

ПЛИСЕЦКАЯ ИНГА ВИКТОРОВНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК КАЛЬЦИЯ НА СТРУКТУРУ И  
СВОЙСТВА ЛИТЕЙНЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg-Al-Zn-Mn С  
ЦЕЛЮ ПОВЫШЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОЗГОРАНИЯ

Специальность 05.16.04. – «Литейное производство»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва 2014

Работа выполнена на кафедре технологии литейных процессов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

**Научный руководитель**

кандидат технических наук, доцент,  
каф. ТЛП, НИТУ «МИСиС»

**Колтыгин Андрей Вадимович**

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, профессор,  
зав. каф. Литейных процессов и конструкционных  
материалов, Владимирский государственный  
университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых

**Кечин Владимир Андреевич**

Кандидат технических наук,  
зам. главного металлурга,  
ОАО «АК Рубин»

**Гусева Вера Валерьевна**

**Ведущая организация:**

**ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный  
авиационный технический университет»**

Защита состоится «26» июня 2014 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д.212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.6, ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) просьба направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Ученый совет. Копии отзывов можно присылать по факсу: (495)951-17-25, а также на email: [inga.plisetskaya@gmail.com](mailto:inga.plisetskaya@gmail.com)

Автореферат разослан «\_\_» мая 2014 года

Ученый секретарь диссертационного  
совета Д.212.132.02 кандидат технических  
наук, доцент

Колтыгин А.В.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы.**

В настоящее время отмечается неуклонный рост требований к качеству литых изделий, которое во многом определяется свойствами сплава, из которого они изготавливаются. В последние годы возросло производство и потребление магниевых сплавов, особенно в автомобильной промышленности зарубежных стран. Однако применение магниевых сплавов в авто- и приборостроении сдерживалось высокой стоимостью магния и легирующих компонентов. Магниевого сплавы рассматривали в основном как материалы для летательных аппаратов и других конструкций, в которых снижение массы имеет важнейшее значение. В этих случаях высокую стоимость сплавов считали оправданной даже тогда, когда в их состав для повышения прочности вводили дефицитные элементы – церий, неодим, иттрий, торий, цирконий и серебро. Для широкого использования в других областях стоимость магниевых сплавов должна быть более низкой, чтобы оправдать их выбор. Поэтому применение дорогих легирующих элементов нецелесообразно. Технология производства магниевых сплавов для новых областей применения также должна обеспечивать достаточно низкую стоимость готовых изделий.

Одним из направлений, по которому совершенствуются магниевые сплавы, является повышение температуры возгорания на воздухе. Одной из главных причин возникновения брака в магниевых сплавах является высокая склонность магния к окислению и возгоранию, связана она, прежде всего, с недостаточными защитными свойствами оксидной пленки, образующейся на поверхности расплава в процессе плавки и заливки металла. Недостаточная защищенность магния от контакта с кислородом воздуха создает значительные проблемы и при эксплуатации изделий, повышая их пожароопасность. Использование разных добавок, улучшающих защитные свойства оксидной пленки, во многом позволяет решить проблему возгораемости магниевых сплавов или, по крайней мере, увеличить температуру их возгорания. Кальций является одним из элементов, который может повысить сопротивляемость магниевых сплавов к окислению, а также участвовать в измельчении структурных составляющих литого металла.

В нашей стране магниевые сплавы с добавками кальция ещё не получили распространения из-за недостаточности данных об его влиянии на структуру и свойства сплавов. Плавка магниевых сплавов, содержащих кальций, традиционными способами ведет к его потерям, особенно при длительной выдержке расплава при высоких температурах. Таким образом, существует необходимость в разработке технологии плавки и литья магниевых сплавов, содержащих кальций.

### **Цель работы.**

Повышение температуры возгорания литейных магниевых сплавов системы Mg-Al-Zn-Mn с помощью добавок кальция до 1%, исследование его влияния на структуру и свойства сплава и разработка рекомендаций по плавке и заливке кальцийсодержащих магниевых сплавов. Для достижения поставленной цели в диссертации решались следующие основные задачи:

1. Определение возможности повышения температуры возгорания сплавов типа МЛ5 (системы Mg-Al-Zn-Mn) путем введения малых, до 1 %, добавок кальция<sup>1</sup>.
2. Исследование влияния малых добавок кальция на структуру, технологические и эксплуатационные свойства сплава МЛ5.
3. Исследование особенностей термической обработки сплавов типа МЛ5, содержащих кальций.
4. Разработка рекомендаций по технологии плавки и заливки литейных сплавов системы Mg-Al-Zn-Mn, содержащих кальций.

### **Научная новизна.**

1. Установлена зависимость температуры возгорания от содержания кальция в сплаве типа МЛ5.
2. Описан ход кристаллизации сплава МЛ5, содержащего добавки кальция, и его фазовый состав. Выявлено, что как при равновесной, так и при неравновесной кристаллизации кальций понижают температуру солидуса сплавов типа МЛ5.
3. Показано, что малые добавки (0,1-0,4) % Са измельчают структурные составляющие сплава в литом и отожженном состояниях, дальнейшее увеличение количества Са не ведет к значительному измельчению структуры. Установлена зависимость размера зерна сплава типа МЛ5 от содержания в нем кальция до 1%.
4. Установлено положительное влияние добавок кальция до 0,5 % на коррозионную стойкость сплава типа МЛ5 и предложено объяснение этого явления, заключающееся в образовании плотной защитной поверхностной пленки и измельчении структуры сплава.

