль осуществлялся по показанию ротаметра РМ-А. После рафинирования проводили выстаивание расплава при температуре от 760 до 770 ^{o}C в течение от 15 до 25 мин., брали технологические пробы на излом и спектральный анализ.

Таким образом, отработаны технологические параметры расхода элегаза и углекислого газа в защитной смеси при соотношении 1:15 соответственно и расход аргона при рафинировании.

При бесфлюсовой плавке включения окислов осаждаются значительно медленнее, чем при плавке под флюсом. При разливке осевшие после выстаивания включения, не связанные флюсом могут взмучиваться и попадать в форму. Чтобы иметь отливки, свободные от неметаллических включений при бесфлюсовой плавке можно использовать следующие способы: рафинирование флотацией и рафинирование фильтрацией,

основанные на адсорбции и хемосорбции неметаллических включений материалом фильтра при прохождении через него расплава.

При проведении бесфлюсовой плавки в стационарных тиглях рафинирование осуществляют методом флотации. В этом случае расплавленный металл продувают инертным газом-аргоном. Пузырьки газа со дна тигля проходят через расплав, захватывая включения, в том числе и водород, и придавая им плавучесть, выносят на поверхность расплава, окислы и шлаки снимают с поверхности и производят выстаивание в течение 15-25 минут.

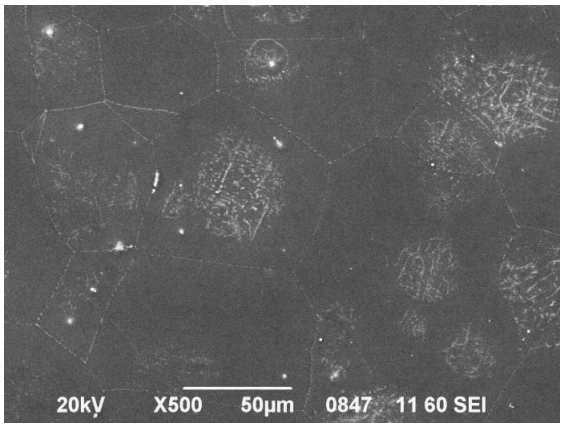
Основными параметрами, определяющими качество рафинирования, являются температура, длительность рафинирования, количество рафинирующего средства. Так, рафинирование магниевых сплавов при температуре ниже 720 °С не эффективно из-за повышенной вязкости расплава. При высокой температуре более 760-770 °С процесс сопровождается сильным окислением и угаром, вследствие нарушения защитной плёнки во время перемешивания. Время рафинирования обычно составляет 5-7 минут и зависит от объема металла. Рафинирование методом флотации – при продувке инертным газом - аргоном имеет преимущество перед другими методами рафинирования, так как позволяет провести одновременно с очисткой от включений дегазацию расплава от примеси водорода. Влияние водорода, который попадает в расплав из влажных шихтовых материалов со следами коррозии на качество сплава сказывается следующим образом: часть водорода, как в твердом, так и в жидком магнии связывается в гидриды, оставшаяся часть находится в атомарном состоянии. При затвердевании отливки растворенный водород способствует образованию микрорыхлот. Для уменьшения этого дефекта при всех видах технологии плавки следует использовать чистую просушенную шихту и проводить дегазацию расплава.

Наибольшее распространение при фасонном литье магниевых сплавов получили кусковые фильтры из магнезитовой крошки размером 8-10 мм,

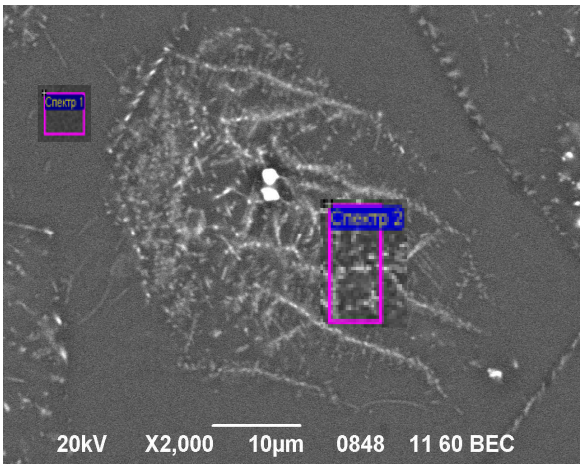
предварительно раскаленные в специальной печи при температуре от 780 до 800 °С. Такого типа фильтры насыпают в специально установленные литниковые чаши, при заливке форм (кокилей). В общем случае высота фильтра из магнезитовой крошки колеблется в пределах 100-200 мм. Площадь фильтра составляет 100х100 мм, 200х200 мм.

Выстаивание приготовленного расплава в течение от 10 до 20 мин, последующая фильтрация его через магнезитовую крошку и наличие остатка в тигле после разливки в количестве не менее 10-20 % является обязательным в металлургии магния и позволяет обеспечить высокую чистоту отливок.

