

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 2024 г.

### *Благодарность*

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н., начальнику НИО «Титановые, магниевые, бериллиевые и алюминиевые сплавы» к.т.н. Дуюновой В.А. и ведущему научному сотруднику НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ к.т.н. Мухиной И.Ю. 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	23
1.2.3 Модификаторы	26
1.2.4 Рафинирование и фильтрация	28
1.2.5 Современные технологии, применяемые при изготовлении холоднотвердеющих смесей	30
1.3 Оборудование для выплавки магниевых сплавов	31
1.3.1 Печи электросопротивления	32
1.3.2 Индукционное оборудование	34
1.3.3 Печи с газовым обогревом	35
1.3.4 Формовочное оборудование для изготовления литейных форм	36
1.3.5 Дополнительное оборудование	37
1.4 Анализ опыта применения и особенности использования электрического тока при выплавке легких сплавов.	38
1.5 Выводы и постановка цели и задач исследований.	39
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	42
2.1 Используемые материалы и методы исследований	42
2.2 Используемое оборудование	45

ГЛАВА 3. НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЛИТЬЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ	46
3.1 Исследование и разработка нового универсального чешуированного флюса для плавки магниевых сплавов	46
3.1.1. Разработка температурно-временных параметров сушки флюса	57
3.2 Исследование и разработка состава холоднотвердеющей смеси с защитной добавкой для магниевых сплавов	70
3.2.1 Разработка состава холоднотвердеющей смеси с противопригарной добавкой	70
3.2.2 Регенерация холоднотвердеющей смеси	77
3.3 Исследование современной технологии выплавки магниевых сплавов в газовой среде с использованием индукционной установки	83
3.3.1 Влияние защитной газовой атмосферы на механические свойства и коррозионную стойкость магниевых сплавов систем Mg-Al-Zn и Mg-PЗЭ-Zr, полученных в печах сопротивления	83
3.3.2. Разработка технологических параметров выплавки магниевых сплавов в индукционных печах с использованием защитной газовой среды	86
3.4 Опробование разработанных параметров плавки с использованием защитной газовой среды в промышленных условиях	98
4 ВЫВОДЫ	105
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	108
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	118
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	119

## 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 [1].

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. [2,3]. 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 противопригарные 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. [4,5].

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. [6-9].

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

**Объектами исследований** в данной работе являются литейные

флюсы, холоднотвердеющая смесь с противопригарными добавками и литейные магниевые сплавы ВМЛ18, МЛ5пч системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25, МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr.

**Цель работы** – 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**

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 противопопригарной 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 ценность 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 противопопригарной 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 магниевых 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 магниевых 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 магниевых 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.

**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 по литейным магниевым сплавам, выплавленных с использованием флюса, состава холоднотвердеющей смеси и защитной газовой среды, 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 3 печатные работы, в том числе 3 работы в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, из которых 2 работы включена 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.

## **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 современном производстве магниевых сплавов в качестве защиты от окисления используют две технологии: выплавка с использованием флюса и выплавка с использованием газовых сред. В процессе плавления происходят сложные процессы взаимодействия с окружающей атмосферой, с используемыми в процессе плавки материалами, оборудованием [10,11].

#### **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.

При выплавке магниевых сплавов с применением хлористых флюсов рафинирование сплавов от неметаллических включений также производится флюсами. 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 входят в соприкосновение с флюсом и адсорбируются им. Для ускорения процесса полного удаления неметаллических включений из сплава флюс 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 магниевой расплава с азотом атмосферы [12-14].

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. Основную роль в рафинировании магниевых сплавов, по мнению авторов, 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 [15,16].

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 °С обеспечивает почти полное осаждение из сплава окислов и нитридов. [17,18].

Кроме твердых неметаллических включений в расплаве могут присутствовать в растворенном или нерастворенном состоянии газы.

Минимальное количество растворенного водорода, которое может привести к образованию пористости, составляет 14-15 см<sup>3</sup>/100 г. [19].

При плавке под флюсом процесс рафинирования обеспечивает получение качественного литья однако даже при незначительных отклонениях от составов флюса и режимов выплавки возможно попадание флюса в отливки, возникновение флюсовой коррозии и появление брака. Флюсовая коррозия недопустима в магниевом литье. Чтобы избежать пропуск в дальнейшее производство брака по флюсовой коррозии, в технологический цикл введен контроль литья на флюсовую коррозию, что повышает трудоемкость и удлиняет цикл производства [20].

Использование флюсов в промышленном производстве ухудшает также экологическую обстановку в рабочей зоне ввиду того, что флюсы в основном используются в виде порошков.

В связи с этим необходим переход к более современным флюсам, а именно использование флюсов в виде частиц более крупной формы с целью снижения запыленности рабочей зоны в процессе выплавки.

### **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-углекислый газ [21,22].

Для выплавки магниевых сплавов в защитной атмосфере необходимо технологическое решение, а именно подведение газовой среды к расплаву и введение в расплав. Авторами [11] 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).

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 [23-25].

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 выровняется с давлением в сплаве. В первоначальный момент парциальное давление водорода в пузырьке пропускаемого газа равно нулю, а затем увеличивается до его давления в расплаве. Однако, практически, полного выравнивания давления водорода в пузырьке пропускаемого газа не происходит, так как пузырек быстро всплывает на поверхность [26,27].

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 [28,29].

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 °С. При более высокой температуре энергично идет реакция образования  $MgCl_2$ , что увеличивает вероятность попадания хлористых флюсовых включений в отливку [30].

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 [31, 32].

На основании анализа литературных данных установлено положительное влияние в качестве защиты от окисления магниевых сплавов аргона, элегаза, углекислого газа, а также газов фреона и гелия, используемых в качестве газов для модифицирования и рафинирования. Негативное влияние на магниевые сплавы оказывает азот в процессе взаимодействия с жидким расплавом, образуя соединения, загрязняющие расплав.

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.

### **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.

Технологический процесс с интенсификацией производственных процессов в литейном производстве во многих случаях сопровождается повышением нагрузки на опорно-двигательный аппарат сотрудников. В результате литейное производство остается одним из источников профессиональных заболеваний. На этом фоне на производствах существует дефицит профессиональных кадров [33].

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, который выполнял 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 ( $\text{SO}_2$ ). Для удаления вредных веществ и всех источников пыли при выплавке магниевых сплавов под флюсом в цехах магниевого литья недостаточно использования эффективных местных вентиляций. В результате удаления вредных веществ из цехов рабочая зона обеспечивается общей обменной вентиляцией, рассчитанной на удаление из цехов избытков тепла, выделяемых при выплавке[35,36].

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 [37].

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 магннеевое литье, что создает неблагоприятные условия для работающих сотрудников из-за загрязнения среды. [38-40].

Известна работа [41] по проведению исследования токсичности шестифтористой серы и ее содержание в ПДК (предельно допустимые концентрации) рабочей зоны. Оценка токсичности вещества при однократном ингаляционном воздействии является общепринятым тестом в промышленной токсикологии. В работе проводили испытания различных концентраций шестифтористой серы (от  $300 \text{ г/м}^3$  до  $3200 \text{ г/м}^3$ ) 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  $1500 \text{ г/м}^3$  и ниже не сопровождалась значимым для организма снижением кислорода, – снижение составило до 15%. При концентрации  $300 \text{ г/м}^3$  снижение содержания кислорода во вдыхаемом воздухе не превышало 1%, что никак не влияет на организм. Таким образом, проведенное исследование показало, что шестифтористая сера является малотоксичным 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, в результате которых было установлено, что предельная концентрация вещества близка к порогу хронического действия.

По результатам анализа литературных данных по исследованию токсичности и опасности шестифтористой серы в условиях кратковременного и длительного воздействия на организм установлено, 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 находятся на уровне  $1000 \text{ мг/м}^3$ . Учитывая низкую токсичность шестифтористой серы, малую опасность развития острого и хронических отравлений, а также отсутствие отдаленных эффектов действия этого вещества, в качестве ПДК установлена  $5 \text{ г/м}^3$ . Указанная концентрация допускается в промышленных условиях.

## **1.2 Материалы, применяющиеся при выплавке магниевых сплавов**

### ***1.2.1 Литейные флюсы***

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 [42, 43].

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 ковшем 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, обеспечивающая осаждение частиц флюса на дно тигля при температурах 650-850 °С;
- адсорбция – флюс должен хорошо адсорбировать на себя неметаллические включения и примеси при выстаивании [44].

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. [28]

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.

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 1 представлен химический состав отечественных и зарубежного флюсов, используемых 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	Сумма хлоридов кальция и натрия	Магния окись	Нерастворимый остаток	
ВИ-2	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
Emgesal	38-40	24-26	-	3,0-5,0	-	11,0	1,9	1,5	

При плавке и 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 скорости и стоимости приготовления, а также удобстве использования. Однако повышенная пылимость, 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, не горюч 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 [42].

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. Данный флюс обладает хорошими защитными и рафинирующими свойствами и нашел широкое применение при плавке литейных магниевых сплавов [45].

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) температуры плавления. При применении таких флюсов требуется использование второго – хлористого – флюса для плавления и рафинирования металла. При разливке металла ковшами по формам применение бесхлоридных флюсов приводит к большому угару металла. Из-за указанных недостатков бесхлоридные флюсы не нашли применение в магниевом литье [46].

При использовании флюса ВИ-2 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, содержащей цирконий и РЗЭ, таких как МЛ9, МЛ10, МЛ19.

Недостатками флюсов ФЛ5-3 и ФЛ7 является то, что они нашли применение только для определенных систем сплавов, и их нельзя назвать универсальными флюсами [42].

Зарубежный флюс Emgesal позиционируется как флюс широкого спектра действия и используется для систем Mg-Al-Zn Mg-PЗЭ-Zr, Mg-Zn-Zr в качестве универсального для защиты от окисления и рафинирования.

Использование флюсов с одной стороны препятствует образованию очагов возгорания на поверхности расплава, осаждают примеси и включения, с другой стороны применение флюсов влияет на общую коррозионную стойкость и наличие флюсовой коррозии на уже полученных отливках [47].

Представленные отечественные флюсы используются в порошкообразном виде, что значительно влияет на расход флюса за счет повышенной запыленности, а также негативного влияния на воздух рабочей зоны.

С целью повышения универсальности свойств флюса и снижения его пылимости, влекущей за собой значительную загрязненность рабочей атмосферы, необходимо разработать флюс в виде чешуек, который снизит вредные выбросы в атмосферу, таким образом сократится расход флюса в процессе плавки.

В процессе разработки необходимо изучить влияние добавок, положительно влияющих на механические свойства и коррозионную стойкость магниевых сплавов, при этом обеспечивающих сохранение высокой защитной способности магниевого расплава.

### ***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 [22].

Элегаз ( $SF_6$ ) – это сернистый гексафторид, который состоит из одного атома серы и шести атомов фтора. Молекула  $SF_6$  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 [21].

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 применяется в различных отраслях, включая производство кислот, бумажной, целлюлозной и текстильной промышленности, консервации пищевой промышленности, а также 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 [22].

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 [49].

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.  $\text{CO}_2$  используют при производстве литейных форм и стержней по Resol- $\text{CO}_2$  процессу, а также в качестве газа-разбавителя для создания газовой смеси с элегазом с целью снижения использования элегаза [50-52].

Для защиты магниевой 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:

- $\text{SF}_6 + \text{SO}_2$ ;
- $\text{SF}_6 + \text{SO}_2 + \text{воздух}$ ;
- $\text{SF}_6 + \text{воздух}$ ;
- $\text{SF}_6 + \text{Ar}$ ;
- $\text{SF}_6 + \text{CO}_2$

В указанных смесях небольшая концентрация  $\text{SF}_6$  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 также бескислородные углеродосодержащие газы в соотношении (1:20 и 1:30). Рафинирование проводится гелием или аргоном [53,54].

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработан и запатентован состав газовой смеси для защиты рафинирования и модифицирования магниевых сплавов систем Mg-Zn-Zr, Mg-PЗМ-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 [25].

По результатам анализа литературных данных выбраны составы смесей ( $\text{SF}_6 + \text{Ar}$ ) и ( $\text{SF}_6 + \text{CO}_2$ ) для защиты магниевых расплавов от окисления.

### ***1.2.3 Модификаторы***

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

Модифицирование магниевых сплавов основано на введении 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-PЗМ, Mg-Zn. Модифицирование магнезитом ( $\text{MgCO}_3$ ) для широко применяемых сплавов системы Mg-Al-Zn имеет недостаток: при его взаимодействии с магнием образуется значительное количество окислов:  $\text{Mg CO}_3 + 2\text{Mg} = 3\text{MgO} + \text{O} + \text{C}$ , 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 устойчивость к коррозии [55].

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 [56].

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 [57].

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 ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_4$ ). Продувка фреоном (хладоном) осуществляется в течение 3-4 мин при 740-760 °С. Расход хладона 30-40 г. на 100 кг расплава [58].

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, такие как кислород, азот, водород, углерод и другие элементы. 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 более требовательных областях промышленности, таких как оборонная, авиационная и автомобильная [59].

По результатам анализа литературных данных в области модификаторов выявлена тенденция использования углеродосодержащих модификаторов природного происхождения, положительно влияющих на

измельчение структуры магниевых сплавов, а также использования фреонов в качестве газового модификатора.

#### ***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 случаев для магниевых сплавов используют аргон, при этом примеси выходят на поверхность вместе с пузырьками газа и также удаляются с поверхности [60].

Фильтрация для магниевых сплавов используется для удаления оставшихся нежелательных примесей из расплава перед литьем. Примеси могут быть такими как, механические частицы, так и включения других металлов, которые могут негативно влиять на качество и свойства окончательного изделия. Фильтрация позволяет улучшить структуру и механические свойства сплава, а также повысить качество. 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 ответственных изделий авиационной техники [61].