### **Практическая значимость.**

1. Разработан магниевый сплав системы Mg-Al-Zn-Mn-Ca стойкий к возгоранию на воздухе при повышенных температурах (более 590 °С) за счет более плотной поверхностной пленки.
2. Разработаны рекомендации по плавке (флюсовой и бесфлюсовой), литью и последующей термообработке сплавов типа МЛ5, содержащих до 1% кальция.

---

<sup>1</sup> Здесь и далее, если не указано иное, содержание элементов приведено в массовых %. Слова «массовый» опущены.

3. Выявлено положительное влияние добавок кальция на коррозионную стойкость отливок из сплавов типа МЛ5.

4. Выявлено негативное влияние кальция на механические свойства отливок из сплавов типа МЛ5 и предложены пути его минимизации.

### **Апробация работы.**

Основные материалы работы представлялись на международной конференции: "Прогрессивные литейные технологии", Москва, НИТУ "МИСиС" (октябрь 2011); на научных семинарах кафедры технологии литейных процессов НИТУ "МИСиС" (2011-2014 гг.), на выставке «Металл-Экспо» 2011 г., симпозиуме «Новые материалы, перспективные технологии металлургии» ФГУП «ВИАМ» апрель 2014 г. По результатам работы опубликовано 5 статей в журналах входящих в перечень ВАК, получен патент.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертационная работа изложена на 120 страницах, содержит 66 рисунков, 12 таблиц, состоит из введения, 5 глав, списка литературы из 101 наименования и 4 приложений.

### **Достоверность научных результатов.**

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методик исследования (программа расчёта фазовых диаграмм ThermoCalc, САПР SolidWorks, ProCast) и аттестованных измерительных установок и приборов (спектрометр фирмы Thermo Fisher Scientific модель ARL 4460, сканирующий микроскоп JEOL JSM-6480LV), а также статистическим анализом экспериментальных результатов. Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы "Антиплагиат" (<http://antiplagiat.ru>).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность темы диссертации. Изложены цели и задачи диссертационной работы.

**В первой главе** на основе обзора отечественной и зарубежной литературы, описаны магниевые сплавы систем Mg-Al-Zn, Mg-Al-Ca и Mg-Ca-Zn, их структура и свойства. Также были рассмотрены способы плавки магниевых сплавов (с применением флюсов и газовых смесей для защиты расплава от возгорания). Были описаны недостатки магниевых сплавов, области их применения. Отмечено, что одним из эффективных элементов, который может повысить сопротивляемость жидкого маг-

ниевом сплаве к окислению, является кальций. Кальций может способствовать измельчению зерна в отливке и изменять ее механические свойства.

По аналитическому обзору литературы были сделаны следующие выводы:

1. Одним из сдерживающих факторов увеличения объема производства магниевых сплавов является невысокая температура возгорания.

2. Кальций как добавка к магниевому сплаву повышает его стойкость к окислению благодаря образованию плотной защитной оксидной пленки и оказывает влияние на способность сплава к термической обработке.

3. Кальций увеличивает твердость и сопротивление ползучести магниевых сплавов в связи с образованием интерметаллических соединений  $Mg_2Ca$  с высокой температурой плавления, кроме того, цинк и кальций с магнием могут образовывать стабильные интерметаллические соединения  $Ca_2Mg_6Zn_3$ , которое может способствовать упрочнению сплавов системы  $Mg-Al-Zn$  в процессе термообработки.

4. Добавки кальция уменьшают пористость отливок из сплавов системы  $Mg-Al-Zn-Mn$ .

5. Присадки кальция измельчают микроструктуру и повышают тепловую устойчивость сплава, вызванную упрочнением твердого раствора кальция в магниевой матрице, и эффектом упрочнения термически стабильных частиц фазы  $Al_2Ca$ , которые образуют взаимосвязанный каркас.

В соответствии с вышеизложенным, можно сделать вывод, что кальций оказывает положительное действие на магниевые сплавы. Кальций находит применение в качестве легирующей добавки к магниевым сплавам однако сведения о его влиянии на технологические и эксплуатационные свойства весьма ограничены и местами противоречивы. Не до конца изучена роль кальция в магниевых сплавах как модифицирующей и дегазирующей присадки. Не совсем ясно поведение кальция в сложных сплавах, например, системы  $Mg-Al-Zn-Mn$ . Основная цель данной работы заключается в изучении влияния кальция на структуру и свойства сплавов системы  $Mg-Al-Zn-Mn$  на примере сплава типа МЛ5 и разработка рекомендаций по получению отливок из таких сплавов.

**Во второй главе** представлены методики исследования.

#### Объект исследования

Объектом исследования являлся магниевый сплав МЛ5 с добавками кальция от 0,1 до 1,0 % по массе.

#### Методика проведения плавки

Для получения образцов на механические испытания, коррозионную стойкость, жидкотекучесть, сплава типа МЛ5 с добавками кальция до 1%, приготовления лигатуры  $Mg-Ca$  с различным содержанием кальция использовали два варианта

плавки магниевых сплавов: бесфлюсовую и с применением флюсов. В качестве шихтовых материалов были использованы: сплав МЛ5 ГОСТ 2856-79, металлический гранулированный кальций ТУ 95.768-80, магний первичный Мг90 ГОСТ 804-93, лигатура Mg– 28,8% Ca собственного производства.

#### Плавка под флюсами

Плавка проводилась в лабораторной печи сопротивления СШОЛ. На дно стального тигля загружали сплав МЛ5 с флюсом ФЛ10 (табл. 1). Количество флюса составляло 0,5-1,0% от массы шихты. Флюс ФЛ10 имеет хорошие рафинирующие и защитные свойства, а также содержит небольшое количество  $MgCl_2$ , что снижает потери кальция при плавке.

