

ТРОФИМОВ НИКОЛАЙ ВАДИМОВИЧ

**НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЛИТЬЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ
МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

2.6.17. - Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Работа выполнена в федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Научный руководитель:	Дуюнова Виктория Александровна кандидат технических наук, начальник научно-исследовательского отделения НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ
Официальные оппоненты:	Ерисов Ярослав Александрович доктор технических наук, доцент, профессор кафедры обработки металлов давлением, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» Бобрышев Борис Леонидович генеральный директор ООО «Авангард-Лит», кандидат технических наук
Ведущая организация	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский политехнический университет» (Московский политех)

Защита состоится «.....» в 2024 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета 31.1.002.01 при НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ по адресу: 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17; тел.: (499) 261-86-77, факс: (499) 267-86-09, e-mail: admin@viam.ru; www.viam.ru.

Отзывы на автореферат, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, ученому секретарю диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Автореферат разослан «__» _____ 202__ г.

Ученый секретарь,
кандидат технических наук _____ Горбовец М.А.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

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.

В условиях ограниченных поставок импортных материалов или полный их запрет недружественными странами подталкивает металлургические предприятия корректировать технологический цикл производства. Использование серийных порошкообразных флюсов при плавке и литье магниевых сплавов ухудшает производственную атмосферу цеха за счет высокого пылеобразования, что в свою очередь приводит к высокому расходу флюса.

Для обеспечения меньшей пылимости и улучшения условий труда при производстве магниевых сплавов предлагается использовать универсальный чешуированный флюс в форме чешуек, изготовленный на специализированном оборудовании, которые вследствие понижения плотности улучшают его защитные свойства при сохранении хорошей рафинирующей способности.

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 из холоднотвердеющей смеси (далее – 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 противопопригарные покрытия для форм и стержней полностью не гарантируют защиту от возгорания расплава в форме, в связи с чем существует необходимость в разработке высокотехнологичного состава ХТС.

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, ухудшающих показатели качества литого металла. При выплавке магниевых сплавов содержащих РЗЭ (редкоземельные элементы) по серийной технологии основной проблемой является неоднородность химического состава. Для обеспечения сплава требуемым содержанием легирующих элементов, равномерно распределенных во всем расплаве, необходимо стабильное перемешивание расплава, предотвращение 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 универсального чешуированного флюса, ХТС, а также параметров технологии магниевого литья при выплавке в индукционных печах с использованием газовой среды, включая защитные и рафинирующие материалы.

Цель и задачи исследований

Целью работы является разработка новых материалов – универсального чешуированного флюса и холоднотвердеющей смеси с улучшенными технологическими характеристиками для выплавки и литья магниевых сплавов ВМЛ18, МЛ5пч системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25, МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr и изделий из них.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Исследовать влияние хлористых и фтористой солей с добавками оксида магния и тетрафторбората калия на плотность универсального чешуированного флюса, защитную и рафинирующую способность универсального чешуированного флюса при выплавке и литье магниевых сплавов МЛ5пч системы Mg-Al-Zn и МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr и установить их допустимое соотношение (% , масс).

2. Установить влияние защитных добавок тетрафторбората натрия, гексафторсиликата натрия, борной кислоты, карбамида, кальция фтористого на прочность, осыпаемость, газопроницаемость и возможность термической регенерации холоднотвердеющей смеси, используемой при литье магниевых сплавов ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr.

3. Исследовать эффективность защиты и установить степень влияния добавок тетрафторбората натрия, гексафторсиликата натрия, борной кислоты, карбамида, кальция фтористого на выход годного литья, механические (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение при 20 °С) и коррозионные характеристики магниевых сплавов систем Mg-Al-Zn и Mg-P3Э-Zr.

4. Исследовать и установить степень влияния технологических параметров литья с использованием защитных газовых смесей на однородность химического состава и механические свойства магниевых сплавов ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработан новый универсальный чешуированный флюс марки ВФЛ-1 с пониженной в 2,7 раза влажностью, обеспечивающий защиту от окисления и повышенную рафинирующую способность магниевых сплавов МЛ5пч системы Mg-Al-Zn и МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr при выплавке и литье.

2. Установлены температурно-временные режимы сушки универсального чешуированного флюса, обеспечивающие сохранение его технологических характеристик, защитных и рафинирующих свойств при выплавке магниевых сплавов МЛ5пч системы Mg-Al-Zn и МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr. Смоделированы кривые дегидратации флюса.

3. Разработана новая холоднотвердеющая смесь с противопригарной добавкой карбамида $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, обеспечивающей стабильность физико-механических свойств (прочности, газопроницаемости, осыпаемости) литейных форм и предотвращающей возгорание магниевых расплавов в формах.

Практическая значимость работы

1. По результатам исследования разработана нормативная документация на изготовление нового универсального чешуированного флюса и холоднотвердеющей смеси (ТИ 1.595-24-1177-2018).

2. Проведено опробование в производственных условиях предприятия АО «МКБ «Факел» разработанной холоднотвердеющей смеси с противопригарной добавкой при литье изделий предприятия из магниевого сплава марки МЛ5 системы Mg-Al-Zn. Акт опробования №1 от 15.12.2020 г.

3. Внедрен на промышленном предприятии Филиала АО «ОДК» «ОМО им. П.И. Баранова» технологический процесс плавки в защитной атмосфере магниевого сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr. Акт внедрения от 23.12.2022 г.

4. Определена сила тока 100-150А в индукторе установки индукционной плавильной марки ИСТ-0,05/0,1-Г-УХЛ4, обеспечивающая равномерное распределение циркония и РЗЭ по объему отливки из магниевого сплава ВМЛ25 системы Mg-РЗЭ-Zr и повышение механических свойств.

На защиту выносятся:

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 универсального чешуированного флюса для литейных магневых сплавов.

2. Выявленные особенности влияния защитных добавок и технологических параметров изготовления на физико-механические свойства (прочность, осыпаемость, газопроницаемость), 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 магневых сплавов ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25 системы Mg-РЗЭ-Zr.

3. Установленное влияние технологических параметров плавки и литья с использованием газовых смесей на свойства (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение) и неоднородность химического состава магневых сплавов ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25 системы Mg-РЗЭ-Zr.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных по теме исследования, постановке цели и задач исследования, планировании и проведении экспериментов, выборе методов исследования; проведении испытаний и исследований составов литейных флюсов, холоднотвердеющей 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.

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 3 печатные работы, в том числе 3 работы в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, из которых 2 работы включены в международную базу данных Scopus.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов, списка использованных источников, и двух приложений. Содержит 119 страниц машинописного текста, в том числе 20 рисунков и 30 таблиц. Библиографический список включает 100 наименований.

Основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, включающего актуальность работы, объекты исследования, цель и задачи работы, научную новизну, практическую значимость, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, достоверность и апробацию работы, публикации, а также трех глав, выводов, списка использованных источников и двух приложений.

В первой главе на основе литературного обзора научных публикаций отображены все технологические особенности выплавки магниевых сплавов. Описаны технологии, используемые при выплавке магниевых сплавов в современном производстве. Последовательно представлены и описаны технологические операции, соблюдение которых является необходимым при выплавке магниевых сплавов. Рассмотрены материалы и различное оборудование для производства магниевых сплавов. На основе проведенного обзора сформулированы цель и задачи настоящей работы.