При фильтрации магниевых сплавов используются материалы, которые имеют высокую термостойкость. К таким материалам относятся 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 магниевых сплавов, 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 [62].

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 составляет от 680 до 740 °С.
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.

### *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 *alfa-set* процесс, ХТС на основе карбамидо-фурановых и фенолофурановых смол, *per-set* процесс, а также хорошо зарекомендовавшая себя технология в отечественном производстве *Resol-CO<sub>2</sub>* – технология, отверждаемая углекислым газом в процессе изготовления. Существуют также трех-четырёх компонентные составы, однако они не нашли особого широкого применения в РФ.

При взаимодействии связующих компонентов холоднотвердеющих смесей происходит экзотермическая реакция, в результате которой компоненты переходят из жидкого состояния в твердое, образуя прочное полимерное соединение [63].

В качестве связующих компонентов используются фурановые смолы, карбамидно-фурановые и фенолофурановые смолы, а отвердителями для таких смол служат 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 испарения, которые вредны для слизистых поверхностей и дыхательных путей сотрудников, работающих со смесями. В связи с этим начались современные разработки новых компонентов для холоднотвердеющих смесей в результате реакций, в которых

не происходит вредных выделений, а концентрации компонентов в составе формовочного песка минимальны [64].

Современный процесс изготовления холоднотвердеющих смесей для цветного литья – alfa-set процесс. В России alfa-set процесс используется на предприятиях более 20 лет, хотя первое его применение было в 80х годах. Первоначально использование alfa-set процесса было в Великобритании, а уже затем в остальных европейских странах, США и Азии. В составе смеси используются фенолоформальдегидные смолы, отверждаемые эфирами. Но разработке защитных противопопригарных добавок конкретно для магниевого литья большого внимания не уделено из-за универсальности применения смесей для разных цветных сплавов и не только [65].

Еще одним видом холоднотвердеющих смесей являются смеси, отверждаемые газообразными реагентами. Используется модифицированная фенолформальдегидная смола с добавками буры и гидроксида калия, что обеспечивается стабильной щелочностью смолы. При продувке газообразным реагентом – углекислым газом – рН смеси переходит из щелочной в кислую область, что приводит к упрочнению и формированию литейной формы и стержней для последующей сборки и заливки магниевым расплавом [66].

По результатам анализа литературных данных выявлена необходимость в разработке состава холоднотвердеющей смеси с противопопригарной добавкой, предотвращающей возгорание магниевого расплава в литейных формах.

### **1.3 Оборудование для выплавки магниевых сплавов**

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

В фасонно-литейных 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, исключая соприкосновение газов с расплавленным металлом, удобство расплавления металла [67].

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 контуру 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 [68].

### **1.3.1 Печи электросопротивления**

Одним из методов получения магниевых сплавов является выплавка в печах электросопротивления. 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 [69].

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 [70].

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 воздействие 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, которые взаимодействуют с материалом тигля, разъедая его [71].

В зависимости от оснащённости на предприятиях используют как традиционную флюсовую технологию, так и современную бесфлюсовую с использованием защитных 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 шахте печи необходимое количество нагревательных элементов. Разливка металла производится с использованием разливочных ковшей. При выплавке в печах электросопротивления используют выемные тигли, из которых и производится разливка металла. Объем тиглей, используемых при выплавке, составляет от 25 до 500 кг [72].

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 ковшми 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 [73].

На основании литературных данных по используемым печам для выплавки магниевых сплавов можно сделать вывод о перспективности использования индукционного оборудования, позволяющего сократить технологический процесс выплавки по времени, а также обеспечить равномерное распределение легирующих элементов в сплавах за счет индукционного перемешивания.

#### **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 [74].

Шнековые смесители отдельно используют на предприятиях с производством форм по Resol-CO<sub>2</sub> процессу. Смеситель необходим для смешивания песка со смолой, отверждаемой газом CO<sub>2</sub> (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 [75].

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 позволяет получать формы различного объема и конфигураций [76].

Изготовление литейных форм также осуществляется методом 3D печати – это процесс создания трехмерной модели изделия на компьютере и последующего создания физической модели этого изделия на оборудовании S-max [77].

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

### **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).

Литейные цеха должны быть оснащены оборудованием для проведения химического экспресс анализа по основным элементам, таким как спектральные анализаторы, оптико-эмиссионные анализаторы [78].

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 легких сплавов.**

Проводилась работа по исследованию влияния электрического тока во время кристаллизации на структуру и механические свойства легких 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 [78].

Рассмотрен способ формирования отливок из легких сплавов 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 из легких сплавов является электромагнитное воздействие на затвердевающую отливку с помощью скрещенных электрического и 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. 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 интенсивный конвективный тепло-массообмен [79].

Отливки также могут формироваться в бегущем магнитном поле. Разработан способ электромагнитного воздействия на отливки сложной конфигурации с термическими узлами, нарушающими направленность затвердевания. Для уменьшения усадочных дефектов в отливках непосредственно после заливки расплав обрабатывают в литейной форме. 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 выравнивать 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. При включении индукторов происходит затвердевание отливки. Под избыточным электромагнитным давлением подавляется интенсивная циркуляция расплава. Отливки из легких сплавов получают с требуемыми механическими свойствами и плотностью [80].

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.

### **1.5 Выводы и постановка цели и задач исследований.**

1. В настоящее время применяются деформируемые и литейные

магниевого сплавы среди которых литейные составляют большую часть. При плавке и литье из-за своей высокой химической активности магний легко вступает в реакцию с веществами в окружающей среде, что не позволяет получать годные отливки. Для предотвращения окисления Mg сплавов при плавке и литье необходимо разработать универсальный чешуированный флюс и защитную газовую атмосферу.

2. Использование флюсовой технологии при плавке и литье Mg сплавов в настоящее время на большинстве предприятий отрасли оставляет актуальным вопросом разработку новых составов универсальных чешуированных флюсов с целью снижения его расхода в процессе выплавки и запыленности производственной зоны цеха.

3. Изготовление магниевых отливок различной сложности и конфигурации с использованием оснастки в настоящее время остается основной технологией производства, но ввиду возможного возгорания металла в форме выявлена необходимость в разработке состава холоднотвердеющей смеси с противопопригарной добавкой, предотвращающей возгорание магниевого расплава в литейных формах.

4. Плавка в защитной атмосфере 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.

6. Перспективно использовать индукционное оборудование, позволяющее сократить технологический процесс выплавки по времени, а также обеспечить равномерное распределение легирующих элементов в сплавах за счет индукционного перемешивания.

Разработка новых материалов и технологий и их использование

является перспективным направлением развития производства магниевых изделий которое дает возможность получать продукцию высокого качества с минимальными затратами.

**Цель работы** – разработка новых материалов – 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 при 20 °С, предел текучести, относительное удлинение) 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.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Используемые материалы и методы исследований

Объектом исследования в работе являются образцы нового универсального чешуированного флюса, изготовленного с различным содержанием компонентов. В основе экспериментальных составов использовались соли, содержащие хлориды фториды и другие компоненты. Плотность полученного универсального чешуированного флюса определялась методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139 [81] с температурой окружающего воздуха 24,6 °С и влажностью 27,3%.

Влажность универсального чешуированного флюса определялась с использованием сушильного шкафа при температуре 150 °С по потере массы. Образец выдерживался до прекращения изменения массы в процессе сушки.

Процент влажности в образце рассчитывался по формуле

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

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

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

Для определение температуры спекания и плавления универсального чешуированного флюса и температуры разложения холоднотвердеющей смеси использовали дифференциальный сканирующий калориметр марки DSC Q200 при относительной влажности и температуре воздуха в помещении 41% и 24 °С соответственно.

Дегидратацию универсального чешуированного флюса исследовали на приборе марки STA Netzsch 449 F3 Jupiter при скоростях нагревания 5, 10 и 20 К/мин в перфорированных алюминиевых тиглях и атмосфере азота (70мл/мин).

Анализ выделенных газов проводили с использованием ИК-спектроскопии на спектрометре Bruker Tensor 27 в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{см}^{-1}$ . Газовая ячейка ИК-спектрометра

термостатировалась при 200 °С, при этом температура газотранспортной системы, по которой газы из ячейки термоанализатора поступали в ячейку ИК-спектрометра, поддерживалась равной 180-190 °С.

Обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения Netzsch Proteus и Bruker Opus.

Кинетические расчеты проводили с использованием специализированного программного пакета Netzsch Thermokinetics.

Исследования физико-механических свойств смеси (прочности, осыпаемости, газопроницаемости) холоднотвердеющей смеси проводились с использованием комплекса оборудования фирмы «Simpson technologies» по определению прочности, газопроницаемости и осыпаемости.

Выплавка серийных сплавов МЛ5пч (системы Mg-Al-Zn) и МЛ10 (системы Mg-РЗЭ-Zr) [82] проводилась в печи электросопротивления марки МС 1694 с использованием универсального чешуированного флюса объемом до 200 кг.

Выплавка новых сплавов ВМЛ18 (системы Mg-Al-Zn) и ВМЛ25 (системы Mg-РЗЭ-Zr) проводилась в установке индукционной плавильной ИСТ-0,05/0,1 объемом до 50 кг с использованием защитной газовой среды.

В виду того, что в системе Mg-РЗЭ-Zr в сплаве присутствуют такие легирующие элементы как цинк [83] и цирконий [84], 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.

Химический состав серийных сплавов МЛ5пч системы Mg-Al-Zn и МЛ10 системы Mg-РЗЭ-Zr соответствовал ГОСТ 2856 [85].

Химический состав сплавов ВМЛ18 (системы Mg-Al-Zn) и ВМЛ25 (системы Mg-РЗЭ-Zr) представлен в таблицах 2 и 3 соответственно.

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 сплавов определялся на атомно-эмиссионном спектрометре Agilent 5100 ICP-OES по МИ 1.2.078 и МИ1.2.079.

Термическую обработку магниевых сплавов проводили в соответствии с нормативной документацией и ОСТ 90121.

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

Микроструктуру магниевых сплавов исследовали методом оптической микроскопии на микроскопе Neophot-32», оснащенном цифровой камерой фирмы «Olympus», и растровой электронной микроскопии с использованием Jem 200СХ фирмы Jeol.

Определение локального элементного состава образцов проведено на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10, оснащенном энергодисперсионным спектрометром «Х-Max».

Механические характеристики сплавов (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение) определяли по ГОСТ 1497-84 [86].

Коррозионную стойкость сплавов в 3-х %-ом растворе NaCl по выделению водорода определяли по ГОСТ 9.913-90 [87].

Флюсовую коррозию определяли по ОСТ1 90238-76. Испытания проводились при постоянной влажности 95-98% и температуре 30 °С. Время испытаний составило 48 часов.

## 2.2 Используемое оборудование

Для плавления солей и получения универсального чешуированного флюса использовалась печь сопротивления марки МС 1694 до 200 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 которых 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 и контроля защитной газовой смеси в процессе плавки для предотвращения от окисления, модифицирования и рафинирования.



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

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

### 3.1 Исследование и разработка нового универсального чешуированного флюса для плавки 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 фторид  $CaF_2$  и оксид  $MgO$  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 чешуированного 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.

Технология изготовления универсального чешуированного флюса, в отличие от приготовления стандартного флюса ВИ-2, заключалась в сплавлении твердых солей хлорида магния, натрия, калия и кальция и разливки жидкого флюса на специальное приспособление для получения мелких чешуек за счет быстрой кристаллизации флюса. Использование флюса чешуированной формы с размером частиц 10-30 мм позволяет сократить расход флюса на плавку, устранить улетучивание частиц флюса

при засыпке зеркала металла, улучшить покрывную способность такого флюса [88]. Внешний вид представлен на рисунке 2.



Рисунок 2. Внешний вид чешуированного флюса

Для проведения исследований выбрано 5 экспериментальных составов, основным отличием которых является суммарное содержание (% по массе) хлористых, фтористой солей, оксида магния и дополнительных компонентов. В таблице 4 приведено содержание компонентов, выбранных для исследования флюсов, также для сравнения приведен флюс ВИ-2, применяющийся серийно в магниевой промышленности.

Таблица 4. Количественное содержание компонентов в составе флюса (% по массе)

Флюс	Компоненты флюса, % по массе								Суммарное количество хлоридов, %
	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	MgO	BaCl <sub>2</sub>	K[BF <sub>4</sub> ]	
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[BF<sub>4</sub>] и повышения содержания CaF<sub>2</sub>, MgO на защитные и

рафинирующие характеристики универсальных чешуированных флюсов проведены исследования физических свойств, результаты которых приведены в таблице 5.

Таблица 5. Физические свойства экспериментальных композиций флюсов

Номер состава флюса	Наименование характеристики					
	Плотность ( $\rho$ ), г/см <sup>3</sup> (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 3 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 6 и на рисунке 3 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.