Таблица 1 - Состав флюса

Название флюса / содерж. компонента, %	$MgCl_2$	KCl	$BaCl_2$	$CaF_2$	$MgF_2$	$B_2O_3$
ФЛ10*	20-35	16-29	8-12	14-23	14-23	0,5-0,8

\* Разработка ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ

После нагрева расплава до температуры 720 – 760 °С снимали продукты взаимодействия металла с шлаком и производили рафинирование расплава продувкой аргоном через пористую графитовую вставку. При появлении очагов возгорания на зеркале расплава в процессе плавки их присыпали флюсом. Далее за 3-5 минут до очередной разливки в расплав вводили металлический кальций в количестве от 0,1 до 1,0 % или магниево-кальциевую лигатуру в необходимом количестве в зависимости от проводимого эксперимента. Перед введением кальция очищали поверхность расплава. Кальций, завернутый в алюминиевую фольгу для предотвращения его окисления, вводили в расплав с помощью колокольчика, который погружали в металл примерно на половину высоты тигля. После введения кальция с поверхности расплава снова снимали продукты взаимодействия металла с шлаком и готовый расплав, нагретый до температуры 720–740 °С разливали в формы из песчано-глинистой и холодно-твердеющей смесей (ХТС) или в металлическую форму. Очаги возгорания, возникающие при заливке форм, присыпали молотой серой. Для измерения температуры расплава использовали хромель – алюмелевую термопару, подключенную к милливольтметру. Погрешность измерения термопары составляла  $\pm 1,5$  °С.

#### Бесфлюсовая плавка сплавов магния с кальцием

Плавку производили в защитной атмосфере из смеси аргона и 0,5% элегаза. Смесь газов готовилась в смесителе, дозирование каждого газа осуществляли вручную, из баллона, с контролем расхода по двум ротаметрам. Расход газа составлял 4-6 литров в час.

С самого начала осуществления нагрева в печь через металлическую трубку подавали смесь защитных газов. В стальной тигель загружали сплав МЛ5. В результате взаимодействия элегаза с расплавом образуется защитная поверхностная пленка фторидов и сульфидов магния. После расплавления шихты и нагрева расплава до 720-760°C проводили рафинирование как при плавке под флюсами. Подачу смеси защитных газов осуществляли непрерывно до момента ввода кальция. После ввода кальция прекращали подачу элегаза, а аргон продолжали подавать. Перед вводом кальция с поверхности расплава снимали продукты взаимодействия металла с шлаком. Ввод кальция осуществляли так же как и при плавке под флюсами. При вводе лигатуры Mg-Ca колокольчик не использовали. После снятия продуктов взаимодействия металла с шлаком расплав разливали в металлическую форму и форму из ХТС. Очаги возгорания, возникающие при заливке форм, припыливали молотой серой.

#### Методика приготовления лигатуры Mg-Ca

Проводили плавку с использованием флюсов по методике, описанной ранее, но исключив рафинирование расплава. В качестве шихтовых материалов применяли чушковый магний марки Mg95 и гранулированный кальций. Легировали кальцием в количестве 30% от массы шихты.

#### Методика проведения химического анализа сплава

Химический состав определяли спектральным методом на многоканальном оптическом эмиссионном спектрометре с цифровым генератором фирмы Thermo Fisher Scientific, Швейцария, модели ARL 4460 на базе программного обеспечения OXSAS.

#### Методика измерения температуры возгорания магниевых сплавов с различным количеством кальция

Производили медленный нагрев (5 градусов в минуту) в печи сопротивления образцов, содержащих добавки кальция в количестве от 0,1 до 1,0 %, а также образца без кальция до появления первых очагов возгорания на поверхности металла. Использовали алундовый тигель, который перед началом эксперимента имел комнатную температуру. Замер температуры металла осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары.

#### Определение угара кальция в магнии при плавке в среде защитных газов

На дно стального тигля помещали магний марки Mg95. С самого начала осуществления нагрева в полость печи через металлическую трубку подавали защитный газ, состоящий из смеси аргона с 0,5% элегаза ( $\text{SF}_6$ ). Заливку расплава, нагретого до температуры 720 – 740 °С, осуществляли один раз до введения кальция и через каждые 20 минут после его введения в течение двух часов. Количество вводимого кальция составляло 2 % от массы расплава. Расплав разливали в формы из песчано-глинистой смеси. Очаги возгорания, возникающие при заливке форм, припыливали серой. Угар кальция определяли металлографически по изменениям структуры литого металла.

#### Методика анализа поверхностной плены

Для проведения анализа поверхностной плены были получены образцы путем расплавления сплава типа МЛ5, содержащего 0,2 % кальция, в алундовом тигле в атмосфере газовой смеси аргона и 0,5 % элегаза. Далее исследование поверхностной плены проводили на установке электронной оже-спектроскопии “PHI-680” фирмы "Physical Electronics". Расчет концентраций элементов проводился путем анализа возбуждаемых электронным пучком оже-линий элементов. Определение положения пиков элементов на установке электронной оже-спектроскопии “PHI-680” было выполнено с неопределенностью измерения энергий 0,03 в интервале 0-3200 эВ.

Определение относительной концентрации элементов с помощью КОЭЧ (коэффициент относительной элементной чувствительности) было выполнено с неопределенностью не более 20 % для известных КОЭЧ, элементов находящихся в сходном состоянии с эталонным образцом.

#### Методика определения механических свойств

Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине Z250 Zwick/Roell. Испытывали отдельно отлитые цилиндрические образцы диаметром 12 мм и пятикратной расчетной длиной, которая составляла 60 мм. Скорость растяжения составляла 10 мм/мин. Температура испытания – комнатная.