Во второй главе приведено описание объектов и методов исследования. В качестве объектов исследований выступали составы универсальных чешуируемых флюсов, составы холоднотвердеющей смеси с различными противопопригарными добавками, а также магниевые сплавы различных систем легирования, полученные после выплавки в индукционной печи с использованием разработанных материалов и технологии бесфлюсовой плавки. В работе использовались методы металлографических исследований (оптической и растровой микроскопии), термических (дифференциальной сканирующей калориметрии), физических (газопроницаемости, осыпаемости, плотности), прочностных (временного сопротивления, предела текучести, относительного удлинения), по ГОСТ 1497-84 и коррозионных характеристик (скорости коррозии по ГОСТ 9.913-90, флюсовой коррозии по ОСТ1 90238-76) литейных магниевых сплавов.

В третьей главе представлены результаты исследований составов универсальных чешуируемых флюсов для выплавки магниевых сплавов. В рамках проведенного патентного поиска было установлено, что в составе флюсов для выплавки и литья магниевых сплавов содержатся хлористые соли $MgCl_2$, KCl , $NaCl$, $CaCl_2$, обеспечивающие защиту от окисления, а также CaF_2 и MgO участвующих в процессе рафинирования магниевых расплавов. Однако высокое содержание хлоридов более 90 % масс., может приводить к образованию флюсовой коррозии в отливках из магниевых сплавов, ухудшать их коррозионную стойкость. Также флюсы используются в виде порошков, а это негативно влияет на экологию производства ввиду высокого пылеобразования и приводит к увеличению расхода флюса в процессе выплавки и литья.

С целью предотвращения негативного влияния хлоридов в составе универсального чешуируемого флюса в процессе плавки и литья снижено содержание хлоридов $MgCl_2$, KCl , $NaCl$ за счет повышения фторида CaF_2 и оксида MgO . Для повышения рафинирующего эффекта, защитной способности и предотвращения пылеобразования в состав флюса дополнительно вводился $K[BF_4]$. Добавка $K[BF_4]$ в процессе изготовления флюса способствовала повышению вязкости флюса в процессе изготовления и в процессе использования на поверхности магниевых расплавов.

Для проведения исследований выбрано 5 экспериментальных составов, основным отличием которых является суммарное содержание (% по массе) хлористых, фтористых солей, оксида магния и дополнительных компонентов. В таблице 1 приведено содержание компонентов, выбранных для исследования флюсов, также для сравнения приведен флюс ВИ-2, применяющийся серийно в магниевой промышленности

Таблица 1. Количественное содержание компонентов в составе флюса (% по массе)

Флюс	Компоненты флюса, % по массе								Суммарное количество хлоридов, %
	MgCl ₂	KCl	NaCl	CaCl ₂	CaF ₂	MgO	BaCl ₂	K[BF ₄]	
Ф-1	30	20	10	-	15	5	-	3	60,0
Ф-2	30	30	10	-	20	6	-	1	70,0
Ф-3	30	30	5	-	25	2	-	2	65,0
Ф-4	25	20	5	-	10	5	-	5	55,0
Ф-5	20	20	5		25	10		10	45,0
ВИ-2 (РФ)	38,4	39,5	8,5	0,94	2,9	1,41	6,8	-	94,14

С целью установления зависимостей влияния добавки тетрафторбората калия (K[BF₄]) и повышения содержания CaF₂, MgO на защитные и рафинирующие характеристики универсальных чешуированных флюсов проведены исследования физических свойств, результаты которых приведены в таблице 2.

Таблица 2. Физические свойства экспериментальных композиций флюсов

Номер состава флюса	Наименование характеристики					
	Плотность (ρ), г/см ³ (Насыпная)	Влажность, %	Температура, °С			
			Начало спекания	Окончание спекания	Начало плавления	Окончание плавления
Ф-1	2,31	0,7	425	447	505	529
Ф-2	2,20	1,0	435	452	498	531
Ф-3	2,21	0,9	390	410	475	499
Ф-4	2,19	1,0	445	453	460	512
Ф-5	2,36	1,2	398	417	445	448
ВИ-2	2,4	3,0	-	-	-	549

По результатам исследований видно, что насыпная плотность универсальных чешуированных флюсов Ф-1, Ф-2, Ф-3, Ф-4, Ф-5 находится на уровне серийно применяемого флюса ВИ-2. По показателю влажности композиции флюса превосходят серийный флюс ВИ-2 в два раза, что позволит снизить образование дефектов.

На рисунке 1 представлены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии. Как видно из анализа, спекание универсальных чешуированных флюсов происходит при температурах от 410 °С (состав Ф-3) до 453 °С (состав Ф-4) в зависимости от композиции. Далее при нагреве универсальных чешуированных флюсов от 448 °С (состав Ф-5) до 530 °С (состав Ф-2) происходит окончание плавления универсальных чешуированных флюсов и переход в жидкую фазу.

Указанные в таблице 2 и на рисунке 1 температуры плавления универсальных чешуированных флюсов свидетельствуют о том, что в процессе выплавки магниевых сплавов при температурах более 600 °С поверхность расплава будет покрыта защитной пленкой, препятствующей контакту с воздухом.

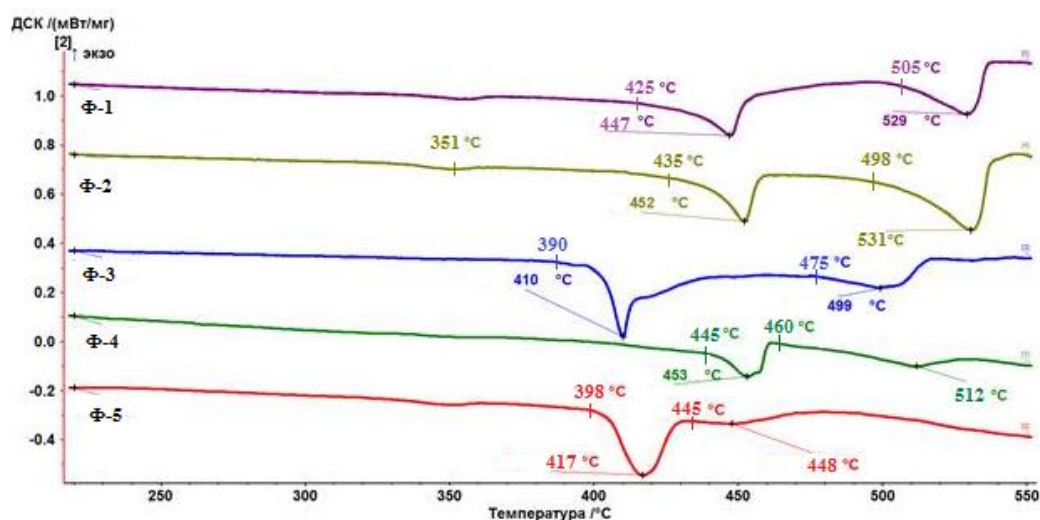


Рисунок 1. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии экспериментальных образцов флюса (скорость нагрева – 5К/мин)

На примере универсального чешуированного флюса Ф-2 при нагреве начало спекания образца флюса происходит при температуре 435 °С и окончания процесса спекания при температуре 452 °С, далее при температуре 498 °С начинается плавление флюса и при температуре 531 °С флюс находится в расплавленном состоянии.