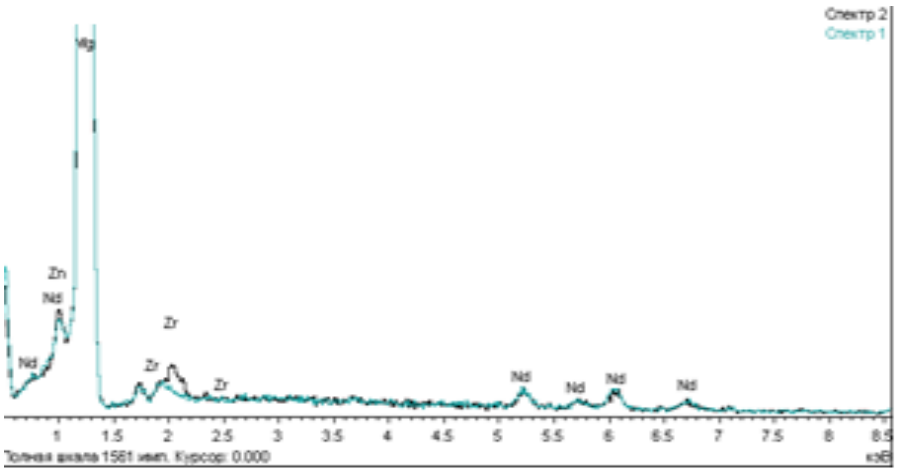
Исследования микроструктуры проведены на растровом электронном микроскопе, оснащённом энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА). Изображения микроструктуры образцов получены в режиме обратноотраженных электронов, в котором контраст изображения определяется средним атомным номером области (фазы), и чем выше средний атомный номер исследуемой области (фазы), тем светлее данный участок выглядит на фотографии. Таким образом, на изображения микроструктуры исследованных образцов матрица сплава на основе магния имеет серый цвет, а частицы интерметаллидных фаз на основе легирующих элементов, имеют белый цвет.



а)



б)



в)

Рисунок 16 - Микроструктура сплава МЛ10 (Т6) при увеличении: а) х500; б) х2000 в) дифрактограмма

Микроструктура исследованных образцов аналогична типичной микроструктуре сплава МЛ10 в термообработанном состоянии по режиму Т6 в соответствии с ОСТ 1 90360.

Микроструктура образца на рисунке №1 после полной термической обработки (закалка+старение) состоит из зерен твердого раствора. По результатам анализа дифрактограммы по границам зерен не наблюдается скоплений фазы $(MgZn)_{12}Nd$, что свидетельствует о том, что в процессе закалки вся фаза перешла в твердый раствор, а при старении циркониды и продукты распада твердого раствора в виде мелкодисперсных упрочняющих частиц расположены внутри зерна.

Проведены ускоренные коррозионные испытания по ГОСТ 9.913 при полном погружении образцов сплава МЛ10 (Т6) в 3% раствор хлористого натрия. Длительность испытаний 48 часов. Определена коррозионная стойкость по потере массы и по количеству выделившегося водорода. Среднее значение скорости коррозии по количеству выделившегося водорода составило - 5,27см^3/см^2, что находится на уровне сплава МЛ5пч (Т4) системы Mg-Al-Zn.

Таблица 27 - Механические свойства отдельно отлитых образцов из сплава системы Mg-РЗЭ- Zr МЛ10 (Т6)

№ образца	№ плавки	Временное сопротивление, $\sigma_в$, МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Относительное удлинение δ, %
1	Плавка № 1	255,0	135,0	8,1
2		235,0	220,0	1,9
3		250,0	135,0	10,7
4		255,0	145,0	10,7
5	Плавка № 2	255,0	140,0	10,7
6		260,0	130,0	12,6
7		250,0	135,0	11,8
8		260,0	140,0	13,7

Проведены механические испытания по ГОСТ 1497. Механические свойства образцов из сплава МЛ10 (Т6) представлены в таблице 27; механические свойства образцов из сплава МЛ10 (Т6), вырезанные из отливки «Корпус» представлены в таблице 28.

Полученные средние значения механических свойств образцов из сплава МЛ10 (Т6): $\sigma_в$,= 250 МПа, $\sigma_{0,2}$=145,0 МПа, δ=9,5%, превосходят требования ГОСТ 2856 для сплава МЛ10 (Т6): $\sigma_в$,= 230 МПа, $\sigma_{0,2}$=140,0 МПа, δ=3,0% по пределу прочности на 9,5 % и по относительному удлинению в 3 раза.

Средние значения механических свойств образцов, вырезанных из отливок сплава МЛ10 (Т6): $\sigma_в$= 190,0 МПа, $\sigma_{0,2}$=140,0МПа, δ=2,5% соответствует требованиям ОСТ 1 90248.

По результатам исследования механических свойств и коррозионной стойкости сплава МЛ10 (Т6), отработанные технологические параметры при обработке 50 кг расплава, расходы газов и продолжительность их воздействия на расплав, включены в Технологическую рекомендацию.