#### Проведение испытаний на жидкотекучесть

Расплавление металла проводили по методике плавки под флюсами. Формы, для получения проб на жидкотекучесть изготавливали из смеси ХТС. Для заливки проб использовали два сплава: МЛ5 и сплав того же состава с 0,2 % Са. Кальций вводили с помощью лигатуры Mg-6%Са. Температура заливки составляла 720 °С.

Для определения величины жидкотекучести использовали спиральную пробу ГОСТ 16438-70. Мерой жидкотекучести при использовании этой пробы является длина полученного спирального прутка в выбранных условиях заливки и охлаждения. Для упрощения замеров в спиральных каналах выполняют углубления через

каждые 50 мм. Они воспроизводятся на пробе в виде выступов. По этим выступам определяют длину спирали.

#### Методика проведения испытаний на коррозионную стойкость

Коррозионные испытания проводили ускоренным методом в соответствии с ГОСТ 9.913-90, имитируя воздействие морского климата при периодическом или постоянном контакте с морской водой (условия эксплуатации М по ГОСТ 15150-69). Исследуемые образцы полностью погружали в 3 %-ный раствор хлористого натрия при температуре 18 - 25° С. Продолжительность испытания составляла 2 суток.

Оценку результатов испытаний проводили по нескольким критериям: изменение внешнего вида поверхности образцов; изменение по глубине и количеству коррозионных поражений (по ГОСТ 9.908-85); изменение массы; изменение глубины и характера коррозионных поражений (металлографический метод, ГОСТ 9.908-85).

**Третья глава.** Были проведены испытания на определение температуры возгорания сплава МЛ5, содержащего кальций в количестве от 0 до 1,0 %. Образцы в виде цилиндров с диаметром 10 мм и высотой 20 мм помещали в алундовый тигель, который постепенно нагревался в печи сопротивления. Температуру образца фиксировали с помощью термопары типа ТХА, которая была подключена к устройству, записывающему полученные данные, по которым впоследствии строили график. Нужно отметить, что на образцах из сплава МЛ5, не содержащего кальций, начинали активно образовываться очаги возгорания уже при температуре 450 – 480 °С, ниже температуры солидуса. Образец был ещё в твердом состоянии когда его поверхность была полностью покрыта очагами возгорания и при температуре 590 °С началось активное горение. Все образцы, имеющие в составе кальций от 0,1 % имели либо твердо-жидкое, либо жидкое состояние, когда начинали появляться очаги возгорания. Также у сплавов, содержащих кальций, наблюдалось меньшее количество очагов возгорания. Сплав МЛ5, содержащий 1,0 % кальция, был устойчив к возгоранию при температуре 715 °С в течение 20 минут.

На рис. 1 представлена зависимость температуры возгорания сплава типа МЛ5 от количества кальция.

Проводили эксперимент с целью моделирования реальной плавки в открытом тигле в производственных условиях, где присутствует движение воздуха над поверхностью тигля. Для этого измеряли температуру возгорания расплава при различной скорости движения воздуха над ним. Скорость воздуха измеряли с помощью анемометра Venetech GM8908. Для определения зависимости температуры возгорания от движения воздуха над тиглем её измеряли при скорости подачи воздуха 0,4 и 0,7 м/с. Полученные данные представлены на рис. 2.

Стойкость к окислению и возгоранию сплава типа МЛ5 увеличивается с увеличением содержания кальция. Это происходит за счет уплотнения оксидной пленки на поверхности расплава и улучшения её защитных свойств.

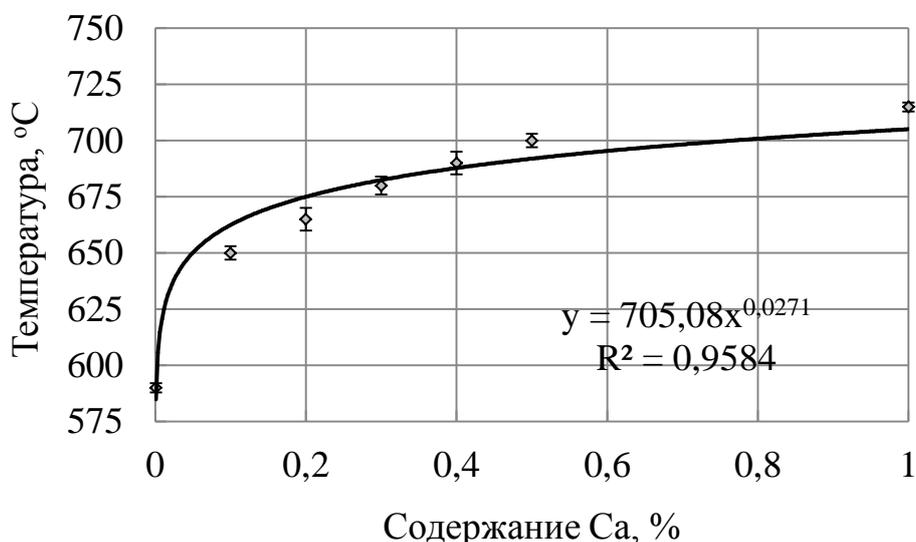


Рисунок 1 - Зависимость температуры возгорания сплава типа МЛ5 от содержания кальция