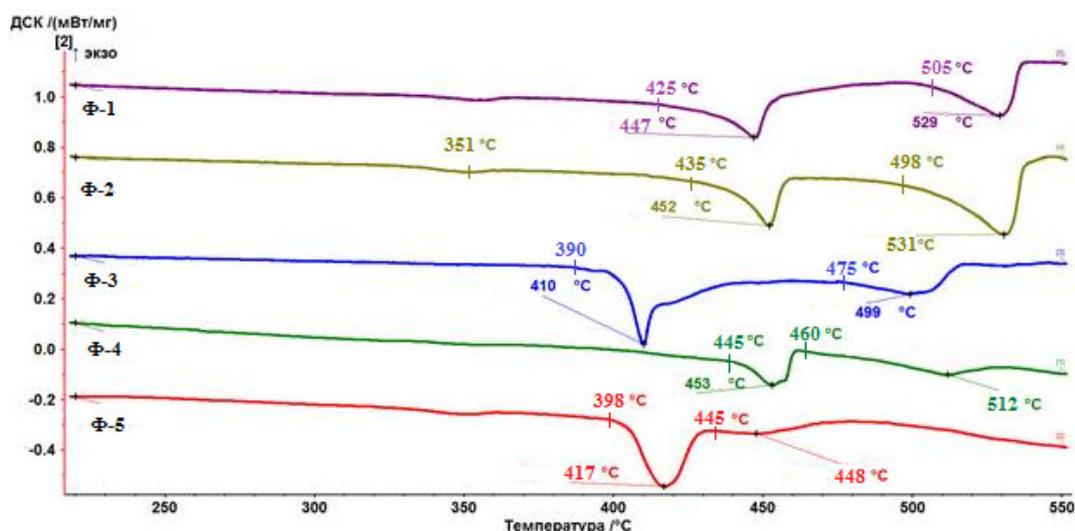


Рисунок 3. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии экспериментальных образцов флюса (скорость нагрева – 5К/мин)<sup>1</sup>

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-PЗЭ-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 6 и 7 соответственно.

<sup>1</sup> Дифференциальная сканирующая калориметрия выполнена к.х.н. Хасковым М.А. ГНЦ РФ ФГБНУ «ТИСНУМ»

Как видно из таблиц 6 и 7, 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 6. Химический состав серийного магниевого сплава МЛ5пч системы Mg-Al-Zn, полученного с использованием экспериментальных композиций универсальных чешуированных флюсов

Марка флюса	№ плавки	Химический состав, % мас.										Суммарное содержание определяемых примесей
		Основные компоненты				Примеси, не более						
		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 7. Химический состав серийного магниевого сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr, полученного с использованием экспериментальных композиций универсальных чешуированных флюсов

Марка флюса	№ плавки	Химический состав, % мас.									Суммарное содержание определяемых примесей	
		Основные компоненты				Примеси, не более						
		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 4, установлено, что универсальный чешуирующий флюс Ф-2 помимо защитной способности оказывает рафинирующее воздействие на расплав, очищая его от неметаллических включений – оксидов и нитридов.



Рисунок 4. 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 4), 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), CaF<sub>2</sub> (6 % по массе) и добавки K[BF<sub>4</sub>] (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 5 представлен магниевый расплав сплава МЛ5пч системы Mg-Al-Zn под слоем флюса.

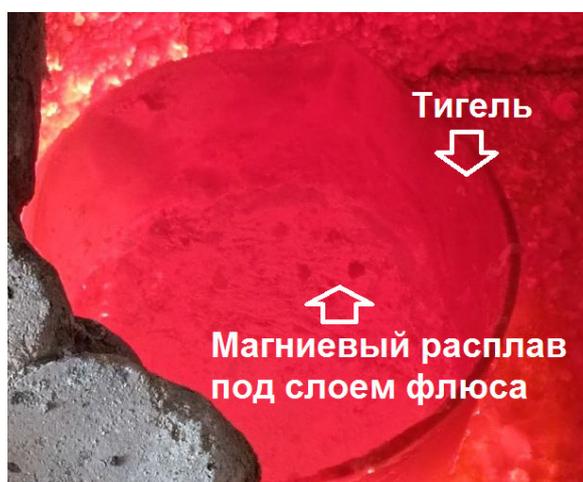


Рисунок 5. Поверхность магниевое расплава МЛ5пч системы Mg-Al-Zn под универсальным чешуирующим флюсом Ф-2.

Результаты механических свойств и коррозионной стойкости серийных сплавов МЛ5пч системы Mg-Al-Zn и МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr, выплавленных с использованием универсальных чешуирующих флюсов и серийно применяемым ВИ-2, показали, что наилучшие результаты достигаются при выплавке с использованием универсального чешуирующего флюса Ф-2 по сравнению с экспериментальными составами и серийно применяемым флюсом ВИ-2. Полученные результаты представлены в таблицах 8 и 9.

Таблица 8. Механические свойства и коррозионная стойкость сплава МЛ5пч системы Mg-Al-Zn

Используемый флюс	Наименование характеристики		
	Временное сопротивление, $\sigma_B$ , 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	$\frac{220-235}{230}$	$\frac{95-100}{95}$	7,8
Ф-2	$\frac{245-255}{250}$	$\frac{100-110}{105}$	5,0
Ф-3	$\frac{225-240}{235}$	$\frac{90-100}{90}$	6,6
Ф-4	$\frac{220-240}{230}$	$\frac{100-110}{105}$	6,5
Ф-5	$\frac{235-240}{235}$	$\frac{90-95}{90}$	6,5
ВИ-2	$\frac{235-240}{235}$	$\frac{90-95}{90}$	7,0

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

Таблица 9. Механические свойства и коррозионная стойкость сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr

Используемый флюс	Наименование характеристики		
	Временное сопротивление, $\sigma_B$ , 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	$\frac{230-235}{230}$	$\frac{135-140}{135}$	12,52
Ф-2	$\frac{235-245}{240}$	$\frac{140-150}{145}$	8,88
Ф-3	$\frac{225-235}{225}$	$\frac{140-145}{140}$	10,63
Ф-4	$\frac{220-225}{220}$	$\frac{120-135}{130}$	9,72
Ф-5	$\frac{230-235}{220}$	$\frac{140-145}{140}$	11,56
ВИ-2	$\frac{230-235}{230}$	$\frac{140-145}{140}$	12,0

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

Проведенные исследования микроструктур, показанных на рисунках 6 и 7, позволили установить, что сплавы МЛ5пч системы Mg-Al-Zn и МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr, приготовленные с использованием универсального чешуированного флюса Ф-2, обладают мелкозернистой структурой. Также на структурах сплавов МЛ5пч системы Mg-Al-Zn и МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr, выплавленных с использованием универсального чешуированного флюса Ф-2, не выявлены неметаллические включения, и химический состав соответствует требованиям нормативной документации ТУ 1-595-24-1505-2015.

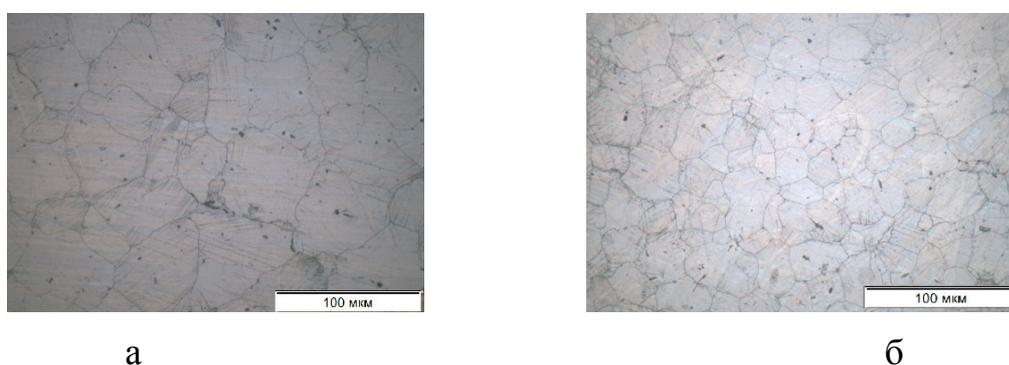


Рисунок 6. Микроструктура отливок из сплава МЛ5пч системы Mg-Al-Zn в состоянии Т4, выплавленного с применением флюса ВИ-2 (а) и универсального чешуированного флюса Ф-2 (б)

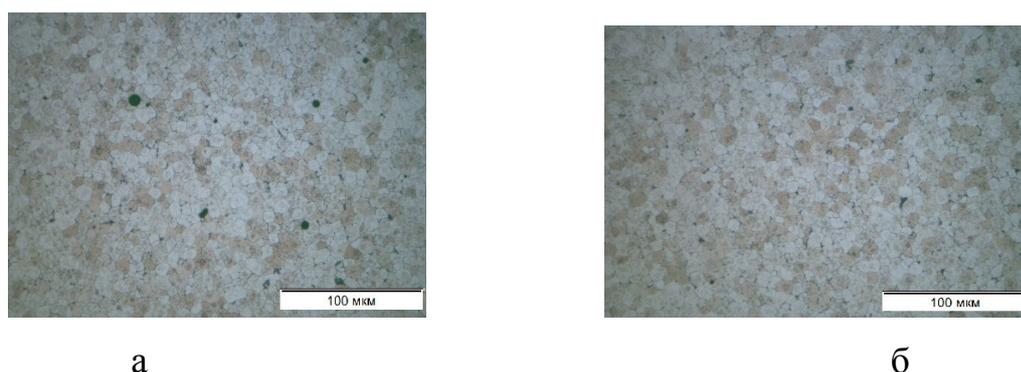


Рисунок 7. Микроструктура отливок из сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr в состоянии Т6, выплавленного с применением флюса ВИ-2 (а) и универсального чешуированного флюса Ф-2 (б).

Для проведения испытаний на флюсовую коррозию из полученных сплавов МЛ5пч системы Mg-Al-Zn и МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr были

отобраны образцы в количестве 10 шт. Образцы были вырезаны из полученных отливок, имели свежий срез и чистую поверхность. Образцы из сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr перед химическим оксидированием обрабатывали в водном растворе, содержащем 200 г/л хромового ангидрида марки «ХЧ». Перед экспозицией в камере влажности на образцы наносили химически-оксидное покрытие. Разрыв между срезом и постановкой образцов на испытания в камеру влажности WK3 составил 12 часов.

В таблице 10 приведены результаты испытаний магниевых сплавов МЛ5пч системы Mg-Al-Zn и МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr на флюсовые включения, по результатам которых флюсовые включения не обнаружены.

Таблица 10. Результаты исследований магниевых сплавов МЛ5пч системы Mg-Al-Zn и МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr на флюсовые включения

Используемый состав флюса	Сплав	Вид защитного покрытия	Суммарная площадь флюсовых включений на необрабатываемой поверхности, мм <sup>2</sup>
Ф-1	МЛ5пч	Хим. окс.	Флюсовых включений не обнаружено
Ф-2			
Ф-3			
Ф-4			
Ф-5			
Ф-1	МЛ10	Хим. окс.	
Ф-2			
Ф-3			
Ф-4			
Ф-5			

Результаты проведенного комплекса исследований свидетельствуют о положительном влиянии чешуированного флюса Ф-2 на процесс выплавки и литья магниевых сплавов.

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 чешуирующим 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<sup>2</sup>.

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

### ***3.1.1 Разработка температурно-временных параметров сушки флюса***

Хлорид магния, входящий в состав универсального чешуирующего флюса Ф-2, характеризуется повышенным сродством к воде и быстро переходит в кристаллогидраты  $MgCl_2 \cdot xH_2O$ , где  $x = 1, 2, 4, 6, 8, 12$  [88], 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 [88].

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. Более того, для обеспечения меньшей пылимости и улучшения условий труда при производстве магниевых сплавов предлагается использовать универсальный чешуирующий флюс [88], изготовленный на специализированном оборудовании, которые вследствие понижения плотности улучшают его защитные свойства при сохранении хорошей рафинирующей способности из-за наличия в составе высокоплотного компонента – тетрафторбората калия.

---

<sup>2</sup> Результаты получены совместно с А.А. Леоновым (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

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 [89].

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 8.

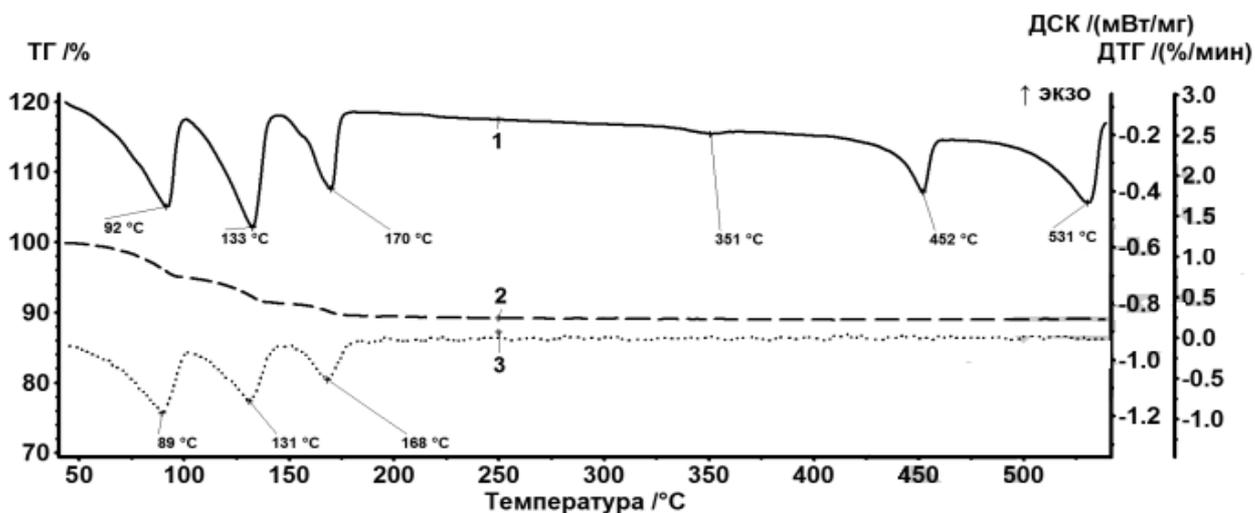


Рисунок 8. Синхронный термический анализ универсального чешуированного флюса Ф-2 при нагревании в атмосфере азота со скоростью нагревания 5 К/мин: 1 – кривая ДСК; 2 – кривая ТГА; 3 – кривая изменения скорости потери массы ДТГ<sup>3</sup>

Как видно из рисунка 8 (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

<sup>3</sup> Расчеты с использованием термического анализа выполнены к.х.н. Хасковым М.А. ГНЦ РФ ФГБНУ «ТИСНУМ»

температур от 400 до 550 °С, являются фазовыми переходами, например, неконгруэнтным плавлением [90] в системе  $MgCl_2 - KCl$  [91].