Таблица 28 - Механические свойства образцов, вырезанных из отливки «Корпус» сплава системы Mg-РЗЭ-Zr МЛ10 (Т6).

№ п/п	№ плавки	Временное сопротивление, $\sigma_в$, МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$	Относительное удлинение δ, %
1	Плавка № 1	185,0	140,0	1,9
2		170,0*	140,0*	1,5*
3		215,0	140,0	3,4
4		215,0	140,0	3,4
5		190,0	145,0	2,0
6		175,0	140,0	1,8
7	Плавка № 2	195,0	145,0	2,1
8		210,0	150,0	2,4
9		190,0	145,0	2,1
10		165,0*	145,0*	1,5*
11		200,0	145,0	2,4
12		145,0	145,0	2,8
Примечание: * - разрыв за рисками (данные не учитывались при расчете среднего значения)				

В результате доработки оборудования установлено, что распределительный узел, оснащенный ротаметрами РМ-А для дозирования и подачи газов, способен обеспечить подачу необходимого количества рафинирующего газа и защитной смеси элегаза и углекислого газа в соотношении 1:15 для выполнения технологического регламента выплавки сплава МЛ10;

Проведена отработка технологии выплавки жаропрочного литейного магниевого сплава марки МЛ10 в защитной атмосфере. Определены количественные концентрации и расход углекислого газа (CO2) и элегаза (SF6).

По результатам исследования установлено, что:

- микроструктура исследованных образцов аналогична типичной микроструктуре сплава МЛ10 в термообработанном состоянии по режиму Т6 в соответствии с ОСТ 1 90360;

- средние значения механических свойства образцов из сплава МЛ10 (Т6): $\sigma_в$, = 250 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 145 МПа, δ = 9,5%, превосходят требования

ГОСТ 2856 для сплава МЛ10 (Т6): $\sigma_в$, = 230 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 140,0 МПа, δ = 3,0%;

- среднее значение механические свойства образцов, вырезанных из отливок сплава МЛ10 (Т6): $\sigma_в$ = 190 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 145 МПа, δ = 2,5%, что соответствует требованиям ОСТ 1 90248.

- коррозионная стойкость в 3 % растворе хлористого натрия по количеству выделившегося водорода – 5,27 $см^3/см^2$, что превосходит в 1,5 раза коррозионной стойкости сплава МЛ10 (Т4) – 8-12 $см^3/см^2$.

4. Выводы

1. Установлено соотношение (%, мас.) хлористых (MgCl2, KCl, NaCl) и фтористой (CaF2) солей в совокупности с введением оксида магния и тетрафторбората калия равные 65:20:10:5, обеспечивающее универсальность флюса, включая формирование прочной защитной пленки на границе «расплав-воздух», препятствующей окислению, горению и насыщению жидкого расплава кислородом, обеспечивающей снижение образования микрорыхлот и угара металла.

2. Установлено влияние противопригарных добавок на физико-механические (прочность, осыпаемость, газопроницаемость) свойства и защитную способность холоднотвердеющей смеси. Показано, что добавка карбамида CH4N2O в количестве 3% мас. в процессе разложения обеспечивает образование защитной среды, состоящей из аммиака и углекислого газа и препятствует возгоранию магниевого расплава в форме.

3 Установлена возможность повторного использования холоднотвердеющей смеси в производстве после проведения регенерации. Показано, что термическое воздействие температуры 490 ºС обеспечивает возможность полного повторного использования смеси. При этом необходимым уровнем свойств обладает смесь, содержащая 80% возврата и 20% свежего песка.

4. Установлено соотношение защитной газовой смеси, состоящей из

SF6 и CO2, при бесфлюсловой плавке равное 1:15, обеспечивающее сокращение расхода шестифтористой серы (SF6) и получение повышенного уровня механических свойств (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение), однородного химического состава и отсутствия возгорания на поверхности металла в процессе выплавки.

5. По результатам исследований установлено, что в сплавах содержащих редкоземельные элементы и цирконий, минимизировать неоднородность химического состава в случае использования индукционной установки возможно путем использования силы тока индуктора 100-150А. Данный режим обеспечивает равномерное распределение редкоземельных элементов и циркония в верхней средней и нижней части слитка.

6. В результате проведенных исследований и разработанной нормативной документации проведено положительное опробование состава холоднотвердеющей смеси с защитной добавкой в производственных условиях промышленного производства АО «МКБ «Факел», а также внедрение процесса плавки в защитной среде на предприятии АО «ОДК» «ОМО им. П.И. Баранова», и в опытно-промышленном производстве НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ.