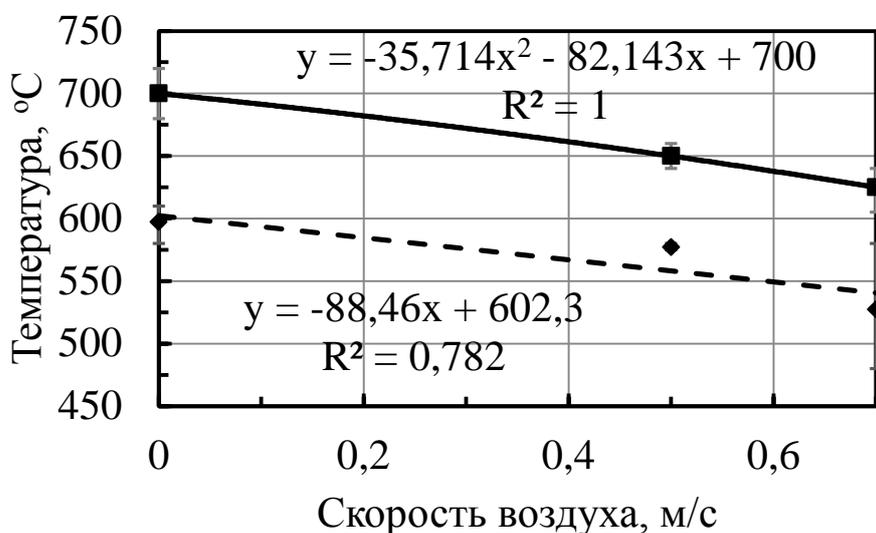


Рисунок 2 - Зависимость температуры возгорания сплава МЛ5 (пунктирная линия) и МЛ5+0,4 % Ca (сплошная линия) от скорости подачи воздуха

Для исследования поверхностной пленки, образующейся на поверхности сплава типа МЛ5 с добавкой 0,2 % Ca, использовали Оже-спектрометрию. Области, в которых определялось содержание элементов, представлены на рис. 3. В табл. 2 дано содержание элементов в указанных областях.

Установлено, что концентрация кальция в пленке выше, чем в самом металле

примерно в 30-56,5 раз. Известно, что при соотношении оксида кальция к смеси оксидов кальция и магния  $\text{CaO}/(\text{MgO}+\text{CaO})=0,1$  поверхностная пленка наиболее плотная и способна защитить расплав от возгорания. То есть, оксида кальция должно быть около 10 ат. % от оксида магния. Данный эксперимент подтвердил, что содержание кальция в поверхностной пленке больше, чем в металле и можно предполо-

жить, что соотношение оксида кальция к смеси оксидов кальция и магния близко к 0,1.

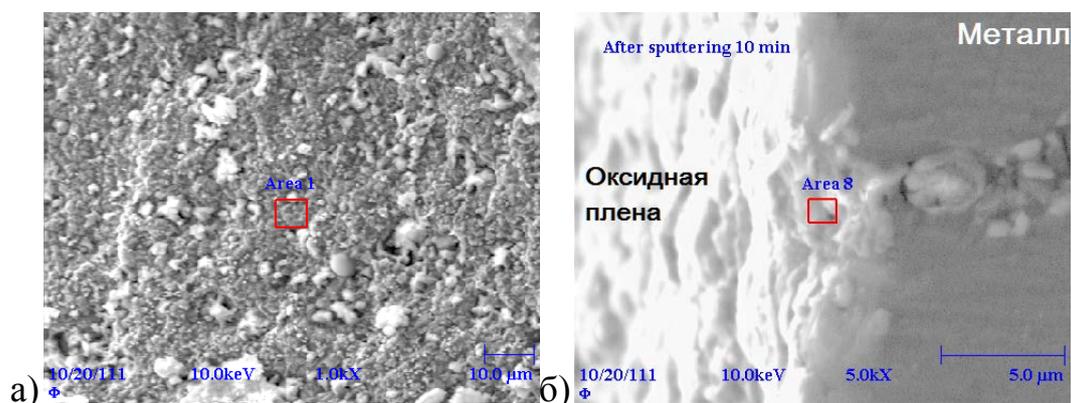


Рисунок 3 - Поверхностный слой образца (а) и содержание элементов в отмеченной области (б)

Таблица 2 – Содержание элементов в поверхностном слое образца и в отмеченной области

Область	F	Mg	O	Al	Ca	N	S	Cl
элементы ат.%								
Область 1 (Area 1)	17,2	29,9	28,9	6,2	14,1	-	3,7	-
Область 8 (Area 8)	20,6	17,8	15,4	13,6	11,8	8,8	6,2	5,8
Состав сплава	-	90,4	-	8,5	0,2	-	-	-

### Кристаллизация сплавов с добавкой кальция

Даже малые добавки кальция (до 0,4 %) в сплав типа МЛ5 оказывают некоторое влияние на ход его кристаллизации. Были описаны ход кристаллизации и формирование микроструктуры сплава типа МЛ5 с различным содержанием кальция, при литье в разовую и металлическую формы. Проведен анализ влияния кальция на технологические свойства сплава.

В процессе кристаллизации сплавов системы Mg-Al-Zn-Mn-Ca возможно выпадение интерметаллических фаз сложного состава, содержащих Ca. Для более подробного изучения данного процесса был проанализирован сплав Mg-8%Al-0,6%Zn-0,3%Mn-xCa. На рис. 4 представлен политермический разрез пятикомпонентной диаграммы системы Mg-8%Al-0,6%Zn-0,3%Mn-xCa, который был получен с помощью термодинамической базы данных TTMG3 программы Thermo-Calc.

В процессе равновесной кристаллизации сплава Ca в присутствии Al переходит в интерметаллическое соединение состава  $Al_2Ca$ .

С помощью электронной сканирующей микроскопии была исследована структура полученного сплава. На рис. 5а можно наблюдать  $\gamma$ -фазу ( $Mg_{17}Al_{12}$ ), расположенную по границам зерен. Во всех сплавах системы Mg-Al-Zn, содержащих алюминий от 7,5 %, присутствует упрочняющая фаза  $Mg_{17}Al_{12}$ , а в сплавах, в которых присутствует ещё и кальций появляется фаза  $Al_2Ca$ . На рис. 5б видно, что большое количество кальция содержится по границам зерен в области залегания фазы  $Mg_{17}Al_{12}$ .