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.

Для исследования природы реакций, протекающих в температурных диапазонах от 50 до 300 °С, использовали анализ выделяющихся газов с использованием ИК-спектроскопии. Трехмерный ИК-спектр газовой фазы в координатах температура – волновое число и интенсивность поглощения ИК-излучения, полученный при нагревании образца от 40 до 550 °С, представлен на рисунке 9.

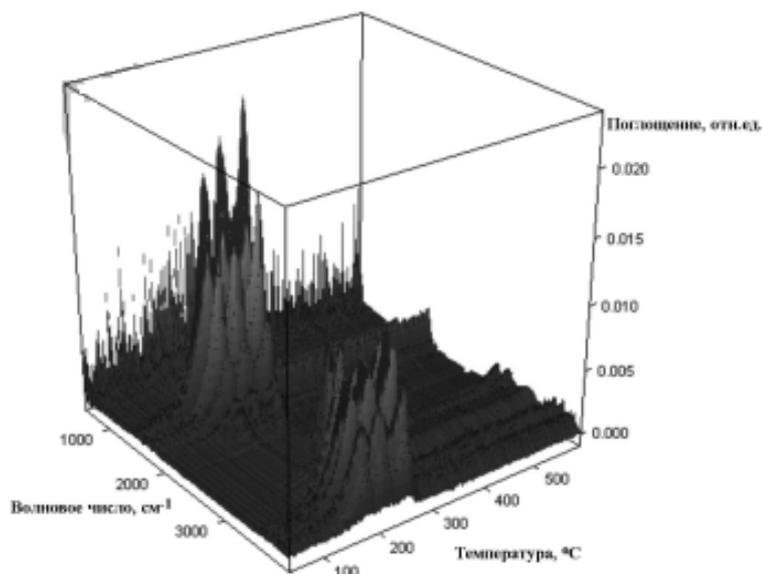


Рисунок 9. ИК-спектр газовой фазы при нагревании образца в динамической атмосфере азота со скоростью нагревания 20 К/мин.

Как видно из рисунка 9, при нагревании образца в газовой фазе фиксируются пики поглощения ИК-излучения. Стоит отметить, что пики на кривой изменения скорости потери массы (ДТГ-кривая на рисунке 8) и пики на кривой интегральной интенсивности поглощения ИК-поглощения (сигнал Грама – Шмидта [34]) имеют практически зеркально-идентичный

характер, что позволяет предположить, что выделяемые легколетучие продукты в процессе первых трех эндотермических реакций фиксируются методом ИК-спектроскопии.

На рисунке 10 представлены ИК-спектры газовой фазы при максимальном выделении газообразных продуктов паров воды и хлористого водорода из образца универсального чешуированного флюса при его нагревании.

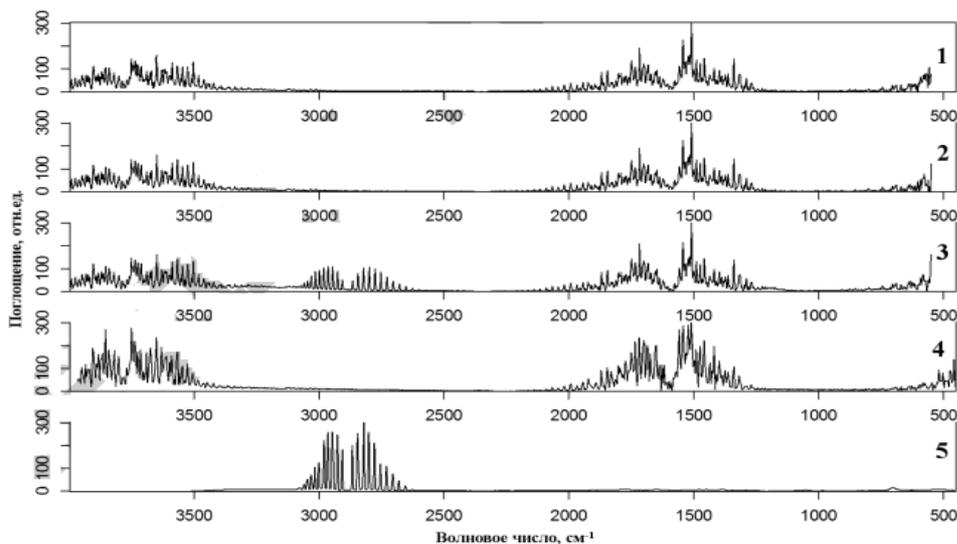


Рисунок 10. Данные ИК-спектроскопии выделяемых газов при нагревании образца флюса при температурах максимального газовыделения.

(для сравнения приведены ИК-спектры паров воды ( $H_2O$  спектр 4) и хлористого водорода ( $HCl$ , спектр 5))

Как видно из рисунка 10, на ИК-спектрах газовой фазы при первых двух температурах максимального газовыделения фиксируются только пары воды. Однако на третьем пике максимального газовыделения помимо воды фиксируются колебания хлористого водорода.

Как известно [92], 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 [93]. Согласно исследованиям [94], 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 исследованиям [95], дегидратация гексагидрата хлорида магния протекает ступенчато согласно механизму:



При этом, согласно исследованиям [96], 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 [96], при этом двухводный гидрат  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в отсутствие паров хлористого водорода распадается по следующему механизму:



Таким образом, предположительно 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 выбора режима сушки универсального чешуированного флюса, в основе которого, как предполагается, лежат реакции дегидратации и дегидрохлорирования гидратов хлорида магния, использовали методологию термокинетики [97] и данные ТГА при нагревании образцов универсального чешуированного флюса с различными скоростями нагрева, показанными на рисунке 11. 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) [98].

Таблица 11. Экспериментальные и расчетные значения зависимости изменения массы флюса от температуры нагрева и времени при различных скоростях нагрева 5,10,20 К/мин

Скорость нагрева, (К/мин)	Температура, °С	Время, мин	Экспериментальные значения изменения массы, %	Расчетные значения изменения массы, %
5	41	0,33276	99,93708	98,63708
	46	1,46017	99,82908	98,52908
	51	2,36388	99,7263	98,4263
	56	3,31057	99,56812	98,26812
	61	4,26802	99,34987	98,04987
	66	5,2403	99,06433	97,76433
	71	6,23746	98,67235	97,37235
	76	7,24418	98,23015	96,93015
	81	8,24856	97,61128	96,31128
	86	9,25281	96,85963	95,55963
	91	10,24819	95,9676	94,6676
	96	11,23292	95,13994	93,83994
	101	12,21649	94,92655	93,62655
	106	13,2283	94,73871	93,43871
	111	14,23548	94,48215	93,18215
	116	15,24018	94,19502	92,89502
	121	16,24127	93,71634	92,41634
	126	17,24387	93,16033	91,86033
	131	18,24249	92,44472	91,14472
	136	19,23524	91,65159	90,35159
141	20,21685	91,39153	90,09153	
146	21,22386	91,24576	89,94576	
151	22,22822	91,17841	89,87841	
156	23,23187	91,04674	89,74674	
161	24,23544	90,82136	89,52136	
166	25,23959	90,4181	89,1181	
171	26,23577	89,89159	88,59159	
176	27,22022	89,59486	88,29486	
181	28,22733	89,5351	88,2351	
186	29,23503	89,48369	88,18369	
191	30,23164	89,40277	88,10277	
196	31,23018	89,40647	88,10647	
201	32,23053	89,39974	88,09974	
10	41	0,39181	99,96062	98,66062
	46	1,07113	99,91602	98,61602
	51	1,49504	99,91941	98,61941
	56	1,89283	99,911	98,611
	61	2,30474	99,85944	98,55944
	66	2,74277	99,74124	98,44124

Скорость нагрева, (К/мин)	Температура, °С	Время, мин	Экспериментальные значения изменения массы, %	Расчетные значения изменения массы, %
10	71	3,20439	99,60161	98,30161
	76	3,67779	99,40617	98,10617
	81	4,15768	99,12779	97,82779
	86	4,64347	98,78352	97,48352
	91	5,1322	98,35491	97,05491
	96	5,6261	97,80387	96,50387
	101	6,12351	97,12113	95,82113
	106	6,62361	96,38331	95,08331
	111	7,12401	95,66312	94,36312
	116	7,61725	95,40155	94,10155
	121	8,11684	95,18612	93,88612
	126	8,62333	94,9512	93,6512
	131	9,13121	94,60895	93,30895
	136	9,63601	94,13974	92,83974
	141	10,13799	93,53556	92,23556
	146	10,63697	92,8121	91,5121
	151	11,13027	92,15049	90,85049
	156	11,6141	91,86976	90,56976
	161	12,10735	91,66177	90,36177
	166	12,61116	91,46342	90,16342
171	13,11937	91,2634	89,9634	
176	13,62914	90,95553	89,65553	
181	14,13309	90,54481	89,24481	
186	14,63098	90,11585	88,81585	
191	15,12055	89,98453	88,68453	
196	15,61606	89,92809	88,62809	
201	16,11775	89,9141	88,6141	
20	41	0,3719	99,99502	98,69502
	46	0,84445	100,10452	98,80452
	51	1,09427	100,15395	98,85395
	56	1,29858	100,15823	98,85823
	61	1,48692	100,1414	98,8414
	66	1,6703	100,1072	98,8072
	71	1,85422	100,05742	98,75742
	76	2,04325	99,9894	98,6894
	81	2,23999	99,88962	98,58962
	86	2,4449	99,76648	98,46648
	91	2,65972	99,63523	98,33523
	96	2,88296	99,46267	98,16267
	101	3,11377	99,20961	97,90961
	106	3,35087	98,9162	97,6162
111	3,59241	98,58622	97,28622	
116	3,8369	98,15408	96,85408	
121	4,08328	97,61505	96,31505	

Скорость нагрева, (К/мин)	Температура, °С	Время, мин	Экспериментальные значения изменения массы, %	Расчетные значения изменения массы, %
20	126	4,32996	96,93937	95,63937
	131	4,57605	96,07878	94,77878
	136	4,82263	95,07928	93,77928
	141	5,06937	93,90521	92,60521
	146	5,31643	92,62554	91,32554
	151	5,56106	91,59833	90,29833
	156	5,80253	90,92377	89,62377
	161	6,04776	90,23601	88,93601
	166	6,29955	89,41667	88,11667
	171	6,55205	88,57552	87,27552
	176	6,80316	87,75245	86,45245
	181	7,053	87,12624	85,82624
	186	7,29993	86,78109	85,48109
	191	7,54553	86,59274	85,29274
	196	7,79439	86,36977	85,06977
201	8,04643	86,06378	84,76378	

В таблице 11 показаны экспериментальные значения изменения массы образца флюса в зависимости от температуры и скорости нагрева, полученные на синхронном термическом анализаторе STA 449 и рассчитанные значения с использованием кинетического уравнения (1).

Для проведения моделирования использовали программное обеспечение Netzsch Thermokinetics и результаты термического анализа из таблицы 11 (экспериментальные значения). В программе Netzsch Thermokinetics в качестве методики расчета используется нелинейная регрессия. В таблице 12 представлены рассчитанные коэффициенты с использованием Netzsch Thermokinetics.

Таблица 12. Рассчитанные коэффициенты полученных кинетических моделей дегидратации флюса.

№ Реакции	Энергия активации $E_a$ , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель $LgA$ , $c^{-1}$	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 12 и моделей ТГА-кривых на рисунке 11 проведен расчет с использованием кинетического уравнения [98]:

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

где  $A_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  – энергия активация реакции,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура в Кельвинах,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $X$  – концентрация флюса.

На примере первого шага первой реакции проведен расчет уравнения (1) и определено изменение массы флюса за 60 секунд нагрева. Для расчета каждого шага разложения использовались коэффициенты из таблицы 12.

$$\frac{d[X]}{dt} = \log(10^{9.42}) * 2.71828^{-\frac{78800}{8.314*302}} * 10,66$$

$$\frac{d[X]}{dt} = -0,0000683998 \text{ при } T = 302 \text{ К}$$

$$X = -0,0000683998 * 60 \text{ сек}$$

$$X = -0,0041 \text{ ед. д. ( - 0,41\%)}$$

Изменение массы флюса за первые 60 секунд нагрева составило -0,41%. Для дальнейших расчетов значений представленных в таблице 11 и

построения на рисунке 11 кривых 4,5,6 уравнение рассчитывалось каждые 60 секунд. В уравнении изменялась температура нагрева, и учитывалось изменение концентрации на предыдущем шаге.

При расчете уравнения (1) получены данные, представленные в таблице 11 (расчетные значения), с помощью которых смоделированы кривые дегидратации флюса на рисунке 11 (кривые 4,5,6) аппроксимированные моделью трёх последовательных химических реакций  $n$ -ого порядка. Полученные результаты представлены на рисунке 11. Коэффициенты для расчета кинетического уравнения представлены в таблице 12.