7. Применение новых разработанных материалов при выплавке и литье магниевых сплавов систем Mg-Al-Zn и Mg-РЗЭ-Zr обеспечивает повышение чистоты и коррозионной стойкости отливок, отсутствие флюсовой коррозии, повышение механических характеристик (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение) и улучшение экологии производственной среды.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Альтман М.Б., Лебедев А.А., Чухров М.В. Плавка и литье легких сплавов. М.: Металлургия, 1969.
2. В.В. Крымов «Литье магниевых сплавов», А.С. Лугаськов «Отливки магниевых сплавов». Оборонгиз, 1982 г., Гохштейн, Батанова, Астаулов. «Плавка магния и его сплавов с применением хлористых и бесхлоридных флюсов» Центральный институт информации цветной металлургии.
3. Магниевые сплавы. Ч. 2. Справочник. Технология производства и свойства отливок и деформированных полуфабрикатов / Под ред. И.И. Гуреева, М.В. Чухрова - М.: Металлургия, 1978.
4. Морозов Б.С. автореферат: «Дефекты газовыделения в магниевых сплавах и методы их устранения»
5. Воронов С. М. Избранные труды по легким сплавам. - М.: Оборонгиз, 1957
6. Novotny H., Wormnes E., Mohrheim A. - "Z. F. Metall kunde", 1960, Bd 32, №2
7. Корольков А.М. Литейные свойства металлов и сплавов. - М.: Наука, 1967.
8. Шаров М.В., Гудченко А.П. Металлургические основы литья легких сплавов. -М.: Оборонгиз, 1957.
9. Дружинин Б.Н., Мухина И.Ю. Технология и оборудование для плавки магниевых сплавов в защитных газовых средах Приложение к журналу «Авиационная промышленность». -1989. -№ 1.
10. Дружинин Б.Н, Мухина И.Ю. РТМ 1.4. 1715-87. Плавка и разливка магниевых сплавов без применения флюсов в производстве фасонных отливок // М.: НИАТ, 1987.
11. Каинов В.М. Перспективы производства отливок из алюминиевых и магниевых сплавов // Приложение к журналу «Авиационная промышленность». -1989. -56. -№1.
12. Патент №2701248 Бобрышев Б.Л., Моисеев В.С. Сидякин В.А.

«Способ бесфлюсовой плавки магниевых сплавов системы магний-алюминий-цинк-марганец и устройство для его осуществления» 25.09.2019

13. Фролов А.В., Мухина И.Ю., Леонов А.А., Уридия З.П. Влияние легирования редкоземельными металлами на свойства и структуру литейного магниевого сплава экспериментального состава системы Mg–Zr–Zn–Y–Nd // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. № 3. Ст. 03. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 15.09.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-3-3.
14. Пономаренко, А.М. Термодинамический анализ взаимодействия магния с газовой средой. / А.М. Пономаренко. // Технология легких сплавов, 1977.-№12.
15. Бобрышев, Б.Л. Управляемый технологический процесс защиты магниевых сплавов от окисления. / Б.Л. Бобрышев, Ю.П. Александрова. // Авиационная промышленность, 1985. - № 7.
16. Розенфельд, И.Л. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. / И.Л. Розенфельд, К.А. Жигелева. // М.: Металлургия, 1966.
17. Чекмарева, Л.И. Исследование процессов коррозии металлов. / Л.И. Чекмарева. // Хабаровск: Изд-во ХГТУ, 1983.
18. Калинин А.Т. диссертация «Исследование и разработка высокоэффективных технологических процессов изготовления отливок из магниевых сплавов» / Диссер. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. 2003 г.
19. А.А. Харунжин, В.И. Якимов, А. В. Пирютко Разработка технологического процесса электрорафинирования магниевых сплавов. Технический отчет. 5 5535 8320 291. НИАТ. // Комсомольск н/А, 1976.
20. Трофимов Н.В., Леонов А.А., Дуюнова В.А., Уридия З.П. Литейные магниевые сплавы (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. № 12. Ст. 01. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 15.09.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-1-1.
21. Плавка и разливка магниевых сплавов без применения флюсов в

производстве фасонных отливок. / Б.И. Дружинин, Бычкова Л.В. РТМ 1.4.1715-87.//М.: НИАТ, 1987.