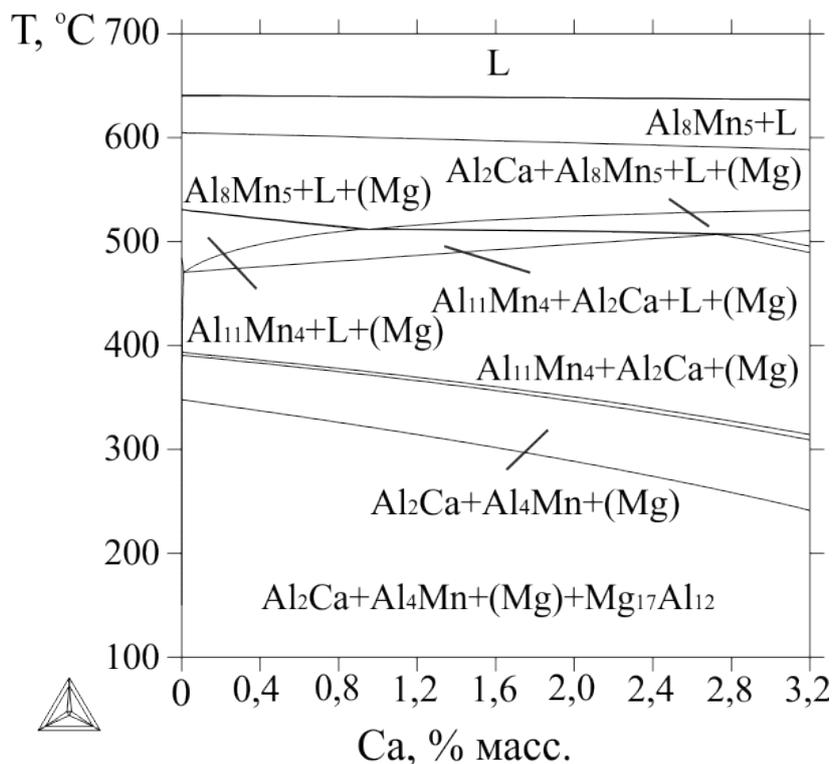


Рисунок 4 - Политермический разрез пятикомпонентного сплава Mg-8,5%Al-0,5%Zn-0,3%Mn-xCa

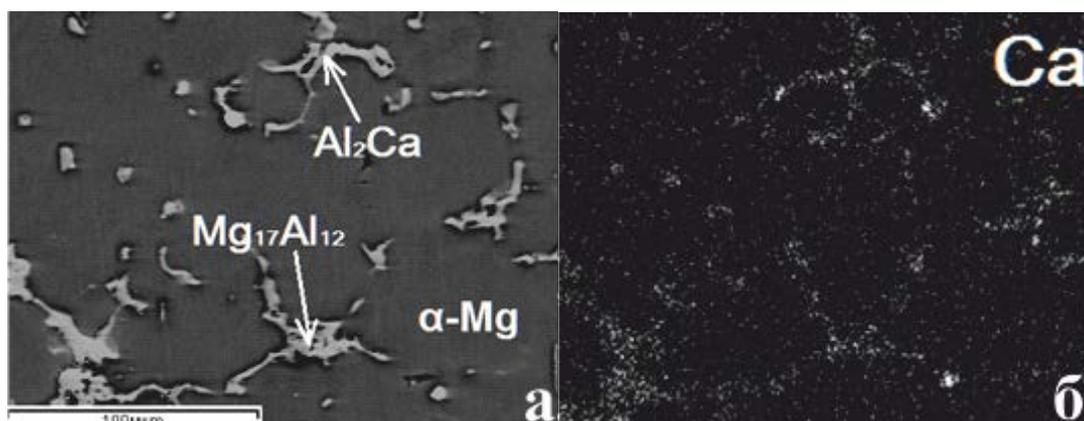


Рисунок 5 - Структура сплава типа МЛ5 в литом состоянии, содержащего 0,4 % кальция, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии: а – общий вид; б – распределение кальция (ЭДС)

С помощью расчета в программе Thermo-Calc были получены зависимости количества фаз  $Al_2Ca$  и  $Mg_{17}Al_{12}$  от температуры в сплаве МЛ5 с содержанием кальция 0,2, 0,4 и 1,0 % (рис. 6).

Изучение влияния малых добавок кальция на микроструктуру сплава МЛ5 также имеет большое значение. Для определения зависимости размера зерна от количества добавки кальция в сплав типа МЛ5 были получены образцы литые в разовую и металлическую формы. Добавки кальция оказывают модифицирующее действие на структуру сплава МЛ5, залитого в металлическую форму (кокиль), как в литом, так и в термообработанном состоянии. В термообработанном состоянии наблюдается минимальный размер зерна при содержании 0,1-0,2 % Ca, затем он снова возрастает.

На рис. 7 показана зависимость размера зерна от содержания кальция в сплаве. Для сравнения на рис. 6 также присутствуют зависимости размера зерна при литье в землю, в кокиль и после проведения термообработки образцов, залитых в кокиль.