По результатам анализа можно сделать вывод, что универсальный чешуированный флюс Ф-2 к моменту начала плавления магниевого сплава будет обволакивать расплав в тигле и защищать расплав от окисления, образуя прослойку между магниевым расплавом и воздухом.

Проведена выплавка серийных магниевых сплавов МЛ5пч системы Mg-Al-Zn и МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr с использованием различных составов универсальных чешуированных флюсов (Ф-1, Ф-2, Ф-3, Ф-4, Ф-5). Проведены исследования химического состава серийных магниевых сплавов МЛ5пч и МЛ10, представленных в таблице 3 и 4 соответственно.

Как видно из таблиц 3 и 4, наименьшая сумма примесей в серийных магниевых сплавах МЛ5пч системы Mg-Al-Zn и МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr получена при использовании флюса Ф-2.

Таблица 3. Химический состав серийного магниевого сплава МЛ5пч системы Mg-Al-Zn, полученного с использованием экспериментальных композиций универсальных чешуированных флюсов

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
Ф-5	5		7,51	0,11	0,21	0,040	0,05	0,01	0,02	0,002	0,001	0,033
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 4. Химический состав серийного магниевого сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr, полученного с использованием экспериментальных композиций универсальных чешуированных флюсов

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
Ф-5	5		0,10	0,41	2,2	0,0040	0,0030	0,01	0,005	0,03	0,001	0,053
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

В процессе выплавки сплавов отобраны пробы до рафинирования и после рафинирования универсальным чешуирующим флюсом Ф-2 для визуальной оценки качества и чистоты магниевого сплава по наличию включений.

По результатам анализа изломов образцов сплава МЛ10 системы Mg-PЗЭ-Zr, представленных на рисунке 2, установлено, что универсальный чешуирующий флюс Ф-2 помимо защитной способности оказывает рафинирующее воздействие на расплав, очищая его от неметаллических включений – оксидов и нитридов.



Рисунок 2. Вид изломом образцов сплава МЛ10 системы Mg-PЗЭ-Zr полученных без рафинирования флюсом (а) и с флюсом Ф-2 (б)

Для оценки защитной способности флюса Ф-2 на примере сплава МЛ10 системы Mg-PЗЭ-Zr проводилось взвешивание сплава до и после выплавки. При исходной массе сплава 15 кг масса полученного сплава составила 14,82 кг. При выплавке с использованием флюса ВИ-2 масса полученного сплава составила 14,70 кг. Магниевый расплав меньше подвергался возгоранию и окислению на поверхности при использовании универсального чешуирующего флюса Ф-2 (рисунок 2), угар металла при выплавке магниевого сплава МЛ10 с использованием флюса чешуирующей формы Ф-2 составил 1,2% по сравнению с выплавкой под порошковым флюсом ВИ-2, который составил 2%. Выбранное содержание MgO (20 % по массе), CaF₂ (6 % по массе) и добавки K[BF₄] (1% по массе) во флюсе Ф-2 делают флюс более густым, за счет этого защитная пленка на поверхности дольше препятствует окислению расплава, по сравнению с серийно применяемым порошковым флюсом ВИ-2. На рисунке 3 представлен магниевый расплав сплава МЛ5пч системы Mg-Al-Zn под слоем флюса.



Рисунок 3. Поверхность магниевого расплава МЛ5пч системы Mg-Al-Zn под универсальным чешуирующим флюсом Ф-2.

Результаты механических свойств и коррозионной стойкости серийных сплавов, выплавленных с использованием чешуирующих флюсов и серийно применяемым ВИ-2, показали, что наилучшие результаты достигаются при выплавке с использованием флюса Ф-2 по сравнению с экспериментальными составами и серийно применяемым флюсом ВИ-2. Полученные результаты представлены в таблицах 5,6.

Таблица 5. Механические свойства и коррозионная стойкость сплава МЛ5пч системы Mg-Al-Zn

Используемый флюс	Наименование характеристики		
	Временное сопротивление, σ_B , МПа	Предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа	Коррозионная стойкость в 3-х %-ном растворе NaCl по выделению водорода за 48 ч, $\text{см}^3/\text{см}^2$ (максимальные значения)
Ф-1	<u>220-235</u> 230	<u>95-100</u> 95	7,8
Ф-2	<u>245-255</u> 250	<u>100-110</u> 105	5,0
Ф-3	<u>225-240</u> 235	<u>90-100</u> 90	6,6
Ф-4	<u>220-240</u> 230	<u>100-110</u> 105	6,5
Ф-5	<u>235-240</u> 235	<u>90-95</u> 90	6,5
ВИ-2	<u>235-240</u> 235	<u>90-95</u> 90	7,0

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

Таблица 6. Механические свойства и коррозионная стойкость сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr

Используемый флюс	Наименование характеристики		
	Временное сопротивление, σ_B , МПа	Предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа	Коррозионная стойкость в 3-х %-ном растворе NaCl по выделению водорода за 48 ч, $\text{см}^3/\text{см}^2$ (максимальные значения)
Ф-1	<u>230-235</u> 230	<u>135-140</u> 135	12,52
Ф-2	<u>235-245</u> 240	<u>140-150</u> 145	8,88
Ф-3	<u>225-235</u> 225	<u>140-145</u> 140	10,63
Ф-4	<u>220-225</u> 220	<u>120-135</u> 130	9,72
Ф-5	<u>230-235</u> 220	<u>140-145</u> 140	11,56
ВИ-2	<u>230-235</u> 230	<u>140-145</u> 140	12,0

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

Химический состав полученных сплавов МЛ5пч системы Mg-Al-Zn и МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr с использованием универсального чешуированного флюса Ф-2 содержит наименьшее количество примесей, механические свойства образцов магниевых сплавов, выплавленных под универсальным чешуированным флюсом Ф-2 превосходят

результаты выплавки с использованием остальных составов флюсов и серийно применяемого ВИ-2, в изломах образцов отсутствуют неметаллические включения, отливки не содержат флюсовые включения.

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

Хлорид магния, преобладающий в составе универсального чешуированного флюса Ф-2, характеризуется повышенным сродством к воде и быстро переходит в кристаллогидраты $MgCl_2 \cdot xH_2O$, где $x = 1, 2, 4, 6, 8, 12$, причем при комнатной температуре максимальное насыщение хлорида магния водой достигается в гексагидрате, а хлорид магния с восемью и двенадцатью молекулами воды устойчив, согласно фазовой диаграмме, при температурах около 0 °С и ниже.

В этой связи использование флюса на основе дихлорида магния может сопровождаться выделением воды вследствие термического разложения гидратов $MgCl_2$, что, в свою очередь, может приводить к ее химическому взаимодействию с магнием, при этом продукты взаимодействия, такие как водород, могут приводить к водородному насыщению сплава и увеличению микрорыхлоты. При влагонасыщении дихлорида магния, входящего в состав чешуированного флюса, до гексагидрата, уменьшается его плотность на 33%, поэтому неконтролируемый нагрев при сушке флюса может привести к возникновению структурных напряжений внутри частиц и, как следствие, к их растрескиванию, расшелушиванию.

Таким образом, предварительная сушка флюсов на основе дихлорида магния является важнейшим требованием, как для обеспечения необходимых свойств магниевых сплавов, так и для реализации потенциала чешуированного флюса. Температурно-временные режимы сушки могут быть рассчитаны из данных термического анализа с использованием методологии термокинетики, что позволяет выбрать параметры сушки с точки зрения равномерной потери массы.