22. Якимов В.И. диссертация «Разработка и внедрение высокоэффективных технологических процессов изготовления отливок из алюминиевых и магниевых сплавов в авиастроении» Диссер. на соиск. уч. ст. докт. техн. наук. 2010.
23. Бондарев, Б.И. Плавка магниевых сплавов с применением защитной атмосферы и особенности технологии производства новых магниевых сплавов / Б.И. Бондарев, В.С. Иванов, А.М. Пономаренко и др. // В кн.: Магниевые сплавы. М.: Наука, 1978.
24. Пономаренко, А.М. Кинетика. окисления жидкого магния в атмосфере воздуха, аргона, с добавками сернистого газа и шестифтористой серы технология легких сплавов. / А.М. Пономаренко. // Технология легких сплавов, 1978. -№8.
25. Спасский, А.Г. очистка металлов от неметаллических включений. / А.Г. Спасский, Н.С. Клячина. // Литейное производство, 1959. - № 4.
26. Mackrle V, Mackrle S. / Adhese vefiitracium lozi. // Pkaha, 1959. – 87 S
27. Шаров, М.В. Газовые защитные среды для плавки магниевых сплавов. / М.В. Шаров, Ю.П. Александрова, Б.Л. Бобрышев. // В кн.: Магниевые сплавы. М.: Наука, 1978.
28. Frohberg M. G. Potschkel. // Giesserei - technik, 1965. № 2.
29. Воронов СМ. Избранные труды по легким сплавам. - М.: Оборонгиз, 1957
30. Колобнев И.Ф., Крымов В.В., Мельников А.В. Справочник литейщика. Цветное литье из легких сплавов. - М.: Машиностроение, 1974.
31. Бесфлюсовая плавка магниевых сплавов в открытых печах / А.А. Лебедев, И.Ю. Мухина, Н.А. Сарычихин и др. // «Литейное производство». -1976. -№ 11.
32. Исследование защитных газовых сред при плавке некоторых магниевых сплавов / М.В. Шаров, Б.Л. Бобрышев, Л.В. Кузьмичев, Ю.П. Александрова. В сб. «Повышение качества и надежности литых

изделий», Ярославль. -1976.
33. Лебедев А.А., Тихонова В.В. Алюминиевые и магниевые сплавы - М.: Оборонгиз, 1959.
34. Мальцев М.В. Модифицирование структуры цветных металлов и сплавов. - М.: Металлургия, 1964.
35. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л., Никитина Н.И. и др. Исследование сплавов систем Mg-Sc-Y-Mn и Mg-Gd-Y-Mn // Магниевые сплавы. М.: Наука, 1978.
36. Ливанов, В.А.Газы в легких сплавах / В.А. Ливанов, К.И. Кузнецов, В.И. Горохов. //М.: Металлургия, 1970.
37. Беляев, А.И. Металлургия легких сплавов. / А.И. Беляев. // М.: Металлургиздат, 1949.
38. Kurski. Wiadmosci Hutnicze / Kurski // Institute of Metals. - 1954. - №8-8.
39. Ловцов, Д.Л. Влияние неметаллических включений на образование газовой пористости. / Д.Л. Ловцов // Литейное производство. 1955. - № 12.
40. Мухина И.Ю., Сарыгихин Н.А., Репин В.Н. Основы бесфлюсовой плавки магниевых сплавов. В сб. «Высокопрочные цветные сплавы и производство отливок из них». - М.: ДНТП. -1978.
41. В. Юм-Розери, Г.В. Рейнор. Структура металлов и сплавов. Пер. с англ. Металлургиздат, 1959.
42. Горшков, И.Е. Литье слитков цветных металлов и сплавов. / И.Е. Горшков. // М.: Металлургиздат, 1952.
43. L.S. Darken, R.W. Gurry. Physikal chemistry of metals. Mc. Graw-Hill Co. New York, 1953.
Чернега, Д.Ф. Газы в цветных металлах и сплавах / Д.Ф. Чернега, О.М. Бялик, Д.Ф. Иванчук, Г.А. Ремезова. // М.: Металлургия, 1982.
44. А.А. Бочвар. Металловедение, М., Металлургиздат, 1956.
45. Мухина И.Ю. Получение фасонного литья из магниевых сплавов при плавке без флюса в открытых печах. В кн.: Магниевые сплавы. М.: Наука. -1978.

46. Mohan G., Venkataraman M., Gomez-Vidal J., Coventry J. Assessment of a novel ternary eutectic chloride salt for next generation high-temperature sensible heat storage // Energy Conversion and Management. 2018. V.167.
47. Behl W.K., Gaur H.C. Differential thermal analysis of magnesium chloride hydrates//Proceedings of National Institute of Science, 1961, V.27.
48. Pauling L. – The Nature of Chemical Bond., Cornell. Univ. Res., 1950
49. W. Hume-Rothery, G.W. Mabbott and K.M. Channel-Evans, Phil. Trans. Roy. Soc, 233A, 44, 1934
50. Спасский А.Г. Пикунов М.В., Курдюмов А.В. // Литейное производство. - 1961. - № 12.
51. Уридия З.П. Закономерности взаимодействия легирующих компонентов и их влияние на структуру, фазовый состав и свойства литейных магниевых сплавов системы Mg-Zn-Zr/ Диссер. на соиск. уч. ст. канд.тех.наук.. 2013
52. Koeneman J. Metcalf E.G. –«Trans. Am. Soc. Metals», 1959, v.51.
53. Чухров М.В. Модифицирование магниевых сплавов. - М.: Металлургия, 1972.
54. Шаров М.В., Никитина М.Ф. Обработка цветных металлов и сплавов. М.: Металлургиздат, 1953.
55. А.С. № 1644531 С22С 1/06. СССР. Способ приготовления магниевых сплавов. / В.И. Якимов, А.Т. Калинин. Заявка № 4708407/02 от 21.06.89.
56. Фролов А.В., Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Уридия З.П. Влияние легирующих элементов и структурных факторов на жаропрочность магниевых сплавов. Труды ВИАМ. № 12. 2015. Ст. 1
57. Постников Н.С, Черкасов В.В. Прогрессивные методы плавки и литья алюминиевых сплавов. М., Металлургия, 1973
58. патент №2618040 Каблов Е.Н., Антипов В.В. Мухина И.Ю. и др. «Защитная газовая смесь для обработки магниевых сплавов» 19.04.2017
59. Novotny H., Wormnes E., Mohrheim A. - "Z. F. Metall kunde", 1960, Bd