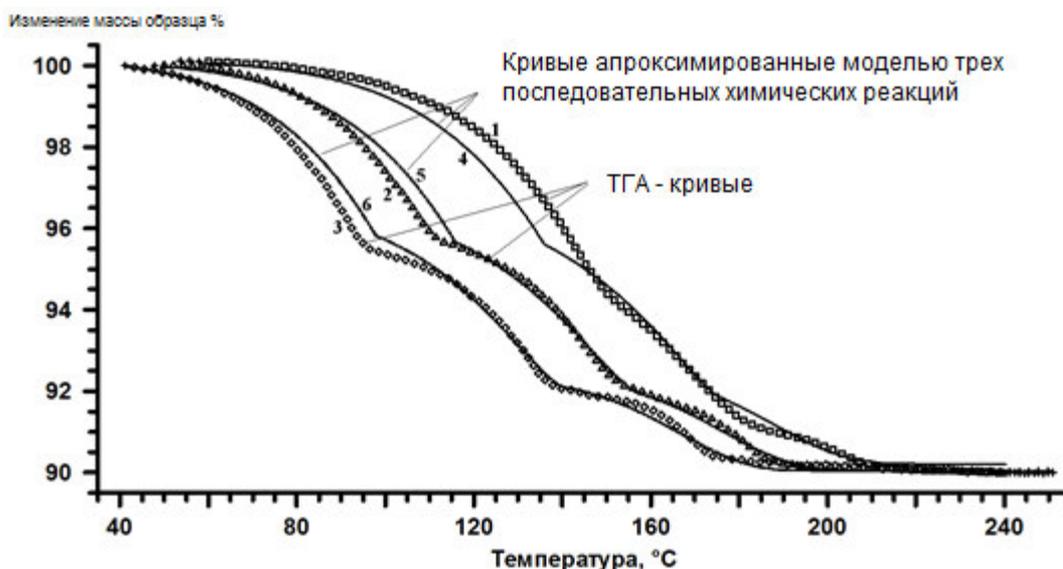


Рисунок 11. Результаты моделирования ТГА-кривых дегидратации универсального чешуированного флюса с использованием модели трех последовательных химических реакций  $n$ -ого порядка. Точки – экспериментальные данные (кривые 1,2,3), сплошные линии аппроксимированные моделью трех последовательных химических 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.

Стоит отметить, что сушка универсального чешуированного флюса производится на воздухе в открытом объеме, что позволяет не учитывать

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.

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 12а, а при выдержке согласно рассчитанному температурно-временному режиму – на рисунке 12б. Время сушки составило 100 минут. Описание рассчитанного режима представлено в таблице 13.

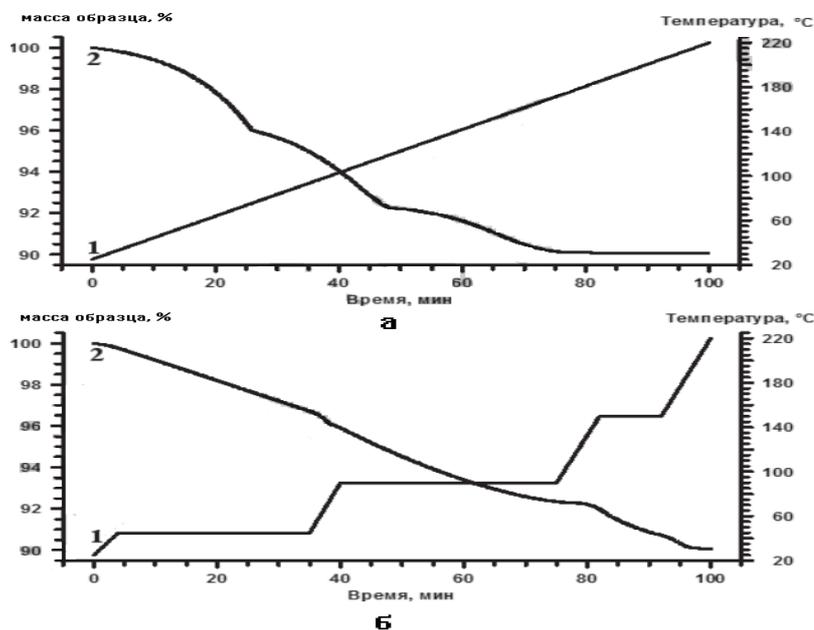


Рисунок 12. Изменение температуры (1) и массы (2) образца для режима сушки универсального чешуированного флюса с постоянной скоростью (а) и режима с выдержкой (б) для равномерной потери массы образца

Как видно из рисунка 12б, 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.

Таблица 13. Описание рассчитанного режима для сушки универсального чешуированного флюса Ф-2

Номер шага	Нагрев/выдержка	Tн, С	СН, °С/мин	ВН, мин	ВВ, мин	Tк, °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: Tн – начальная температура, СН – скорость нагревания, ВН – время нагрева, ВВ – время изотермической выдержки, Tк – конечная температура, СВ – суммарное время сушки

По результатам исследований [99] выбраны параметры для проведения сушки универсального чешуированного флюса Ф-2 с целью сохранения защитных и рафинирующих свойств при плавке и литье магниевых сплавов.

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

Таблица 14. Уровень свойств разрабатываемого универсального чешуированного флюса в сравнении с серийным флюсом ВИ-2

Характеристика	Марка флюса		Квоты превосходства флюса Ф-2 по отношению к флюсам-аналогам, %
	Ф-2	ВИ-2	
Плотность ( $\rho$ ), г/см <sup>3</sup>	2,15	2,3	7
Влажность, %	1,12	3,12	в 2,7 раза
Температура плавления, Тпл, °С	464	549	15
Количество хлоридов, %	75,0	95,0	21
Суммарная площадь флюсовых включений, мм <sup>2</sup>	Включений не обнаружено	19	-

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

### **3.2. Исследование и разработка состава холоднотвердеющей смеси с защитной добавкой для магниевых сплавов.**

#### ***3.2.1 Разработка состава холоднотвердеющей смеси с противопригарной добавкой***

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 противопопригарных 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-РЗЭ-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 ( $\text{NaBF}_4$ ), гексафторсиликат натрия ( $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ ), борная кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), карбамид ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), кальций фтористый ( $\text{CaF}_2$ ).

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 допускают к изготовлению форм и стержней в производстве.

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% (мас.), 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 15 представлены результаты механических свойств смесей в зависимости от времени выдержки смеси (от времени спустя 1 час, 2 часа и 24 часа соответственно) и процентного соотношения противопопригарных добавок.

Таблица 15. 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 <sub>4</sub>	2,0	0,21	0,1	-
	2,5	0,10	-	-
	3,0	-	-	-
Na <sub>2</sub> [SiF <sub>6</sub> ]	2,0	0,30	0,35	0,38
	2,5	0,31	0,39	0,30
	3,0	0,18	0,15	-
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2,0	0,19	0,15	0,20
	2,5	0,10	0,10	-
	3,0	-	-	-
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub>	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 16 и 17 соответственно.

Таблица 16. 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 <sub>4</sub>	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 <sub>2</sub> [SiF <sub>6</sub> ]	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 <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	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 <sub>4</sub> N <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub>	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 17. 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 <sub>4</sub>	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 <sub>2</sub> [SiF <sub>6</sub> ]	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 <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	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 <sub>4</sub> N <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub>	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  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  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-РЗЭ-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.

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

Защитная добавка	Поверхность отливок
NaBF <sub>4</sub>	
Na <sub>2</sub> [SiF <sub>6</sub> ]	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	

Защитная добавка	Поверхность отливок
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	
CaF <sub>2</sub>	

По результатам выплавки отливок с использованием различных защитных компонентов установлено, что поверхность отливок, извлеченных из форм с добавками NaBF<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, содержат незначительные поверхностные пригары. Отливки, содержащие Na<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] и CaF<sub>2</sub> 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 CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O. Поверхность отливки чистая, без пригаров и видимых поверхностных дефектов. Проведены испытания механических свойств образцов. Результаты представлены в таблице 19.

Таблица 19. Результаты механических свойств образцов

Марка сплава/режим ТО/система сплава	Защитная добавка	Механические свойства (минимальные значения)		
		$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
ВМЛ18/Т4/Mg-Al-Zn	NaBF <sub>4</sub>	240	100	5,5
	Na <sub>2</sub> [SiF <sub>6</sub> ]	215	95	4,2
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	230	100	6,1
	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	255	110	7,1
	CaF <sub>2</sub>	210	95	5,5
ВМЛ25/Т61/Mg-РЗЭ-Zr	NaBF <sub>4</sub>	270	215	2,8
	Na <sub>2</sub> [SiF <sub>6</sub> ]	240	190	1,8
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	260	210	2,8
	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	285	220	3,1
	CaF <sub>2</sub>	235	185	2,1

Механические свойства (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение) магниевых сплавов ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25 системы Mg-РЗЭ-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 CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>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 15, 16, 17, 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.

### ***3.2.2 Регенерация холоднотвердеющей 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 тетрафторборат калия, 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 ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ).

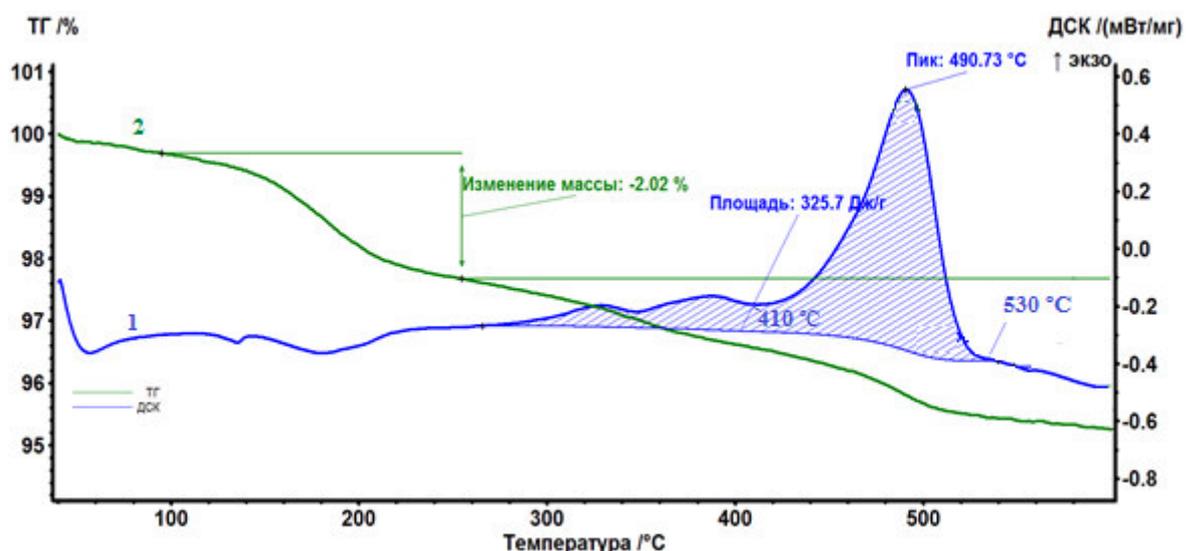


Рисунок 13. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (1) и термогравиметрического анализа (2) холодотвердеющей смеси, содержащей добавку карбамида ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ).<sup>4</sup>

По полученным данным анализа ДСК и ТГ было установлено, что в результате экзотермической реакции в интервале температур 410-530 °С наблюдается максимальное выделение тепла, что говорит о начале разложения состава холодотвердеющей смеси, содержащего добавку карбамид ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ). Окончание реакции по разложению смеси происходит при температуре 530 °С полным выгоранием защитного компонента.

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

<sup>4</sup> Дифференциальная сканирующая калориметрия выполнена к.х.н. Хасковым М.А. ГНЦ РФ ФГБНУ «ТИСНУМ»

На рисунке 14 представлены формы, изготовленные с использованием 80% регенерированной смеси.



Рисунок 14. Формы, изготовленные из холоднотвердеющей смеси с использованием регенерированной смеси.

С использованием возвратной смеси, после регенерации, проведена выплавка образцов и отливок магниевых сплавов ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25 системы Mg-PЗЭ-Zr с целью определения воздействия состава холоднотвердеющей смеси на механические свойства (временного сопротивления при 20 °С, предела текучести, относительного удлинения) и коррозионную стойкость магниевых сплавов ВМЛ18 и ВМЛ25. В таблице 20 представлены результаты коррозионной стойкости сплавов. Испытания проводились на 5 образцах каждого сплава.

Таблица 20. Результаты коррозионной стойкости сплавов ВМЛ18 и ВМЛ25

Марка сплава	Коррозионная стойкость в 3-х % растворе NaCl по выделению водорода, см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> , за 48 часов (максимальные значения)
ВМЛ18	2,49
ВМЛ25	9,48

По результатам испытаний магниевых сплавов на коррозионную стойкость в 3-х %-ом растворе NaCl по выделению водорода установлено,

что коррозионная стойкость соответствует данным в паспортах на сплавы ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr.

Проведены испытания механических свойств образцов из магниевых сплавов на соответствие нормативной документации и ГОСТ 2856. В таблице 21 представлены минимальные значения механических свойств образцов, изготовленных с использованием 80% регенерированной смеси. Испытания проводились на 16 образцах каждого сплава.

Таблица 21. Результаты механических свойств отдельно отлитых образцов из сплавов ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr

Марка сплава / режим ГО/ система сплава	Механические свойства (минимальные значения)		
	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
ВМЛ18 / Т4	255	110	7,3
ТУ 1-595-24-1505-2015	$\geq 245$	$\geq 95$	$\geq 6,0$
ВМЛ25 / Т61	285	220	3,0
ТУ 1-595-24-1598-2016	$\geq 270$	$\geq 215$	$\geq 2,0$

По результатам испытаний механических свойств литейных магниевых сплавов ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn и ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr установлено, что полученные результаты удовлетворяют требованиям Технических условий на сплавы.

На рисунке 15 представлены полученные отливки из магниевых сплавов ВМЛ18 и ВМЛ25.



а



б

Рисунок 15. Отливки «Корпус»: а) из сплава ВМЛ18; б) из сплава ВМЛ25

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 магниевое сплава МЛ5пч массой 5 гр. и засыпан холоднотвердеющей смесью с противопригарной добавкой и без добавки.