На начальном этапе было проведено исследование флюса при нагреве (сушке) с использованием синхронного термического анализа и анализа выделяющихся газов с использованием ИК-спектроскопии.

Полученные кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА) и кривая изменения скорости потери массы (ДТГ-кривая) универсального чешуированного флюса представлены на рисунке 4.

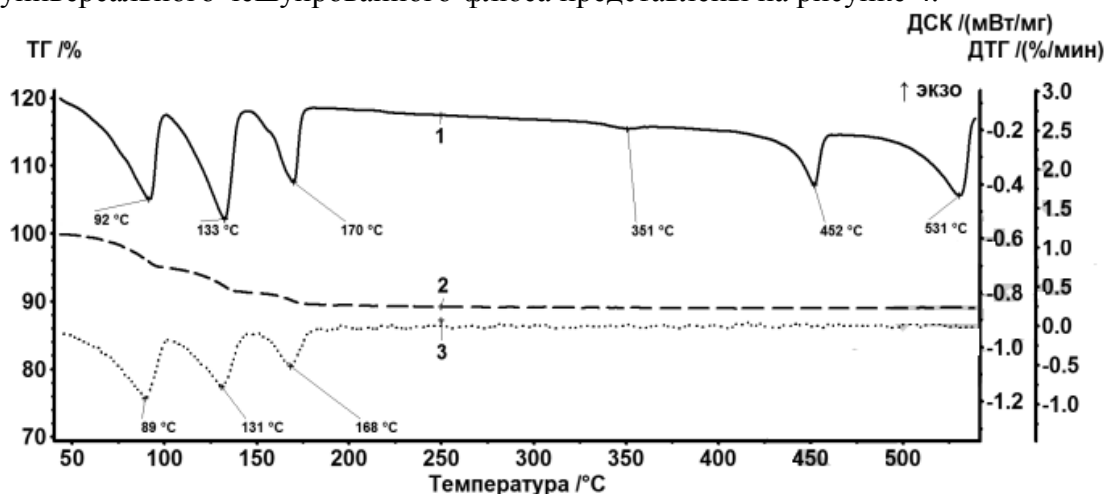


Рисунок 4. Синхронный термический анализ универсального чешуированного флюса Ф-2 при нагревании в атмосфере азота со скоростью нагревания 5 К/мин: 1 – кривая ДСК; 2 – кривая ТГА; 3 – кривая изменения скорости потери массы ДТГ.

Как видно из рисунка 4 (1), в процессе нагревания образца от 50 до 550 °С на кривой ДСК фиксируется шесть эндотермических реакций, причем первые три в области температур от 50 до 200 °С сопровождаются потерей массы, тогда как эндотермические

реакции в диапазоне температур от 300 до 500 °С протекают без изменения массы образца. Стоит отметить, что пики на кривой ДСК и пики на кривой ДТГ имеют зеркально-идентичный характер, что указывает на то, что эндотермические реакции характеризуют пошаговое разложение образца, сопровождающееся потерей массы. Процессы, сопровождающиеся тепловыми эффектами, протекающими в диапазоне температур от 50 до 400 °С, зависят от скорости нагревания. Процессы, протекающие в температурных диапазонах от 400 до 550 °С, не зависят от скорости нагревания. Из полученных данных можно предположить, что процессы, протекающие до 400 °С, являются химическими реакциями, тогда как процессы, протекающие в диапазоне температур от 400 до 550 °С, являются фазовыми переходами, например, неконгруэнтным плавлением в системе $\text{MgCl}_2 - \text{KCl}$.

Процесс, сопровождаемый эндотермическим эффектом без изменения массы в диапазоне температур от 300 до 400 °С, может быть результатом реакции дегидратации между хлоридами и фторидом входящими в состав универсального чешуированного флюса.

Многие флюсы для магниевых сплавов содержат как основной компонент дихлорид магния (MgCl_2), который может образовывать целую гамму устойчивых гидратов, например, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др. Дегидратация гексагидрата хлорида магния ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) протекает ступенчато при увеличении температуры с постепенной потерей воды и образованием промежуточных устойчивых гидратов.

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 выбора режима сушки универсального чешуированного флюса, в основе которого, как предполагается, лежат реакции дегидратации и дегидрохлорирования гидратов хлорида магния, использовали методологию термокинетики и данные ТГА при нагревании образцов универсального чешуированного флюса с различными скоростями нагрева, показанными на рисунке 6.

Использовались образцы универсального чешуированного флюса одинаковой навески (12,2 мг). При таком подходе используется приближение о пропорциональности степени превращения (дегидратации) тепловому потоку (ДСК) или потере массы (ТГА).

Для проведения моделирования использовали программное обеспечение Netzsch Thermokinetics и результаты термического анализа, полученные на синхронном термическом анализаторе STA 449. В программе Netzsch Thermokinetics в качестве методики расчета используется нелинейная регрессия.

Таблица 7. Рассчитанные коэффициенты полученных кинетических моделей дегидратации флюса.

№ Реакции	Энергия активации E_a , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель LgA , с^{-1}	Порядок реакции, n
1	78.80	9.42	0.66
2	4.19	-1.63	0.25
3	67.18	6.29	1.82
Примечание $\lg(A_x)$ – десятичный логарифм предэкспоненциального множителя кинетического уравнения реакции x , E_x – энергия активации реакции x , n_x – порядок реакции x .			

Для проведения оценки правильности полученных коэффициентов в таблице 7 и моделей ТГА-кривых на рисунке 6 проведен расчет с использованием кинетического уравнения:

$$\frac{d[X]}{dt} = -A_0 * e^{-\frac{E_a}{R*T}} * [X]^n \quad (1)$$

При расчете уравнения (1) получены данные, с помощью которых смоделированы кривые дегидратации флюса на рисунке 5 (кривые 4,5,6) аппроксимированные моделью трёх последовательных химических реакций n-ого порядка. Полученные результаты представлены на рисунке 5. Коэффициенты для расчета кинетического уравнения представлены в таблице 7.

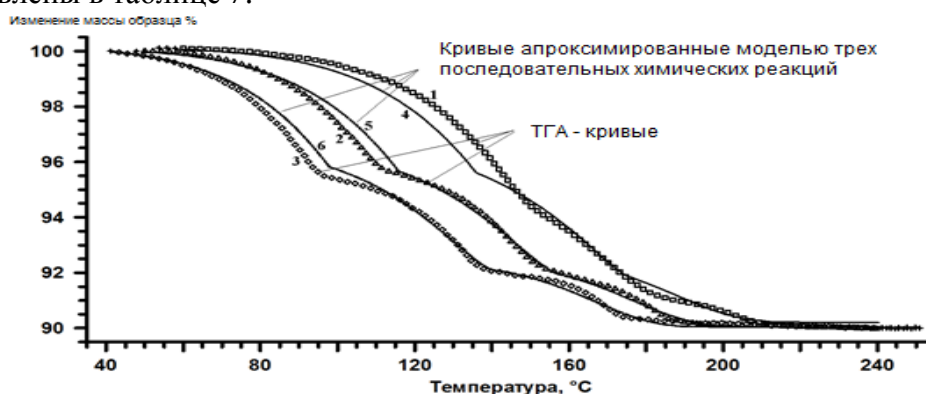


Рисунок 5. Результаты моделирования ТГА-кривых дегидратации универсального чешуированного флюса с использованием модели трех последовательных химических реакций n-ого порядка. Точки – экспериментальные данные (кривые 1,2,3), сплошные линии аппроксимированные моделью трех последовательных химических реакций (кривые 4,5,6). Скорости нагревания: 5 К/мин кривые 1,4; 10 К/мин кривая 2,5; 20 К/мин кривая 3,6.