32, №2
60. Тихова Н.М., Крысин Б.Т., Блохина В.А., Антипова А.П., Вологдина Н.И., Кондакова Л.В., Извеков Ю.М. в кн.: Редкие металлы в цветных сплавах. М., «Наука», 1970.
61. Леонов А.А., Дуюнова В.А., Уридия З.П., Трофимов Н.В. Исследование свойств фасонных отливок из современных литейных магниевых сплавов ВМЛ18 и ВМЛ20, полученных новыми методами // Металлы. 2016. № 6.
62. Kipouros G.J., Sadoway D.R. A thermochemical analysis of the production of anhydrous MgCl2 //Journal of Light Metals. 2001. V.1. №2. P.111-117. https://doi.org/10.1016/S1471-5317(01)00004-9
63. Aircraft Materials Fire Test Handbook-DOT/FAA/AR-00/12
64. Литейные магниевые сплавы: № WO 2005035811; заявл. 08.10.2004; опубл. 21.04.2005
65. Уридия З.П., Мухина И.Ю., Фролов А.В., Леонов А.А. Исследование микроструктуры магниево-циркониевой лигатуры и жаропрочного литейного магниевого сплава МЛ10 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №10. Ст. 06. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 15.09.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-6-6.
66. А. с. № 611714, СССР, МКИ В2 22D 21/04. Устройство для бесфлюсовой плавки и разливки магниевых сплавов / А.А. Лебедев, И.Ю. Мухина, В.Н. Виноградов, Н.А. Сарыгихин. №2430549/22-02. Заяв. 16.12.76. Опубл. 25.06.78. Бюл. № 23.
67. Харунжин А.А., Якимов В.И., Моисеев В.П. Электровакуумное рафинирование алюминиевых сплавов. Литейное производство. 1977.
68. Колобнев, И.Ф.Справочник литейщика. Цветное литье из легких сплавов. / И.Ф. Колобнев, В.В. Крымов, А.В. Мельников. // М.: Машиностроение, 1974.
69. Коллинз Р. Течение жидкостей через пористые материалы. М., Мир, 1964.
70. Жевтунов П.П. Литейные сплавы. М.: Гос. Научн. - техн. изд-во

машиностроительной литературы. 1957.
71. Плавка магниевых сплавов с применением защитной атмосферы и особенности технологии производства новых магниевых сплавов / Бондарев Б.И., Иванов В.С., Пономаренко А.М. и др. В кн.: Магниевые сплавы. М.: Наука. -1978.
72. Sina K.-N. Oxides in the Dehydration of Magnesium Chloride Hexahydrate. Dissertation. 2005. McGill University: Montreal, Quebec.
73. Rammelberg H.U., Schmidt T., Ruck W. Hydration and dehydration of salt hydrates and hydroxides for thermal energy storage - kinetics and energy release //Energy Procedia, 2012, v.30.
74. Huang Q., Lu G., Wang J., Yu J. Thermal decomposition mechanisms of MgCl2·6H2O and MgCl2·H2O // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2011. V.91. P.159–164. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.005
75. Khaskov M.A., Davydova E.A., Valueva M.I., Shestakov A.M. A Thermokinetic Study of a Polycarbosilane- and Oligovinylsilazane-Based Ceramic-Forming Composition. Inorganic Materials. 2018. V.54. p.1162–1167. https://doi.org/10.1134/S0020168518110080
76. Magnesium Alloys. Design, Processing and Properties. Edited by Frank Czerwinski. Published: January 14th 2011 DOI: 10.5772/560 ISBN: 978-953-307-520-4 eBook (PDF) ISBN: 978-953-51-4527-1 Copyright year: 2011
77. Мухина И.Ю., Широков Ю.Г., Лебедев А.А. Особенности плавки магниевых сплавов в защитной атмосфере, содержащей элегаз // Авиационная промышленность, 1984. № 4.
78. Лебедев А.А., Мухина И.Ю., Сарычихин Н.А., и др. Бесфлюсовая плавка магниевых сплавов в открытых печах. // Литейное производство. 1976. № 11.
79. Шаров М.В., Морозов Б.С., Серебряков В.В. Металлургические основы литья легких сплавов. - М.: Оборонгиз, 1957.
80. Пономаренко А.М. Термодинамический анализ взаимодействия магния

с газовой средой. Технология легких сплавов. -1977. -№ 12.