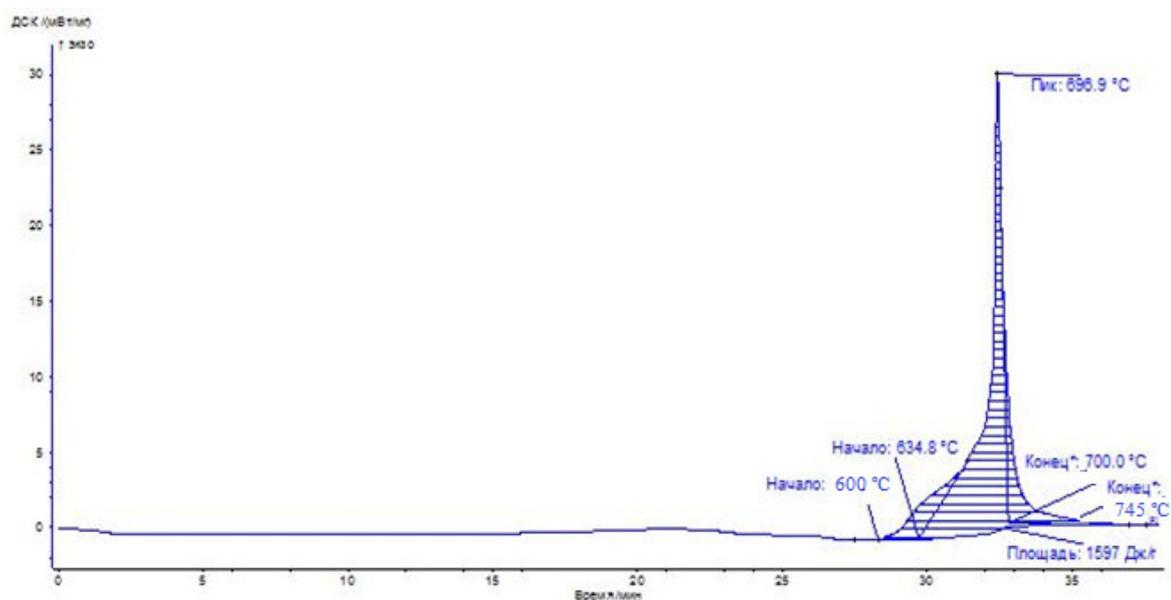


Рисунок 16. ДСК-кривая образца магниевое сплава МЛ5пч засыпанного холоднотвердеющей смесью с противопригарной добавкой и без.

По результатам анализа графика ДСК (рисунок 16) 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 магниевое 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.

Для исследования влияния состава ХТС с использованием регенерированной смеси на качество поверхности отливок определена шероховатость поверхности образцов, вырезанных из отливок магниевого сплава ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn. Шероховатость поверхности Rz измерялась в 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 противопопригарный компонент карбамид для магниевых сплавов, добавки которого не оказывают негативного влияния на физико-механические свойства ХТС, механические (временного сопротивления при 20 °С, 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.

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

#### ***3.3.1 Влияние защитной газовой атмосферы на механические свойства и коррозионную стойкость магниевых сплавов систем Mg-Al-Zn и Mg-PЗЭ-Zr, полученных в печах сопротивления.***

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 °С) сродство магния понижается от кислорода к азоту. Растворимость в магнии и его сплавах простых газов, находящихся в воздухе, кислорода ориентировочно  $5 \times 10^{-4}$  ат. % при 650 °С и  $5 \times 10^{-6}$  ат. %, при 20 °С, азота ориентировочно  $3 \times 10^{-3}$  ат. % при 650 °С –  $1 \times 10^{-5}$  ат. % при 20 °С невелика и практически не влияет

на их механические свойства. При нагревании на воздухе при температуре около 450 °С происходит разрушение защитной окисной пленки. Выше этой температуры пленка на магнии становится 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 °С 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.

В таблице 22 представлены результаты механических свойств и коррозионной стойкости в 3%-ном растворе NaCl серийных и новых литейных магниевых сплавов, выплавленных без использования флюса.

Таблица 22. Свойства литейных магниевых сплавов (отдельно отлитые образцы)

Сплав, режим ТО	Свойства полученные при выплавке в защитной газовой среде*			Свойства полученные при выплавке под флюсом ВИ-2 (минимальные значения)			Коррозионные свойства
	$\sigma_b$ ,	$\sigma_{0,2}$ ,	$\delta$ , %	$\sigma_b$ ,	$\sigma_{0,2}$ ,	$\delta$ , %	
	МПа			МПа			
МЛ15, Т4	240-250	90-100	10	235	90	5,0	8,0-12,0
МЛ15пч, Т4	240-260	90-112	10	235	90	5,0	4,0-5,0
МЛ12, Т1	250-260	135-140	5	230	130	5,0	8,0-9,0
МЛ10, Т6	235-260	140-145	3	230	140	4,0	10-14
МЛ19, Т6	230-235	140-150	4	220	120	3,0	7-10
ВМЛ18, Т4	255-270	110-115	10	245	100	8,5	1,3-2,5
ВМЛ20, Т61	300-320	200-220	4	300	200	4,5	2,2-4,2
ВМЛ25, Т61	270-280	210-220	3	270	200	4,0	7,5-9,5

\*Минимальное и максимальное значение свойств в экспериментальной выборке

В промышленных условиях малотоннажного производства отливок из магниевых сплавов в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ отработан процесс плавки и литья в защитной среде сплавов МЛ15 (МЛ15пч), ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn, МЛ10, ВМЛ25 системы Mg-PЗЭ-Zr. Исследовано влияние ресурсосберегающих прогрессивных технологических процессов рафинирования, модифицирования, газовой защиты при бесфлюсовой плавке на механические (временное сопротивление при 20 °С, предел текучести, относительное удлинение) и коррозионные свойства, обеспечивающие тактико-технические характеристики изделий в комплексе.

Проведенные исследования показали следующие преимущества бесфлюсовой плавки по сравнению с флюсовой: удельная прочность и механические свойства (временное сопротивление при 20 °С, предел текучести, относительное удлинение) магниевых сплавов повысились на 15%; коррозионная стойкость в 3%-ном растворе NaCl возросла в 2-3 раза; флюсовая коррозия отсутствует; чистота выплавленных сплавов выше по содержанию хлоридов, оксидов и водорода на 20-25 %.

Плавка магниевых сплавов с защитной газовой средой с оптимальными параметрами модифицирования и рафинирования является прогрессивной, малоотходной, экологически безопасной технологией в металлургии магния, позволяющая повысить качество литья, снизить расход жидкого сплава, уменьшить вредное экологическое воздействие при исключении влияния токсичных флюсов [100].

### ***3.3.2 Разработка технологических параметров выплавки магниевых сплавов в индукционных печах с использованием защитной газовой среды.***

Исследовано влияние различных составов защитных газовых сред при выплавке магниевых сплавов систем Mg-Al-Zn и Mg-PЗЭ-Zr: смеси газов – (SF<sub>6</sub> + Ar) и (SF<sub>6</sub> + CO<sub>2</sub>) на механические свойства ( $\sigma_b$ ,  $\sigma_{0,2}$ ,  $\delta$ , %) 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-PЗЭ- 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 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ). 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  $\text{SF}_6$  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-PЗЭ-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-PЗЭ-Zr. Проведена термическая обработка образцов: для сплава ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn по режиму T4 и для сплава

ВМЛ25 системы Mg-PЗЭ-Zr по режиму T61. Испытания по определению механических свойств проводились на 16 образцах для каждого состава защитной газовой смеси.

В таблицах 23, 24 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-PЗЭ-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 23. 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, см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> (максимальные значения)
	$\sigma_{в}$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	
SF <sub>6</sub> +Ar (1:10)	230	100	6,0	2,33
SF <sub>6</sub> +Ar (1:15)	235	100	6,3	2,22
SF <sub>6</sub> +Ar (1:20)	245	105	7,1	2,12
SF <sub>6</sub> +CO <sub>2</sub> (1:10)	240	100	5,9	2,30
SF <sub>6</sub> +CO <sub>2</sub> (1:15)	255	105	6,5	2,09
SF <sub>6</sub> +CO <sub>2</sub> (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 24. 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 <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> (максимальные значения)
	$\sigma_{в}$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	
SF <sub>6</sub> +Ar (1:10)	265	205	2,0	10,25
SF <sub>6</sub> +Ar (1:15)	265	210	2,4	10,16
SF <sub>6</sub> +Ar (1:20)	275	210	2,5	9,52
SF <sub>6</sub> +CO <sub>2</sub> (1:10)	265	210	2,3	9,98
SF <sub>6</sub> +CO <sub>2</sub> (1:15)	280	215	2,4	9,38
SF <sub>6</sub> +CO <sub>2</sub> (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 таблицах 23 и 24, выбрана защитная газовая смесь, состоящая из SF<sub>6</sub> и CO<sub>2</sub> 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.

В расплаве формируются две области рециркуляции вихревых токов. Перемешиванием можно управлять, изменяя частоту или силу тока индуктора. 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-P3Э-Zr (ВМЛ25). В процессе выплавки магниевых сплавов варьировалась только сила тока индуктора, состав защитной атмосферы не менялся, использовалась смесь (SF<sub>6</sub> и CO<sub>2</sub>) 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 25 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 25. 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)		
		$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
ВМЛ18/Т4	50	225	90	5,8
	100	255	105	6,9
	150	260	110	7,1
ТУ 1-595-24-1505-2015	-	$\geq 245$	$\geq 95$	$\geq 6,0$
ВМЛ25/Т61	50	245	140	0,5
	100	280	220	2,0
	150	285	225	2,2
ТУ 1-595-24-1598-20176	-	$\geq 270$	$\geq 215$	$\geq 2,0$

Схема вырезки образцов из слитка литейного магниевых сплавов ВМЛ18 системы Mg-Al-Zn для определения химического состава сплава в

различных областях для оценки равномерности распределения таких легирующих элементов, как легкоплавкие цинк, кадмий и редкоземельные элементы (неодим, иттрий, диспрозий) и цирконий представлена на рисунке 17.

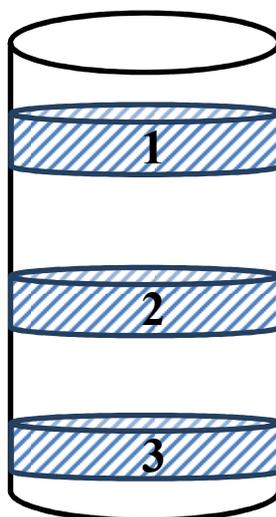


Рисунок 17. Схема вырезки образцов для отбора проб

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 26), 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 26. 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 27.

Таблица 27. 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 исследования химического состава при выплавке с использованием различной силы тока индуктора были установлены параметры (100-150 А), обеспечивающие однородный химический состав, соответствующий сплаву ВМЛ25, а также равномерное распределение элементов в верхней, средней и нижней части слитка, что говорит о снижении неоднородности по химическому составу легирующих элементов в сплаве.

Проведены исследования структуры<sup>5</sup> состава сплава ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr, выплавленного по режиму 50 А, не обеспечивающему однородность отливки по химическому составу.

Получены изображения микроструктуры образцов в режиме отраженных электронов (рисунок 18, 19). Контраст изображения структуры в отраженных электронах определяется средним атомным номером фазы: чем выше атомный номер, тем светлее данный участок. Места проведения электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) отмечены на рисунках

<sup>5</sup> Исследования микроструктуры выполнены Филоновой Е.В. (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

цифрами, которые соответствуют нумерации мест анализа в таблице 28.

В литом состоянии материал имеет поликристаллическую структуру. Наблюдается локальная химическая неоднородность: состав материала в центре зерен отличается от области у границ зерен. Твердый раствор в центре зерна (по сравнению с периферийной зоной) обогащен цирконием, а содержание остальных легирующих элементов (цинк, неодим, диспрозий) выше у границ зерен. Границы зерен 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 твердого раствора происходит не полностью – сохраняется обогащение зернограничной зоны легирующими элементами по сравнению с объемом зерна. Эвтектики на границах зерен растворяются. Интерметаллидная фаза (т. 3) сохраняется. При этом ее состав практически не изменяется. Состав фазы на основе циркония в объеме зерна изменяется – в ней увеличивается количество цинка и циркония; в твердом растворе в объеме зерна цирконий обнаружен не был. В объеме зерна вокруг включений фазы на основе циркония образуются зоны из твердого 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 28. Локальный состав образцов из сплава ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr с выявленной неоднородностью по химическому составу.