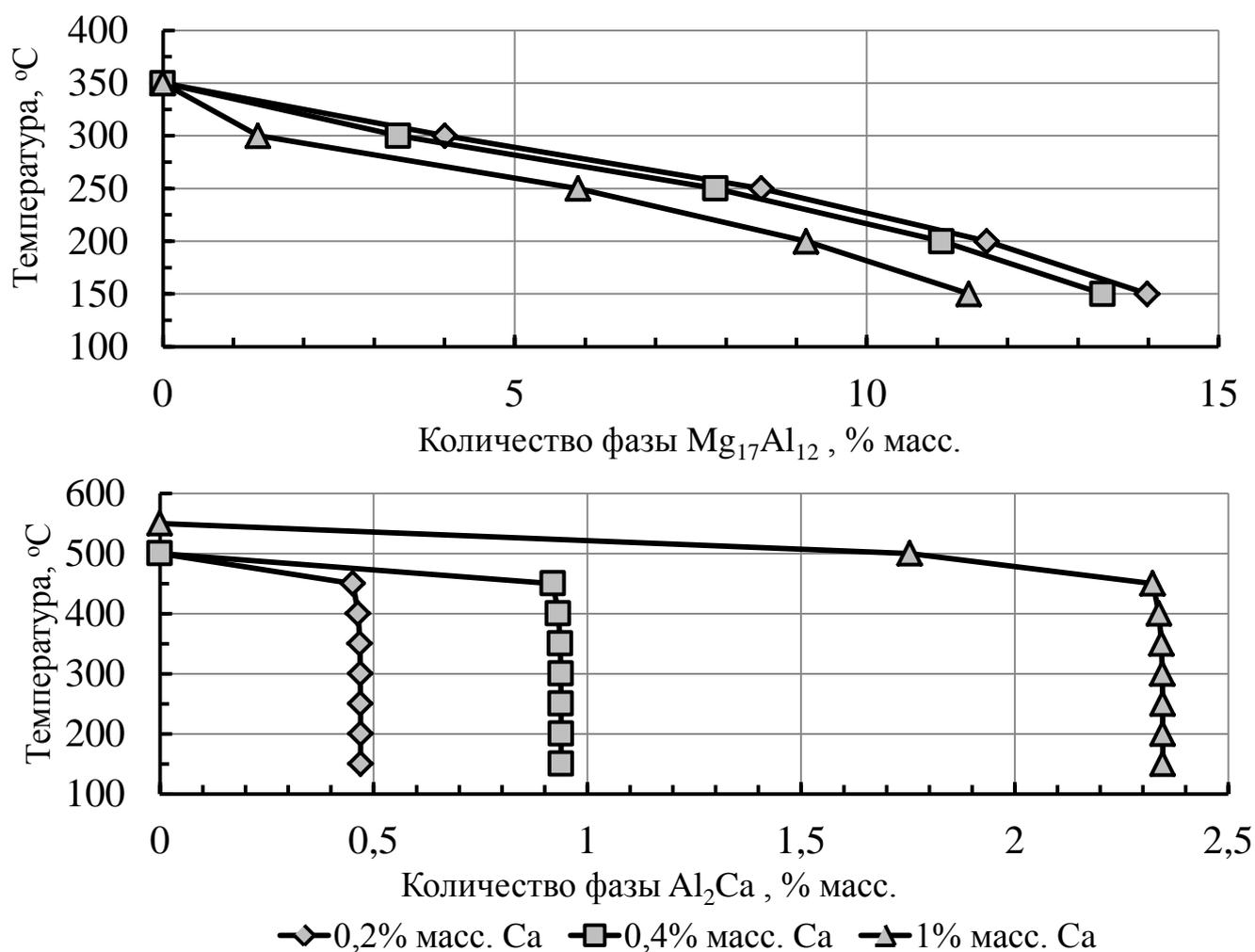


Рисунок 6 – Зависимость количества фаз  $Al_2Ca$   $Mg_{17}Al_{12}$  от температуры

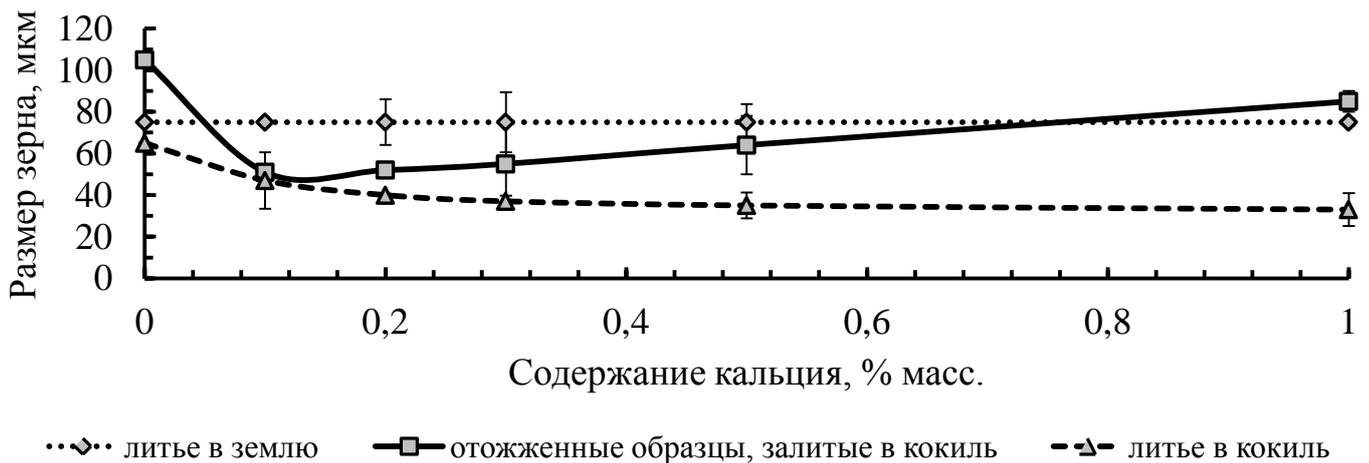


Рисунок 7 – Зависимость размера зерна от содержания кальция в сплаве

Для образцов, полученных литьем в форму из песчано-глинистой смеси, модифицирующее действие практически незаметно. Причем, добавка более 0,2-0,3 % Са не оказывает практически никакого дополнительного измельчающего действия на структуру металла при литье, как в кокиль, так и в форму из песчано-глинистой смеси. На рис. 8 представлена микроструктура образцов, полученных литьем в песчаную и металлическую формы в литом и термообработанном состоянии с различными добавками кальция.