81. Леонов А.А, Дуюнова В.А., Ступак Е.В., Трофимов Н.В. Литье магниевых сплавов в разовые формы, полученные новыми методами // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №12. Ст. 01. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 15.09.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-1-1.
82. Дуюнова В.А., Гончаренко Н.С., Мухина И.Ю., Уридия З.П., Волкова Е.Ф. Научное наследие академика И.Н. Фридляндера. Современные исследования магниевых и литейных алюминиевых сплавов в ВИАМ // Цветные металлы. 2013. №9.
83. Корчагина В.А. Ради качества магниевых отливок // Инженерная газета. 2006. №33–34.
84. А.П. Трухов, А.И. Маляров «Литейные сплавы и плавка» Учебник, Москва 2004.
85. Дуюнова В.А. Магниевые сплавы: научные исследования Центрального аэрогидродинамического института и Всесоюзного института авиационных материалов. 1930–1935 гг. // История науки и техники. 2012. №10. С. 27–35.
86. В.И. Ладьянов, В.И. Архаров, И.А. Новохатский и др. // Физика металлов и металловедение, 1972. - Т. 34. - Вып. 5. - С. 1060-1065.
87. Молчанов, М.Д. Фильтрация магниевых сплавов. - Автореферат канд. дис. 1969. - 18 с.
88. Патент №2154689 C22B 26/22. RU. Способ приготовления магния и его сплавов в открытых печах. / В.И. Якимов, А.Т. Калинин, А.В. Якимов. Заявка № 99114138/02 от 28.06.99. Опубл.20.08.2000. Бюл. № 23.
89. Дуюнова В.А. Методы защиты магниевых сплавов в отечественном литейном производстве с 1930-х гг. до настоящего времени // Литейщик России. 2010. №10. С. 35–37.
90. Дуюнова В.А., Уридия З.П. Исследование воспламеняемости литейных магниевых сплавов системы Mg–Zn–Zr // Литейщик России. 2012. №11. С. 21–23.

91. Дуюнова В.А., Мухина И.Ю., Уридия З.П. Новые противопригарные присадочные материалы для литейных форм магниевых отливок // Литейное производство. 2009. №9. С. 18–21.
92. Senberber F.T., Derun E.M. Thermal Kinetics and Thermodynamics of the Dehydration Reaction of Inyoite (Ca2B6O6(OH)10□8H2O) // Glass Physics and Chemistry. 2020. V. 46. №1. P. 64–71. https://doi.org/10.1134/S1087659620010162
93. Рейнор Г.В. Металловедение магния и его сплавы. Пер. с англ. Е.А. Гальперина и Н.М. Тиховой. М., «Металлургия», 1964. 486 с. с ил.
94. Пономаренко А.М. Кинетика окисления жидкого магния в атмосфере воздуха, аргона, с добавками сернистого газа и шестифтористой серы технология легких сплавов. -1978. -№ 8. -С. 3.
95. Leonov A. A., Duynova V.A., Uridiya Z.P., Trofimov N.V. New universal flaky flux for cast magnesium alloys // Russian Metallurgy (Metally). 2019 №3 С. 268-272.
96. Леонов А.А., Дуюнова В.А., Трофимов Н.В., Власова К.А. Новый универсальный чешуированный флюс для литейных магниевых сплавов
97. Rycerz L. Practical remarks concerning phase diagrams determination on the basis of differential scanning calorimetry measurements // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. V.113. p.231–238. https://doi.org/10.1007/s10973-013-3097-0
98. Baek U.-H., Lee B.-D., Lee K.-W., Yoon J.-Y., Han G.-S., Han J.-W. Removal of Ca from Magnesium Melt by Flux Refining //Materials Transactions. 2016. V.57. №7. P.1156-1164. https://doi.org/10.2320/matertrans.M2015426
99. Kulekci M.K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2008. V.39. p.851-865. https://doi.org/10.1007/s00170-007-1279-2
100. Hombergsmeier E. Magnesium for aerospace applications //Proceedings of Manchester School of Materials, 2010, Paper 7, 13 p

101. Luo A.A. Magnesium casting technology for structural applications // Journal of Magnesium and Alloys. 2013. V.1. P.2-22. https://doi.org/10.1016/j.jma.2013.02.002
102. Rycerz L. Practical remarks concerning phase diagrams determination on the basis of differential scanning calorimetry measurements // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. V.113. p.231–238. https://doi.org/10.1007/s10973-013-3097-0
103. Hanawalt Y. D. SF6 - Protective atmosphere for molten magnesium. SDCE-75 Trans. 8 th SDCE Ynt. Die Cast. Expos and Congr. Detroit. Mich. 1975. Detroit. Mich. S.a. G-T75-111/1-G-T75-111/5.
104. Rycerz L. Practical remarks concerning phase diagrams determination on the basis of differential scanning calorimetry measurements // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. V.113. p.231–238. https://doi.org/10.1007/s10973-013-3097-0
105. Хасков М.А., Леонов А.А., Трофимов Н.В., Дуюнова В.А. Выбор режимов сушки флюсов для магниевых сплавов. «Химическая технология» 2022 Т. 23 №1 С.2-9.
106. Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Трофимов Н.В., Ростовцева А.С. Особенности структуры и свойств сплавов системы Mg-Al-Zn при бесфлюсовой выплавке // Металлургия машиностроения. 2022 №3.
107. Мухина И.Ю., Трофимов Н.В., Леонов А.А. // Развитие ресурсосберегающих технологических процессов в металлургии магния // Металлы. 2021. №6 С. 16-25

Приложение 1

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального
директора – главный инженер
АО«МКБ«Факел»
В.Ф. Крайнов
«18» 12 2020 г.