Место анализа	Содержание элементов, % масс.						Σ, % 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 (межзёрная 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 T61							
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 (межзёрная 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

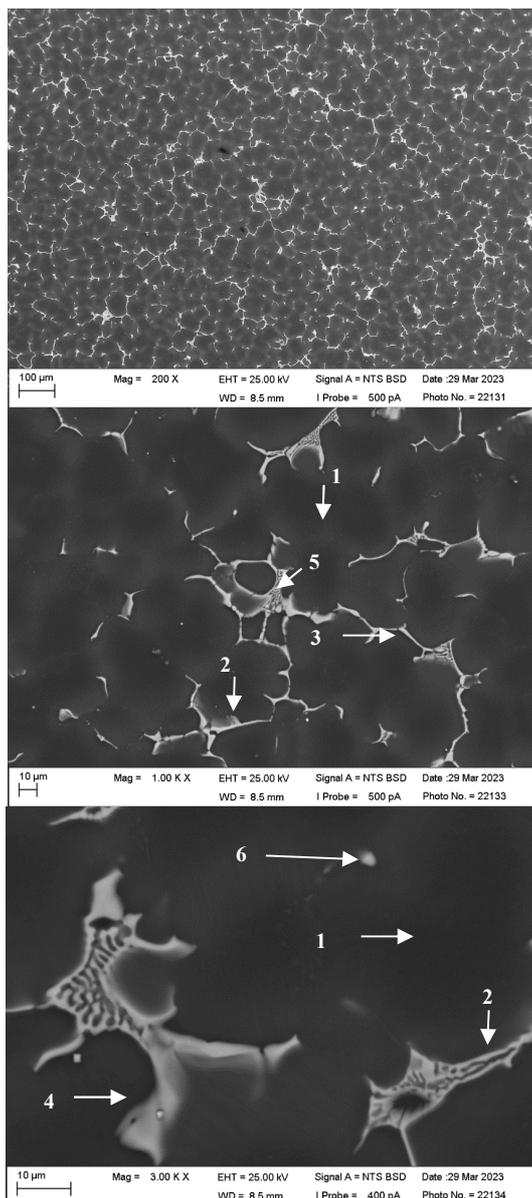


Рисунок 18. Микроструктура и места ЭЗМА образца из сплава ВМЛ25 системы Mg-P3Э-Zr в литом состоянии

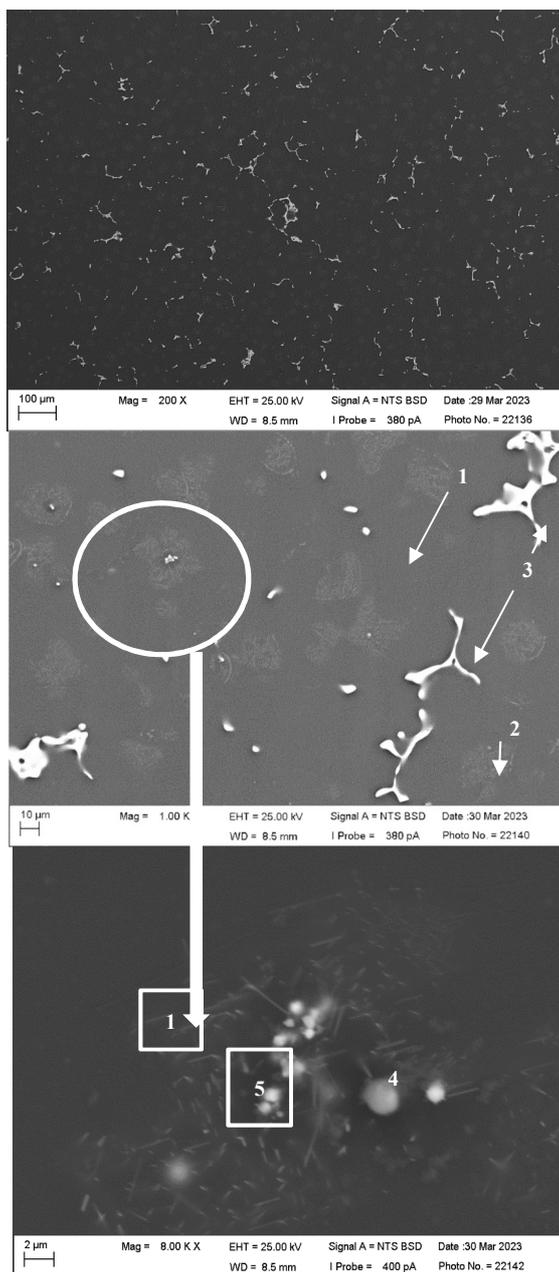


Рисунок 19. Микроструктура и места ЭЗМА образца из сплава ВМЛ25 системы Mg-РЗЭ-Zr после термической обработки

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-РЗЭ-Zr равномерное распределение редкоземельных элементов и циркония и стабильные механические свойства.

### 3.4 Опробование разработанных параметров плавки с использованием защитной газовой среды 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 системы Mg-PЗЭ-Zr 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 обуславливает 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 пленок, образующихся на расплаве при взаимодействии магния с защитной газовой средой. Одним из таких газов является элегаз (гексафторид серы, SF<sub>6</sub>) – 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<sub>6</sub> и CO<sub>2</sub> в соотношении 1:15.

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

С целью освоения процесса плавки магниевого сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr 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 системы Mg-P3Э-Zr.

В промышленных условиях проведено опробование состава защитной газовой среды и параметров плавки. Плавку магниевого сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr проводили с использованием сплава МЦР1НЗ. 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 °С 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 °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.

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 неэффективно из-за повышенной вязкости расплава. При высокой температуре более 760-770 °С процесс сопровождается сильным окислением и угаром, вследствие нарушения защитной пленки 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 100x100 мм, 200x200 мм.

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

Исследования микроструктуры образцов из сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr проведены на растровом электронном микроскопе, оснащенный энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА). Изображения микроструктуры образцов получены в режиме обратно-отраженных 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.

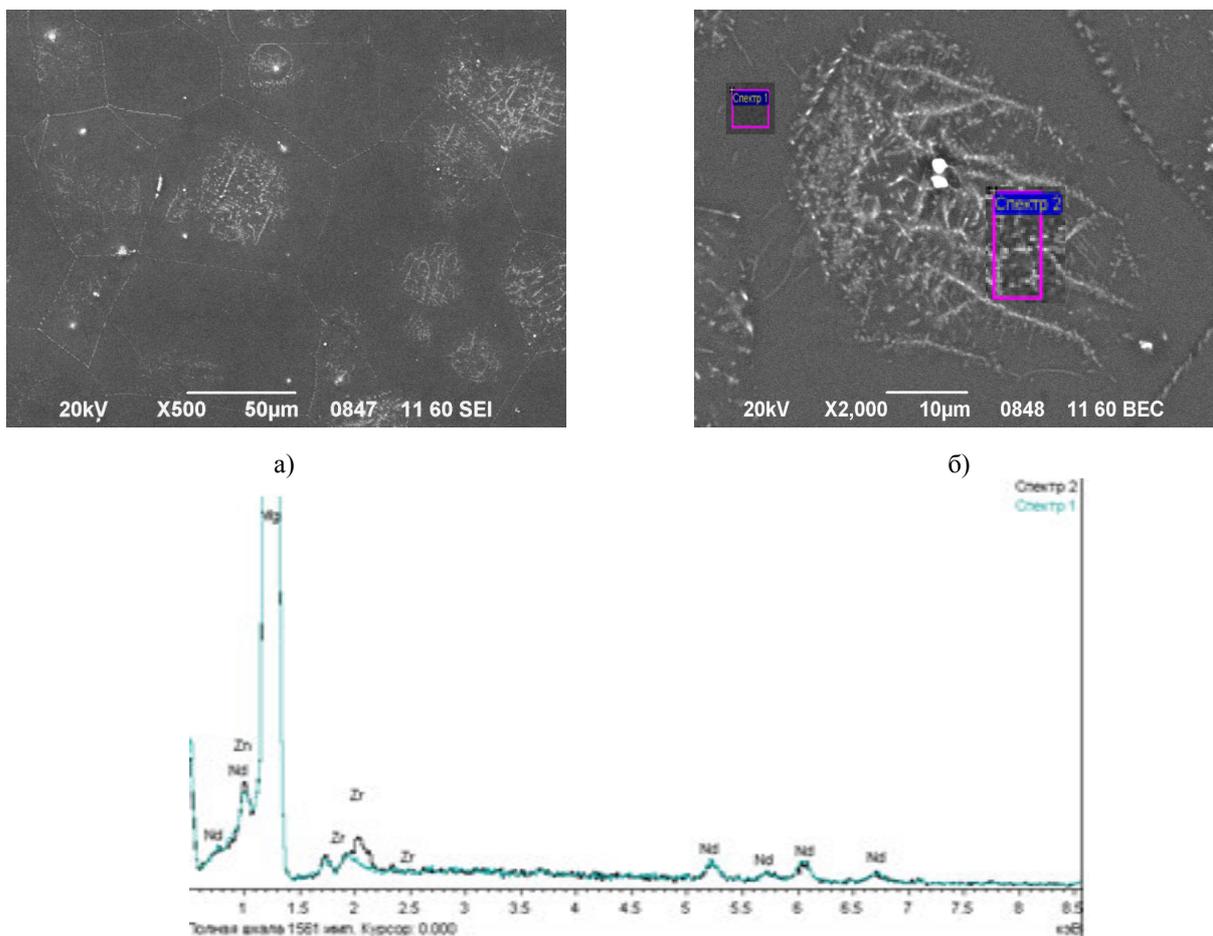


Рисунок 20. Микроструктура сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr (Т6) при увеличении: а) x500; б) x2000 в) дифрактограмма

Микроструктура исследованных образцов аналогична типичной микроструктуре сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr в термообработанном состоянии по режиму Т6 в соответствии с ОСТ 1 90360.

Микроструктура образца на рисунке 20 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) системы Mg-P3Э-Zr в

3%-ном раствор NaCl. Длительность испытаний 48 часов. Определена коррозионная стойкость по потере массы и по количеству выделившегося водорода. Среднее значение скорости коррозии по количеству выделившегося водорода составило  $5,27\text{см}^3/\text{см}^2$ , что находится на уровне сплава МЛ15пч (Т4) системы Mg-Al-Zn.

Проведены механические испытания по ГОСТ 1497. Механические свойства образцов из сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr (Т6) представлены в таблице 29; механические свойства образцов из сплава МЛ10 (Т6), вырезанные из отливки «Корпус», представлены в таблице 30.

Таблица 29. Механические свойства отдельно отлитых образцов из сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr (Т6)

№ образца	№ плавки	Временное сопротивление, $\sigma_b$ , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа	Относительное удлинение $\delta$ , %
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

Полученные средние значения механических свойств образцов из сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr (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.

Средние значения механических свойств образцов, вырезанных из отливки «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.

По результатам исследования механических свойств и коррозионной стойкости сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr (Т6) отработанные технологические параметры при обработке 50 кг расплава, расходы газов и

продолжительность их воздействия на расплав включены в Технологическую рекомендацию.

Таблица 30. Механические свойства образцов, вырезанных из отливки «Корпус» сплава МЛ10 системы Mg-PЗЭ-Zr (Т6).

№ п/п	№ плавки	Временное сопротивление, $\sigma_b$ , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$	Относительное удлинение $\delta$ , %
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 системы Mg-PЗЭ-Zr;

Проведена отработка технологии выплавки жаропрочного литейного магниевого сплава марки МЛ10 системы Mg-PЗЭ-Zr в защитной атмосфере. Определены количественные концентрации и расход углекислого газа (CO<sub>2</sub>) и элегаза (SF<sub>6</sub>).

По результатам исследования установлено, что:

- микроструктура исследованных образцов аналогична типичной микроструктуре сплава МЛ10 системы Mg-PЗЭ-Zr в термообработанном

состоянии по режиму Т6 в соответствии с ОСТ 1 90360;

- средние значения механических свойства образцов из сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr (Т6):  $\sigma_{в,} = 250$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 145$  МПа,  $\delta = 9,5\%$ , превосходят требования ГОСТ 2856 для сплава МЛ10 (Т6):  $\sigma_{в,} = 230$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 140,0$  МПа,  $\delta = 3,0\%$ ;

- среднее значение механические свойства образцов, вырезанных из отливки «Корпус» сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr (Т6):  $\sigma_{в,} = 190$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 145$  МПа,  $\delta = 2,5\%$ , что соответствует требованиям ОСТ 1 90248.

- коррозионная стойкость в 3 %-ном растворе NaCl по количеству выделившегося водорода –  $5,27 \text{ см}^3/\text{см}^2$ , что превосходит в 1,5 раза коррозионную стойкость сплава МЛ10 системы Mg-P3Э-Zr (Т6) –  $8-12 \text{ см}^3/\text{см}^2$ .

#### 4. 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 °С временного сопротивления, предела текучести, относительного удлинения и улучшение экологии производственной среды.

2. Установлено соотношение (% , мас.) хлористых ( $\text{MgCl}_2$ , KCl, NaCl) и фтористой ( $\text{CaF}_2$ ) 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 противопригарной 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 °С 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<sub>6</sub> и CO<sub>2</sub> при бесфлюсовой плавке в индукционной печи равное 1:15, обеспечивающее сокращение расхода шестифтористой серы (SF<sub>6</sub>) 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-PЗЭ-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 (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>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-PЗЭ-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 №1 от 15.12.2020 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%.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. 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>. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-1-1.
2. Эйдензон М.А. Металлургия магния и других легких металлов // Металлургия. 1964. С. 13-32.
3. 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.
4. 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> DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-1-1.
5. 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. С.28-35.
6. Горшков И.Е. Литье слитков цветных металлов и сплавов // М.: Металлургиздат. 1952. С.48-54.
7. Чернега, Д.Ф., Бялик О.М., Иванчук Д.Ф., Ремезова Г.А. Газы в цветных металлах и сплавах // Металлургия, 1982. С. 176-180.
8. Уридия З.П., Мухина И.Ю., Фролов А.В., Леонов А.А. Исследование микроструктуры магниевое-циркониевой лигатуры и жаропрочного литейного магниевоего сплава МЛ10 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №10. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-6-6.
9. Жевтунов П.П. Литейные сплавы. М.: Гос. Научно-техническое изд-во машиностроительной литературы. 1957. С. 52-64.