На основании полученной кинетической модели выбран температурно-временной режим сушки универсального чешуированного флюса, где в качестве критерия выбора выступает равномерная потеря массы при дегидратации.

Проведена сушка универсального чешуированного флюса Ф-2 с постоянным нагревом и ступенчатым нагревом. Изменения массы при нагревании с постоянной скоростью представлено на рисунке 6а, а при выдержке согласно рассчитанному температурно-временному режиму – на рисунке 6б. Время сушки составило 100 минут. Описание рассчитанного режима представлено в таблице 8.

Таблица 8. Описание рассчитанного режима для сушки универсального чешуированного флюса Ф-2

Номер шага	Нагрев/выдержка	Тн , С	СН ,°С/мин	ВН, мин	ВВ , мин	Тк , °С	СВ, мин
1	нагрев	25	4	4	-	45	4
2	выдержка	45	-	-	31	45	35
3	нагрев	45	9	5	-	90	40
4	выдержка	90	-	-	35	90	75
5	нагрев	90	8,57	7	-	150	82
6	выдержка	150	-	-	10	150	92
7	нагрев	150	8,75	8	-	220	100

Примечание: Тн – начальная температура, СН – скорость нагревания, ВН – время нагрева, ВВ – время изотермической выдержки, Тк – конечная температура, СВ – суммарное время сушки

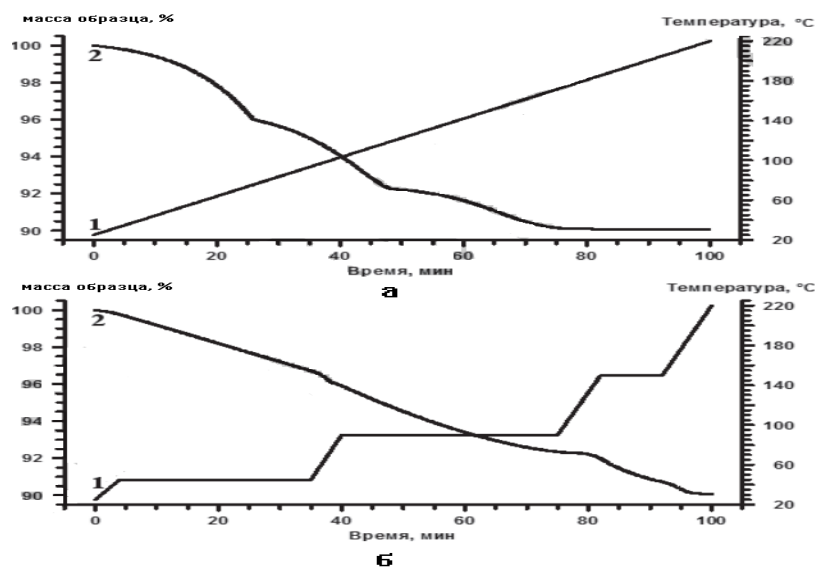


Рисунок 6. Изменение температуры (1) и массы (2) образца для режима сушки универсального чешуированного флюса с постоянной скоростью (а) и режима с выдержкой (б) для равномерной потери массы образца

Как видно из рисунка 6б, температурно-временной режим с тремя изотермическими выдержками при 45, 90 и 150 °С приводит к равномерной потере массы при сушке универсального чешуированного флюса в отличие от сушки при постоянном нагревании. Наблюдаемая равномерная потеря массы при сушке может способствовать образованию меньшего числа структурных дефектов в частицах универсального чешуированного флюса, так как дегидратация шестиводного хлорида магния сопровождается увеличением плотности, а неравномерное образование паров воды при дегидратации кристаллогидратов может приводить к возникновению локальных пузырьков газа с повышенным давлением, образующихся при разложении воды. Таким образом, равномерная дегидратация гигроскопичных хлоридов может приводить к меньшему растрескиванию и расшелушиванию чешуированного флюса Ф-2, что может улучшать физико-химические свойства магниевых сплавов при выплавке за счет лучшей защиты и рафинирования высокоплотными компонентами флюса.

По результатам исследований выбраны параметры для проведения сушки универсального чешуированного флюса Ф-2 с целью сохранения защитных и рафинирующих свойств при плавке и литье магниевых сплавов.

По результатам всех испытаний установлено превосходство универсального чешуированного флюса Ф-2 над серийным флюсом ВИ-2.

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

В современном литейном производстве используют различные виды и технологии изготовления 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 выплавки алюминиевых и других сплавов. Использование указанной технологии для изготовления литейных форм магниевых сплавов возможно, но при условии введения третьего компонента в состав смеси, препятствующего возгоранию металла в форме. Поэтому основной задачей является исследование противопожарных защитных компонентов, обеспечивающих физико-механические (прочность, газопроницаемость, осыпаемость), технологические свойства холоднотвердеющей смеси и защиту от воспламенения.

При разработке состава ХТС для магниевых сплавов было выбрано 5 различных защитных добавок для исследования физико-механических свойств и их влияния на качество магниевых сплавов ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr в процессе заливки и отверждения в форме, а также их коррозионную стойкость.

В качестве основных компонентов использовалась фенолформальдегидная смола и отвердитель на основе сложных эфиров, в качестве противопопригарных компонентов использовались тетрафторборат натрия (NaBF_4), гексафторсиликат натрия ($\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$), борная кислота (H_3BO_3), карбамид ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), кальций фтористый (CaF_2).

Для изготовления состава формовочной смеси помимо песка марки 1К2О202 использовали фенолформальдегидную смолу, отвердитель на основе этиленгликоля и противопопригарную добавку. Содержание в песке смолы находилось в пределах 2% (масс.), отвердитель в количестве 35% от массы смолы, содержание противопопригарной добавки в составе смеси от 2 до 3 % от массы песка марки 1К2О202. Для выявления правильности выбора процентного содержания в ХТС противопопригарных компонентов были проведены исследования физико-механических свойств (прочности, осыпаемости, газопроницаемости).

В таблице 9 представлены результаты механических свойств смесей в зависимости от времени выдержки смеси и процентного соотношения противопопригарных добавок.

Таблица 9 – Значения временного сопротивления на растяжение составов ХТС

Защитная добавка	Содержание компонента, % (мас.)	Временное сопротивление, МПа (минимальные значения)		
		через 1 ч	через 2 ч	через 24 ч
NaBF_4	2,0	0,21	0,1	-
	2,5	0,10	-	-
	3,0	-	-	-
$\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$	2,0	0,30	0,35	0,38
	2,5	0,31	0,39	0,30
	3,0	0,18	0,15	-
H_3BO_3	2,0	0,19	0,15	0,20
	2,5	0,10	0,10	-
	3,0	-	-	-
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	2,0	0,42	0,55	0,84
	2,5	0,45	0,55	0,85
	3,0	0,46	0,68	0,85
CaF_2	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 таблицах 10 и 11 соответственно.