Акт №_____от _____

опробования холоднотвердеющей смеси для магниевых сплавов

Настоящим актом подтверждается, что в производственных условиях АО «МКБ «Факел » проведено положительное опробование разработанной холоднотвердеющей смеси с защитным ингибитором использованной для изготовления литейных форм и изготовления отливок из сплавов системы Mg-Al-Zn.

По результатам плавок литейного магниевого сплава МЛ5 установлено, что на поверхности отливок изготовленных с использованием форм из холоднотвердеюещей смеси, разработанной ФГУП «ВИАМ», отсутствуют трещины, загары и пригары металла. Смесь обеспечивает высокое качество полученных отливок.

Результаты технологического опробования подтверждают возможности использования холоднотвердеющей смеси с защитным ингибитором при изготовлении литейных форм в производстве для изготовления магниевых отливок.

Главный металлург
АО «МКБ «Факел » С.А. Данилов

Заместитель главного инженера
по подготовке производства
Стракев С.В.

Приложение 2

Исполнитель	Заказчик
Начальник НИО НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ	Главный инженер Филиала АО «ОДК» «ОМО им. П.И. Баранова»
_____ В.А. Дуюнова	_____ В.Г. Барычев
_____2022 г.	«_____»_____2022 г.

Акт

внедрения технологического процесса плавки в защитной атмосфере магниевого сплава МЛ10 в производственных условиях Филиала АО «ОДК» «ОМО им. П.И. Баранова»

Настоящим актом подтверждается, что в производственных условиях Филиала АО «ОДК» «ОМО им. П.И. Баранова» проведена отработка технологических параметров плавки магниевого сплава МЛ10 в защитной атмосфере, состоящей из смеси элегаза (гексафторида серы, SF_6) с углекислым газом (CO_2) в соотношении 1:15. Адсорбционно-флотационный метод рафинирования расплава выполнен с применением инертного газа – аргона. Разработана и выпущена Технологическая рекомендация ТР 1.2.3024-2022 «Плавка магниевого сплава марки МЛ10 в защитной атмосфере». В соответствии с ТР проведена выплавка магниевого сплава МЛ10, получены отливки «Корпус разделительный».

По результатам исследования внешнего вида отливок установлено, что на поверхности отливок отсутствуют признаки окисления сплава и, как следствие, нет поверхностных дефектов. Технологический процесс, разработанный НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, обеспечивает высокое качество полученных отливок по механическим и коррозионным свойствам.

Средние механические свойства отдельно отлитых образцов из сплава МЛ10 (Т6): $\sigma_в$,= 252 МПа, $\sigma_{0,2}$=147,0 МПа, δ=9,5%, превосходят требования ГОСТ 2856 для сплава МЛ10 (Т6): $\sigma_в$,= 230 МПа, $\sigma_{0,2}$=140,0 МПа, δ=3,0%.

Средние механические свойства образцов, вырезанных из отливок сплава МЛ10 (Т6): $\sigma_в$= 192,0МПа, $\sigma_{0,2}$=143,5 МПа, δ=2,5%, что соответствует требованиям ОСТ 1 90248.

Коррозионная стойкость в 3% растворе хлористого натрия по потере массы составляет 29,66 г/м^2 сут, а по количеству выделившегося водорода – 5,27см^3/см^2, данные испытания проводились факультативно, значения коррозионностойкой стойкости в нормативных документах на сплав МЛ 10 отсутствуют.

Внедренный на производственной площадке Филиала АО «ОДК» «ОМО им. П.И. Баранова» технологический процесс с использованием газовых сред, взамен флюсовой технологии, используемой в серийном производстве отливок из магниевого сплава МЛ10 для различных изделий, в том числе изделий ВВСТ, позволяет снизить брак, трудо-, энергозатраты и количество образующихся вредных отходов при производстве отливок из магниевого сплава МЛ10.

От Исполнителя:	**От Заказчика:**
Начальник лаб. №624	Главный металлург
_____ А.А. Леонов	_____С.А. Садовников
Ведущий научный сотрудник	Начальник ТБ литья
_____ З.П. Уридия	_____ Л.В. Южанина
Ответственный исполнитель	Инженер-технолог 2 категории
_____ Н.В. Трофимов	_____А.С. Ханина