10. Корольков А.М. Литейные свойства металлов и сплавов. – М.: Наука, 1967.С. 101-104.
11. Мухина И.Ю. Основы технологии плавки магниевых сплавов в защитных средах // Литейное производство. 2021. №1 С. 2-8.
12. Альтман М.Б., Лебедев А.А., Чухров М.В. Плавка и литье легких сплавов. М.: Metallurgia. 1969. С. 175, 680.
13. Воздвиженский В.М. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении. М.: Машиностроение. 1984 С. 32-36.
14. Рейнор Г.В. Metallovedenie magniya i ego splavy. Metallurgia. 1964. С. 486-489.
15. И.И. Гуреева, М.В. Чухрова Магниеые сплавы. Ч. 2. Справочник. Технология производства и свойства отливок и деформированных полуфабрикатов. М. Metallurgia. 1978. С. 296.
16. А.А. Бочвар. Metallovedenie. М.: Metallurgizdat, 1956. С. 176-181.
17. Корчагина В.А. Ради качества магниевых отливок // Инженерная газета. 2006. №33 С.5.
18. Czerwinski P. Magnesium Alloys. Design, Processing and Properties. Published: January 14.01. 2011 DOI: 10.5772/560 ISBN: 978-953-307-520-4 eBook (PDF) ISBN: 978-953-51-4527-1 Copyright year: 2011. P.101-119.
19. Erickson Sterhen C, Magnesium: aproven material for light automotive die castings «SAE Prepr». 1977. № 770323. P. 12.
20. Girton Wilivliam Z., Jackson Gilbert C, Ericson Stephen C, Eluxlees melting automatic metering cuts Mg die casters costs boosts productivity. «Precis Metal». 1978. 36. № 2. P. 27-28.
21. Лебедев А.А., Мухина И.Ю., Сарычихин Н.А. Бесфлюсовая плавка магниевых сплавов в открытых печах // Литейное производство. 1976. № 11. С. 16.
22. Мальцев М.В. Модифицирование структуры цветных металлов и сплавов. М.: Metallurgia. 1964. С. 214.

23. Калинин А.Т. «Исследование и разработка высокоэффективных технологических процессов изготовления отливок из магниевых сплавов» // Диссер. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. 2003. Комсомольск – на – Амуре. <https://new-disser.ru>.
24. Шаров М.В., Бобрышев Б.Л., Кузьмичев Л.В., Александрова Ю.П. Исследование защитных газовых сред при плавке некоторых магниевых сплавов /. В сб. Повышение качества и надежности литых изделий. 1976. С. 51-57.
25. Пат. №2618040 Российская Федерации, МПК: С22С 1/06. Защитная газовая смесь для обработки магниевых сплавов // Каблов Е.Н., Антипов В.В. Мухина И.Ю. и др.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ» 2015143325 заявл. 13.10.2015; опубл. 02.05.2017.
26. Дружинин Б.Н., Мухина И.Ю. Технология и оборудование для плавки магниевых сплавов в защитных газовых средах. Приложение к журналу Авиационная промышленность. 1989. № 1. С. 9-13.
27. Ливанов В.А., Кузнецов К.И., Горохов В.И. Газы в легких сплавах // Металлургия. 1970. С.45-64.
28. 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. Комсомольск – на – Амуре. <https://new-disser.ru>.
29. 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.
30. Бондарев, Б.И., Иванов В.С., Пономаренко А.М. Плавка магниевых сплавов с применением защитной атмосферы и особенности технологии производства новых магниевых сплавов // в книге Магниевые сплавы. М. Наука. 1978. С. 125 – 130.
31. Шаров, М.В. Александрова Ю.П. Газовые защитные среды для плавки магниевых сплавов // в книге: Магниевые сплавы. М.: Наука, 1978.

С. 152-158.

32. В.И. Ладьянов, В.И. Архаров, И.А. Новохатский и др. // Физика металлов и металловедение, 1972. Т. 34. № 5. С. 1060-1065.
33. Попков Д.В., Кошелев О.В., Моисеев В.С. Организация производства отливок из легких сплавов на основе магния для авиационной и ракетно-космической техники // сборник всероссийской научно-технической конференции – М.: АО «ММЗ «Авангард». 2019. С. 16-19.
34. 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>.
35. Гуляев Б.Б. Теоретические основы литейного производства // Л.: Машиностроение, Ленингр. Отделение. 1976. 214 с.
36. Pekguleryuz. M.O. Fundamentals of magnesium alloy metallurgy [Electronic resours] – (ru.b-ok.org>book/2064932/c5ebc5). 2013.P. 20-21.
37. 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 P. 421-430.
38. Спасский А.Г., Клячина Н.С. Очистка металлов от неметаллических включений. // Литейное производство. 1959. – № 4. С.30-31.
39. Darken R.W. Physikal chemistry of metals // McGraw-Hill Education. 1953. P. 248-261
40. Мухина И.Ю. Получение фасонного литья из магниевых сплавов при плавке без флюса в открытых печах // в книге Магниевые сплавы. М: Наука. 1978. С. 64-67.
41. Мухина И.Ю., Сарычихин Н.А., Репин В.Н. Основы бесфлюсовой плавки магниевых сплавов. В сб. «Высокопрочные цветные сплавы и производство отливок из них». ДНТП. 1978. С. 98.
42. Мухина И.Ю. Леонов А.А. Флюсы в металлургии магниевых сплавов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. №8. С. 19-25.

43. Колобнев И.Ф., Крымов В.В., Мельников А.В. Справочник литейщика. Цветное литье из легких сплавов. // Машиностроение, 1974. С. 18-32.
44. Пат. №2154689 С22В 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. Оpubл.20.08.2000. Бюл. № 23.
45. Колтыгин А.В. Особенности плавки магниевых сплавов, содержащих кальций // Литейщик России. 2013. №11. С. 20-22.
46. Савченков С.А. Бажин В.Ю. Токсичность флюсов, используемых при производстве лигатур на основе магния, содержащих редкоземельные металлы // IV Международная научно-практическая конференция «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке». Тезисы докладов. Санкт-Петербург, СПГУ. 2018. С.165-167.
47. Kipouros G.J., Sadoway D.R. Removal of Ca from Magnesium melt by Flux Refining // Materials Transactions 2016 V. 57. P. 1156-1164. [https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(01\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(01)00004-9).
48. Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М. Литейное производство цветных и редких металлов. М.: Metallurgy, 1982. 352 с.
49. Kurski. J. Wiadmosci Hutnicze // Institute of Metals. 1954. №8-8. P. 445-449.
50. Беляев А.И. Metallurgy легких сплавов // М.: Metallurgizdat. 1949. С. 443-449.
51. 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. Сарычихин. №2430549/22-02. Заяв. 16.12.76. Оpubл. 25.06.78. Бюл. № 23.
52. Бондарев Б.И., Иванов В.С., Пономаренко А.М. и др. Плавка магниевых сплавов с применением защитной атмосферы и особенности технологии производства новых магниевых сплавов // В кн.: Магниевые сплавы. М.: Наука. 1978. С. 91-104.
53. Мухина И.Ю., Широков Ю.Г., Лебедев А.А. Особенности плавки

- магниевого сплава в защитной атмосфере, содержащей элегаз // Авиационная промышленность, 1984. № 4. С. 38-45.
54. Чурсин В.М., Бидуля П.Н. Технология цветного литья. М., Металлургия. 1966. С.155-156.
55. Чухров М.В. Модифицирование магниевых сплавов. – М.: Металлургия, 1972. С. 176-178.
56. А.П. Трухов, А.И. Маляров Литейные сплавы и плавка. Учебник, Москва 2004. С. 39-48
57. Уридия З.П., Мухина И.Ю., Фролов А.В., Леонов А.А. Исследование микроструктуры магниевое-циркониевой лигатуры и жаропрочного литейного магниевое сплава МЛ10 // ТРУДЫ ВИАМ. 2015. №10. С.32-40
58. 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. С. 22-28.
59. Заббаров Р. Материалы и технологические процессы изготовления заготовок и отливок аэрокосмического назначения // Учеб. Пособие. Самара. Изд-во СГАУ. 2008. С. 66-70.
60. Шаломеев В.А., Лысенко Н.А., Лукинов В.В., Быков И.Д., Цивирко Э.И. Рафинирование магниевое сплава МЛ-5 для ответственного авиационного литья // Конструкционные материалы. 2006. №1. С. 139-142.
61. Янушевский А.С. Коршунов В.В. Производство магниевых отливок в металлические формы // Омский научный вестник. 2017. №1. С. 45- 48.
62. Шаломеев В.А. Модифицирование магниевое сплава Мл-5 при фильтрации через углерод – содержащие материалы // Конструкционные материалы. 2008. №2. С. 198- 201.
63. Галант Г.А, Гурный А.В. Механическая и термическая регенерация связанных масс // Guss-Ex. 2003 №1. Р. 6-9.

64. Жуковский С.С. Холоднотвердеющие связующие и смеси для литейных стержней и форм: сплавочник. – М.: Машиностроение. 2010. С. 135-166.
65. 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.
66. Илларионов И.Е. Формовочные материалы и смеси // Изд-во при Чувашском университете. 1995 С. 44-47
67. Дуюнова В.А., Волкова Е.Ф., Уридия З.П., Трапезников А.В. Динамика развития магниевых и литейных алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. 225-241.
68. Бобрышев Б.Л., Моисеев В.С., Александрова Ю.П. Совершенствование комплексной обработки магниевых сплавов при плавке // Технологии легких сплавов. 2021. №3. С. 35-44.
69. Avedesian M.M., Baker H. ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium alloys. USA ASM International, 1999. P.314.
70. Глушенко И.П., Захаренко Е.П., Лисовский И.И. Автоматизация заливки магниевых сплавов при литье под давлением // Литейное производство. 1971. №11. С.16-18.
71. Полищук В.П., Цин М.Р., Дубоделов В.И. Индукционная канальная печь с электромагнитной разливкой металла // Литейное производство 1970. №11. С. 13-14.
72. 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>.
73. Hombergsmeier E. Magnesium for aerospace applications //Proceedings of Manchester School of Materials, 2010, Paper 7, P. 13
74. Лясс А.М. Быстротвердеющие формовочные смеси. М.: Машиностроение, 1965. С. 330.
75. Жуковский С.С. Прочность литейной формы. М.: Машиностроение. 1989. С. 285-287.

76. Тепляков С.Д. Проблема регенерации отработанных смесей по процессам Альфа-сет и Бета-сет // Литейщик России. 2005.№2.С. 40-42.
77. Johnson C.K. Phenols in Foundry Waste Sand // Modern Casting. 1981. Vol. 71. №1. P. 48-49.
78. 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>.
79. Javaid A., Czerwinski F. Progress in twin roll casting of magnesium alloys: A review // Journal of Magnesium and Alloys, Canada. №9. 2021. P. 362-391.
80. Мельников А.П., Садоха М.А. Особенности изготовления и классификация отливок по технологической сложности производства // Литье и Металлургия. 2007. № 1 (41) С. 88-92.
81. ГОСТ 15139-69 Пластмассы. Метод определения плотности.
82. ГОСТ 2856-79 Сплавы магниевые литейные.
83. ГОСТ 3640-94 Цинк. Технические условия.
84. ТУ 1714-002-00545484-99 Лигатура магний цирконий Л2.
85. ГОСТ 2856-79 Сплавы магниевые литейные.
86. ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение.
87. ГОСТ 9.913-90 Единая система защиты от коррозии и старения. Алюминий, магний и их сплавы.
88. 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>
89. 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>.
90. 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. P.215-230.

91. Nefedov N.I., Guseva M.A., Khaskov M.A., Ignat'eva L.N., Buznik V.M. Peculiarities of temperature behavior of low-molecular fluorooligomers // *Polymer Science, Series A*. 2017. V. 59. P 496-505. [https://doi.org / 10.1134/ S0965545X17040034](https://doi.org/10.1134/S0965545X17040034).
92. Behl W.K., Gaur H.C. Differential thermal analysis of magnesium chloride hydrates // *Proceedings of National Institute of Science*, 1961, V.27. P.215-230.
93. 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.
94. Sina K.-N. Oxides in the Dehydration of Magnesium Chloride Hexahydrate. Dissertation. 2005. McGill University: Montreal, Quebec. P.162.
95. Huang Q., Lu G., Wang J., Yu J. Thermal decomposition mechanisms of  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  and  $MgCl_2 \cdot H_2O$  // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011. V.91. P.159–164. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.005>.
96. 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>.
97. Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sorokin O. Yu., Zelenina I.V. Synthesis of carbon matrix with tunable carbide formation ability for reactive infiltration techniques // *Ceramics International*. 2020. V. 46 (13). P 21632-21637. [https://doi.org / 10.1016/ j. ceramint. 2020](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020).
98. Senberber F.T., Derun E.M. Thermal Kinetics and Thermodynamics of the Dehydration Reaction of Inyoite ( $Ca_2B_6O_6(OH)_{10} \cdot 8H_2O$ ) // *Glass Physics and Chemistry*. 2020. V. 46. №1. P. 64-71. <https://doi.org/10.1134/S1087659620010162>.

99. 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).
100. Мухина И.Ю., Трофимов Н.В., Леонов А.А. // Развитие ресурсосберегающих технологических процессов в металлургии магния // Металлы. 2021. №6 С. 16-25.



## Приложение 2

Исполнитель

Начальник НИО НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ



В.А. Дуюнова

2022 г.

Заказчик

Главный инженер  
Филиала АО «ОДК»  
«ОМО им. П.И. Баранова»



В.Г. Барычев

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):  
 $\sigma_b = 252$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 147,0$  МПа,  $\delta = 9,5\%$ , превосходят требования ГОСТ 2856 для сплава МЛ10 (Т6):  $\sigma_b = 230$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 140,0$  МПа,  $\delta = 3,0\%$ .

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

Коррозионная стойкость в 3% растворе хлористого натрия по потере массы составляет  $29,66$  г/м<sup>2</sup> сут, а по количеству выделившегося водорода –  $5,27$  см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>, данные испытания проводились факультативно, значения коррозионностойкости 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:

Начальник лаб. №624

А.А. Леонов

Ведущий научный сотрудник

З.П. Уридия

Ответственный исполнитель

Н.В. Трофимов

От Заказчика:

Главный металлург

С.А. Садовников

Начальник ТБ литья

Л.В. Южанина

Инженер-технолог 2 категории

А.С. Ханина