Таблица 10. Значение газопроницаемости образцов составов ХТС

Защитная добавка	Содержание компонента, % (мас.)	Значение газопроницаемости, ед. (средние значения)		
		через 1 ч	через 2 ч	через 24 ч
NaBF ₄	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 ₃ BO 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 ₄ N ₂ O	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

Таблица 11. Значение осыпаемости образцов составов ХТС

Защитная добавка	Содержание компонента, % (мас.)	Значение осыпаемости, мас. %: (средние значения)		
		через 1 ч	через 2 ч	через 24 ч
NaBF ₄	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 ₃ BO 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 ₄ N ₂ O	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

Испытания на прочность, газопроницаемость, осыпаемость проводились на 30 образцах для каждого состава ХТС. По результатам определения 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 противопопригарной 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-P3Э-Zr (аналог МЛ10) с целью выявления защитных от возгорания способностей противопопригарных добавок по наличию поверхностных дефектов в виде пригаров и загаров на поверхности, и образцов для определения механических свойств и коррозионной стойкости.

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 $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ 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 ХТС карбамида ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). Поверхность отливки чистая без пригаров и видимых поверхностных дефектов. Проведены испытания механических свойств образцов. Результаты представлены в таблице 12.

Таблица 12. Результаты механических свойств образцов

Марка сплава/режим ТО/система сплава	Защитная добавка	Механические свойства (минимальные значения)		
		$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
ВМЛ18/Т4/Mg-Al-Zn	NaBF_4	240	100	5,5
	$\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$	215	95	4,2
	H_3BO_3	230	100	6,1
	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	255	110	7,1
	CaF_2	210	95	5,5
ВМЛ25/Т61/Mg-P3Э-Zr	NaBF_4	270	215	2,8
	$\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$	240	190	1,8
	H_3BO_3	260	210	2,8
	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	285	220	3,1
	CaF_2	235	185	2,1

Механические свойства (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение) магниевых сплавов ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr 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 ХТС и по результатам, полученным после выплавки магниевых сплавов, была выбрана ХТС, содержащая $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ в своем составе.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что не все компоненты, являющиеся противопопригарными для магниевых сплавов, могут использоваться в составе холоднотвердеющих смесей. Как видно из исследований, представленных в таблицах 9, 10, 11, некоторые компоненты при взаимодействии со смесью производят негативный эффект, который приводит к ухудшению физико-механических свойств (прочность, осыпаемость, газопроницаемость) и разупрочнению, что в свою очередь приведет к увеличению расходов исходных компонентов в масштабах серийного производства и снижению качества отливок.

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 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$).

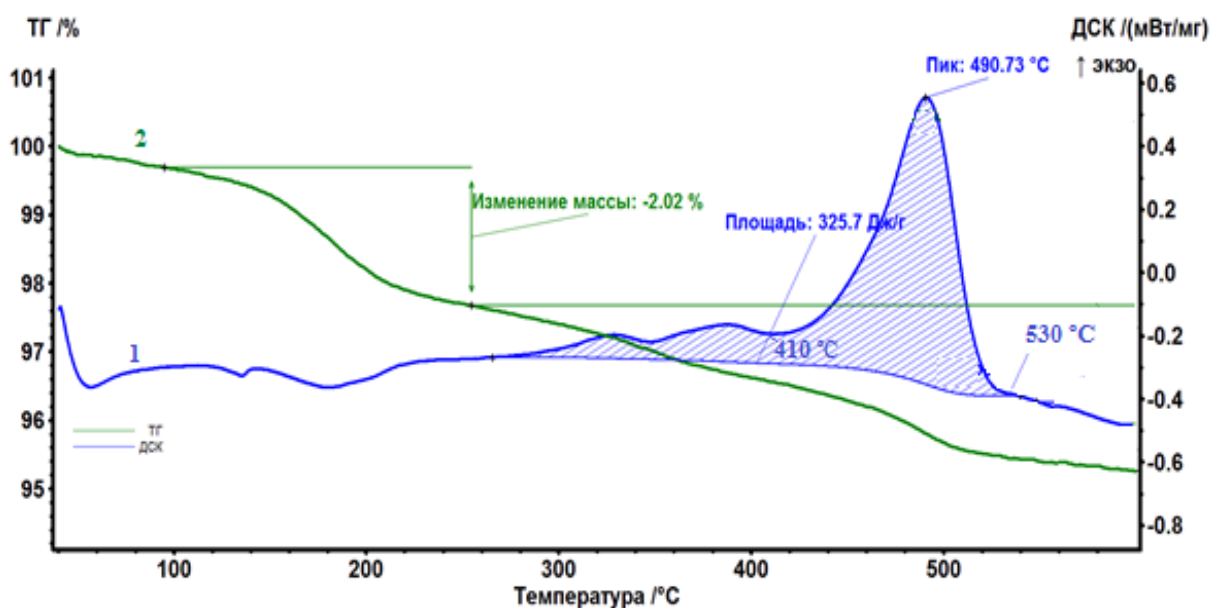


Рисунок 8. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (1) и термогравиметрического анализа (2) холоднотвердеющей смеси содержащей добавку карбамида ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$).

По полученным данным анализа ДСК и ТГ было установлено, что в результате экзотермической реакции в интервале температур 410-530 °C наблюдается максимальное выделение тепла, что говорит о начале разложения состава холоднотвердеющей смеси, содержащего добавку карбамид ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). Окончание реакции по разложению смеси происходит при температуре 530 °C 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 °C. Регенерированную смесь (песок) повторно отправляли на формовочный участок для опробования изготовления литейных форм.

Проведены исследования по установлению защитной способности добавки карбамида ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) в составе ХТС. Определено взаимодействие ХТС с защитной добавкой карбамида ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) с магниевым расплавом. Предварительно в керамический тигель диаметром 5 мм установки DSC Q200 дифференциальной сканирующей калориметрии был помещен образец магниевых сплава МЛ5пч массой 5 гр. и засыпан холоднотвердеющей смесью с противопопригарной добавкой и без добавки.

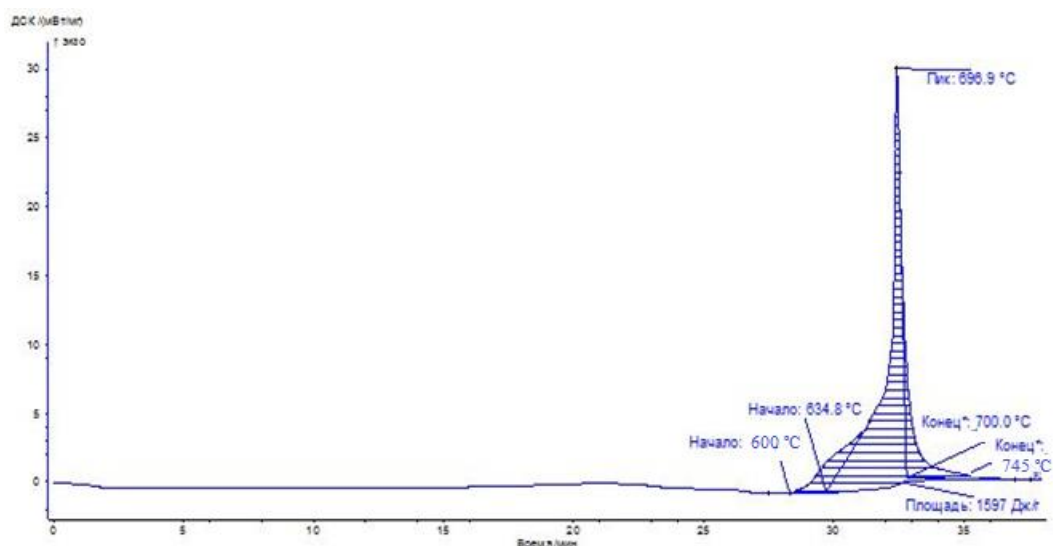


Рисунок 9. ДСК-кривая образца магниевого сплава МЛ15пч засыпанного холоднотвердеющей смесью с противопопригарной добавкой и без

По результатам анализа графика ДСК (рисунок 9) установлено, что экзотермический эффект значительно снижается при взаимодействии жидкого металла со смесью, содержащей добавку карбамида ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) (область на кривой ДСК 634-700 °C) по сравнению с образцом смеси, не содержащим добавку карбамида (область на кривой ДСК 600-745 °C). При взаимодействии ХТС-металл стабилизируется экзотермическая реакция, этот эффект позволяет предотвратить окисление жидкого металла в литейной форме. Это обусловлено составляющими добавки $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, образующимися в процессе разложения (аммиак и углекислый газ). При попадании магниевого расплава в форму образуется защитная среда за счет разложения добавки $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ в составе ХТС при воздействии высокой температуры и происходит кристаллизация металла в форме без возгорания.

На основании полученных результатов:

- выбран противопопригарный компонент карбамид для магниевых сплавов, добавки которого не оказывают негативного влияния на физико-механические свойства ХТС, механические (временного сопротивления при 20 °C, предела текучести, относительного удлинения) и коррозионные характеристики магниевых сплавов, препятствует образованию пригаров на отливках, поддается термическому разложению при воздействии температуры в составе смеси;
- разработан процесс регенерации ХТС с противопопригарной добавкой карбамида, позволяющей применять до 80% возвратной смеси повторно при изготовлении форм.

При изготовлении магниевых сплавов перспективной современной технологией также является выплавка в защитной газовой атмосфере.

Исследовано влияние различных составов защитных газовых сред при выплавке магниевых сплавов систем Mg-Al-Zn и Mg-P3Э- Zr: смеси газов – ($\text{SF}_6 + \text{Ar}$) и ($\text{SF}_6 + \text{CO}_2$) на механические свойства (σ_b , $\sigma_{0,2}$, δ , %) и коррозионную стойкость в 3-х %-ном растворе NaCl по выделению водорода за 48 часов, $\text{см}^3/\text{см}^2$. Выплавку проводили с использованием каждой смеси на сплавах ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25 системы Mg-P3Э- Zr.

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 системы Mg-Al-Zn 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 $\text{SF}_6 + \text{Ar}$ составило 1:20, где на одну часть SF_6 приходится 20 частей Ar. Установленная концентрация защитной газовой смеси обеспечила защиту от окисления в процессе выплавки магниевых сплавов ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr. Использование концентрации менее 1:20 не обеспечило защиту и привело к образованию на поверхности магниевого расплава шлаковых включений и локальному горению. Для состава $\text{SF}_6 + \text{CO}_2$ 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 %-ном растворе NaCl по выделению водорода магниевых сплавов ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr. Проведена термическая обработка образцов: для сплава ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn по режиму T4 и для сплава ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr по режиму T61. Испытания по определению механических свойств проводились на 16 образцах для каждого состава защитной газовой смеси.

В таблицах 13, 14 представлены результаты механических свойств (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение) и коррозионной стойкости в 3%-ном растворе NaCl по выделению водорода образцов из сплавов ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr 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 13. Результаты испытаний механических свойств образцов из сплавов ВМЛ18 T4 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, $\text{см}^3/\text{см}^2$ (максимальные значения)
	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	
$\text{SF}_6 + \text{Ar}$ (1:10)	230	100	6,0	2,33
$\text{SF}_6 + \text{Ar}$ (1:15)	235	100	6,3	2,22
$\text{SF}_6 + \text{Ar}$ (1:20)	245	105	7,1	2,12
$\text{SF}_6 + \text{CO}_2$ (1:10)	240	100	5,9	2,30
$\text{SF}_6 + \text{CO}_2$ (1:15)	255	105	6,5	2,09
$\text{SF}_6 + \text{CO}_2$ (1:20)	255	105	6,7	2,05
Серийная технология	245	95	6,2	2,58
ТУ 1-595-24-1505-2015	≥ 245	≥ 95	$\geq 6,0$	-

Таблица 14. Результаты испытаний механических свойств образцов из сплавов ВМЛ25 Т61 системы Mg-P3Э-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)
	σ_b , 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	$\geq 2,0$	-

По результатам исследований, представленных в таблицах 13 и 14, 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 расплава в процессе выплавки.

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). Также необходимо избегать резких потерь температуры жидкого металла при выплавке сплавов с трудно вводимыми и плохо усвояемыми легирующими элементами.

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-P3Э-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 сплава ВМЛ18 использовали фреон, для рафинирования использовали аргон для сплавов обеих систем легирования.

Выплавка сплавов проводилась при трех различных силах тока индуктора. В таблице 15 представлены результаты испытаний механических свойств (временного сопротивления при 20 °С, предела текучести, относительное удлинения) сплавов ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr, полученных при литье с различной силой тока индуктора.

Таблица 15 Механические свойства сплавов ВМЛ18(Т4) системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25(Т61) системы Mg-P3Э-Zr

Сплав/режим ТО	Сила тока индуктора, А	Механические свойства (минимальные значения)		
		σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
ВМЛ18/Т4	50	225	90	5,8
	100	255	105	6,9
	150	260	110	7,1
ТУ 1-595-24-1505-2015	-	≥ 245	≥ 95	$\geq 6,0$
ВМЛ25/Т61	50	245	140	0,5
	100	280	220	2,0
	150	285	225	2,2
ТУ 1-595-24-1598-20176	-	≥ 270	≥ 215	$\geq 2,0$

Выплавка сплава ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn на режиме тока индуктора 50 А увеличивает время процесса расплавления металла, что приводит к выгоранию легкоплавких элементов (цинк, кадмий) и необходимому дополнительному введению легирующих элементов (таблица 16), 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 режиме тока индуктора 50 А не соответствуют сплаву ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn. Проведение выплавки сплава ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn при силе тока индуктора 100-150 А обеспечивает достижение наиболее высоких показателей прочности.

Таблица 16. Химический состав сплава ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn, полученный при различных значениях тока индуктора.

Сила тока индуктора, А	Номер образца по схеме вырезки	Концентрации компонентов сплава, % мас.						
		Mg	Al	Zn	Mn	Cd	Ca	Ti
50А	1	осн	7,30	0,005	0,18	-	0,04	0,004
	2	осн	7,33	0,01	0,19	0,001	0,05	0,004
	3	осн	7,51	0,012	0,22	0,01	0,05	0,005
100А	1	осн	8,49	0,82	0,54	0,33	0,04	0,005
	2	осн	8,51	0,82	0,55	0,35	0,05	0,005
	3	осн	8,51	0,83	0,55	0,35	0,05	0,006
150А	1	осн	8,59	0,85	0,56	0,35	0,04	0,005
	2	осн	8,60	0,85	0,56	0,36	0,05	0,005
	3	осн	8,60	0,86	0,56	0,36	0,05	0,005
Стандартная технология	1	осн	7,77	0,65	0,35	0,21	0,04	0,004
	2	осн	7,81	0,74	0,48	0,33	0,05	0,004
	3	осн	7,99	0,78	0,51	0,35	0,05	0,005
По ТУ 1-595-24-1505-2015		осн	7,3-8,7	0,4-1,0	0,18-0,7	0,2-0,4	0,04-0,1	0,004-0,006

Для сплава ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr наилучшим режимом выплавки является режим при токе индуктора от 100 до 150 А. 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 100 А на индукционной установке способствует неоднородности химического состава и, как следствие, снижению механических свойств. Результаты определения химического состава сплава ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr при различном значении тока индуктора представлены в таблице 17.

Таблица 17. Химический состав сплава ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr, 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	0,60	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 исследований химического состава, механических свойств (временного сопротивления, предела текучести, относительного удлинения при 20 °С) и структуры установлена величина силы тока индуктора 100-150 А при выплавке в индукционных печах, обеспечивающая в отливке из магниевого сплава марки ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr равномерное распределение редкоземельных элементов и циркония и стабильные механические свойства.

По результатам работы в промышленных условиях проведено опробование технологии выплавки серийного магниевого сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr в защитной газовой среде.

Выплавка проводилась в печи с выемным тиглем объемом до 250 кг. Газовую смесь SF₆ и CO₂ 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.

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 °С не менее 10 мин. После рафинирования проводили выстаивание расплава при температуре от 760 до 770 °С 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.

Механические свойства отдельно отлитых образцов из сплава МЛ10 (Т6): $\sigma_B = 250$ МПа, $\sigma_{0,2} = 145,0$ МПа, $\delta = 9,5\%$, превосходят требования ГОСТ 2856 для сплава МЛ10

(Т6): $\sigma_b = 230$ МПа, $\sigma_{0,2} = 140,0$ МПа, $\delta = 3,0\%$ по пределу прочности на $9,5\%$ и по относительному удлинению в 3 раза.

Полученные средние значения механических свойств образцов, вырезанных из отливок «Корпус» сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr (Т6): $\sigma_b = 190,0$ МПа, $\sigma_{0,2} = 140,0$ МПа, $\delta = 2,5\%$ соответствует требованиям ОСТ 1 90248.

Выводы

1 Разработан новый универсальный чешуированный флюс для выплавки и литья магниевых сплавов систем Mg-Al-Zn и Mg-P3Э-Zr, обеспечивающий повышение чистоты и коррозионной стойкости отливок, отсутствие флюсовой коррозии, повышенные значения при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ временного сопротивления, предела текучести, относительного удлинения и улучшение экологии производственной среды.

2. Установлено соотношение (% мас.) хлористых (MgCl_2 , KCl, NaCl) и фтористой (CaF_2) солей в совокупности с введением оксида магния и тетрафторбората калия равные 65:20:10:5, обеспечивающее универсальность чешуированного флюса, включая формирование прочной защитной пленки на границе «расплав-воздух», препятствующей окислению, горению и насыщению жидкого расплава кислородом, снижение образования микрорыхлот и угара металла.

3. Разработана новая холоднотвердеющая смесь с противопопригарной добавкой карбамида ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), обеспечивающая защитную способность. Показано, что добавка карбамида ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) в количестве 3% мас. в процессе разложения обеспечивает образование защитной среды, состоящей из аммиака и углекислого газа, и препятствует возгоранию магниевого расплава в форме.

4. Установлена возможность повторного использования холоднотвердеющей смеси в производстве после проведения регенерации. Показано, что термическое воздействие температуры $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ обеспечивает регенерацию смеси и возможность ее полного повторного использования. При этом необходимым уровнем свойств обладает смесь, содержащая 80% возврата и 20% свежего песка.

5. Установлено соотношение защитной газовой смеси, состоящей из SF_6 и CO_2 при бесфлюсовой плавке в индукционной печи равное 1:15, обеспечивающее сокращение расхода шестифтористой серы (SF_6) и получение при выплавке однородного химического состава, повышенного уровня механических свойств временного сопротивления, предела текучести, относительного удлинения и отсутствия возгорания на поверхности металла в процессе выплавки.

6. Установлена величина силы тока индуктора 100-150 А при выплавке в индукционных печах, обеспечивающая в отливке из магниевого сплава марки ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr равномерное распределение редкоземельных элементов и циркония.

7. Проведено технологическое опробование с положительным результатом при выплавке магниевых сплавов и литья изделия из них разработанной холоднотвердеющей смеси с противопопригарной добавкой карбамида ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) в производственных условиях предприятия АО «МКБ «Факел».

8. На производственном предприятии АО «ОДК» «ОМО им. П.И. Баранова» внедрен процесс выплавки магниевого сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr в защитной атмосфере.

Итогом и практическим выходом проведенных исследований были:

- разработка нормативной документации на изготовление нового универсального чешуированного флюса и холоднотвердеющей смеси с противопопригарной добавкой (ТИ 1.595-24-1177-2018);

- опробование в производственных условиях предприятия АО «МКБ «Факел» разработанной холоднотвердеющей смеси с противопопригарной добавкой при литье

изделий предприятия из магниевого сплава марки МЛ5 системы Mg-Al-Zn. Акт опробования от 28.12.2020 г.;

- внедрение на промышленном предприятии Филиала АО «ОДК» «ОМО им. П.И. Баранова» технологического процесса плавки в защитной атмосфере магниевого сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr. Акт внедрения от 23.12.2022 г.;

- определение силы тока 100-150А в индукторе установки индукционной плавильной марки ИСТ-0,05/0,1-Г-УХЛ4, обеспечивающей равномерное распределение циркония и РЗЭ по объему отливки из магниевого сплава ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr и повышение механических свойств (временного сопротивления при 20 °С и предела текучести) на 5%.

Основные результаты диссертации отражены в следующих работах, опубликованных в журналах, входящих в перечень ВАК:

1. A. A. Leonov, V. A. Duyunova, Z. P. Uridiya, and **N. V. Trofimov** New Universal Flaky Flux for Cast Magnesium Alloys// Russian Metallurgy (Metally). 2019. №3 P. 268-272. [https://doi.org/ 10.1134/S003602951903008X](https://doi.org/10.1134/S003602951903008X).
2. Мухина И.Ю., **Трофимов Н.В.**, Леонов А.А. // Развитие ресурсосберегающих технологических процессов в металлургии магния // Металлы. 2021. №6 С. 16-25.
3. M. A. Khaskov, A. A. Leonov, **N. V. Trofimov**, and V. A. Duyunova Choice of Conditions for Drying Fluxes for Magnesium Alloys Based on Thermal Analysis Data. 2023. V. 57. №4. P. 653-659. [https://doi.org/ 10.1134/S0040579523040164](https://doi.org/10.1134/S0040579523040164).

Отпечатан 1 экз.
Исп. Н.В. Трофимов
Печ. Н.В. Трофимов

Автореферат Н.В. Трофимова

«Новые материалы и технологии для литья изделий из магниевых сплавов»

Подписано в печать 2024 г. Заказ ...
Формат бумаги 60 × 90/16. Печ. л 1. Тираж 100 экз.
Отпечатано в типографии НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.
105005, г. Москва, ул. Радио, 17.