Получение меньших размеров зерна в образцах, залитых в металлическую форму, по сравнению с образцами, залитыми в песчано-глинистую форму, типично для магниевых сплавов. Известно, что увеличение скорости охлаждения при кристаллизации сплавов всегда вызывает измельчение зерна. Таким образом, оптимальное, с точки зрения модифицирующего воздействия, количество кальция составляет 0,2-0,4 %, так как увеличение его количества не ведет к значительному измельчению структуры.

По результатам моделирования свойств сплава типа МЛ5 в ProCast и ThermoCalc и измерения с помощью ДТА также выявлено, что малые добавки кальция (до 0,2 %) влияют на интервал кристаллизации сплава типа МЛ5 – температура ликвидуса остается постоянной, а температура солидуса понижается, таким образом, увеличивается интервал кристаллизации. Изменение интервала кристаллизации сплава МЛ5 и сплава типа МЛ5+(0,2; 0,5; 1,0)% Са при равновесной и неравновесной кристаллизации показано на рис. 9.

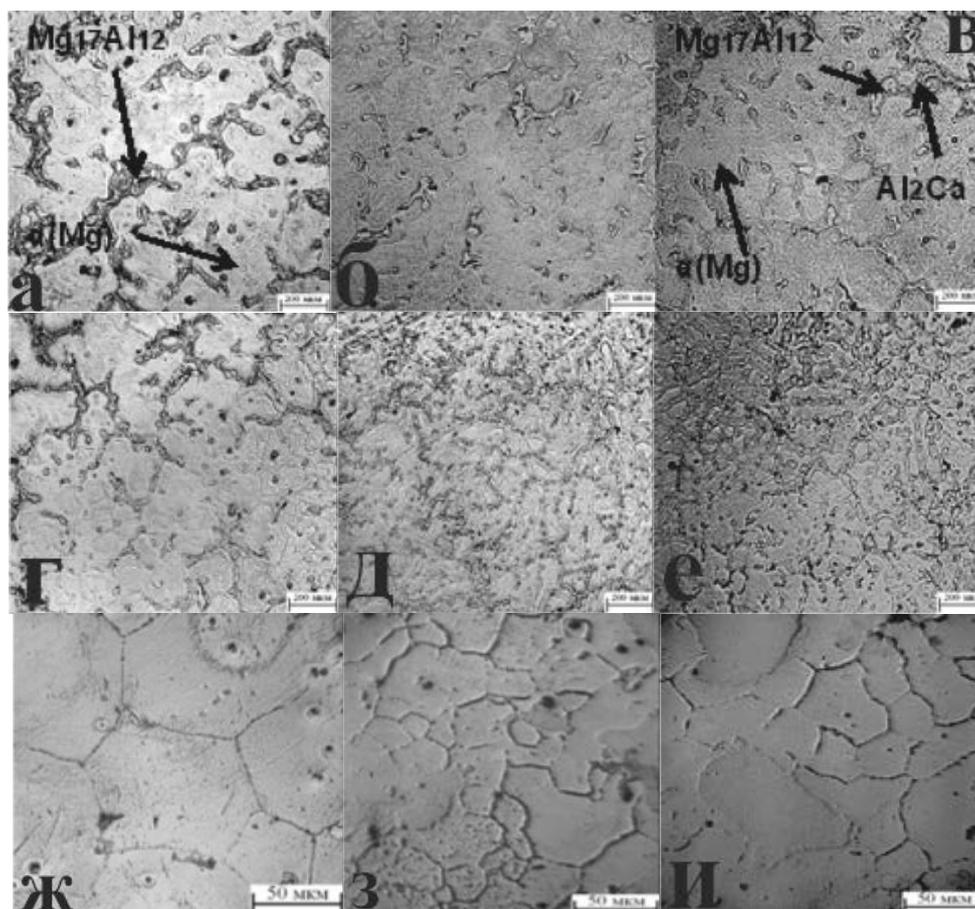


Рисунок 8 - Структура сплава типа МЛ5 с различными добавками кальция залитого в землю: а) МЛ5, б) МЛ5+0,2 % Са, в) МЛ5+0,5 % Са и в металлическую форму: г) МЛ5, д) МЛ5+0,2%Са, е) МЛ5+0,5% и после отжига (образцы, залитые в металлическую форму): ж) МЛ5, з) МЛ5+0,2%Са, и) МЛ5+0,5%

При расчете температуры ликвидуса в ProCast и Thermo-Calc, результаты получаются завышенными по сравнению с реальными, полученными с помощью ДТА, это связано с тем, что при этой температуре выделяется высокотемпературная фаза  $Al_8Mn_5$ , но её количество очень мало, поэтому температурой начала кристаллизации считали ту, при которой начинает кристаллизоваться твердый раствор магния. Равновесная температура солидуса, рассчитанная в ProCast, более близка к реально измеренной.

Плавка магниевых сплавов сопряжена с рядом трудностей, связанных с их повышенной склонностью к окислению и возгоранию. Добавки кальция способствуют уменьшению окисления расплава и предотвращают возгорание расплава на воздухе, но в то же время происходит уменьшение содержания кальция в расплаве, так как происходит взаимодействие кальция с газовой атмосферой в печи и флюсами, используемыми для рафинирования расплава.

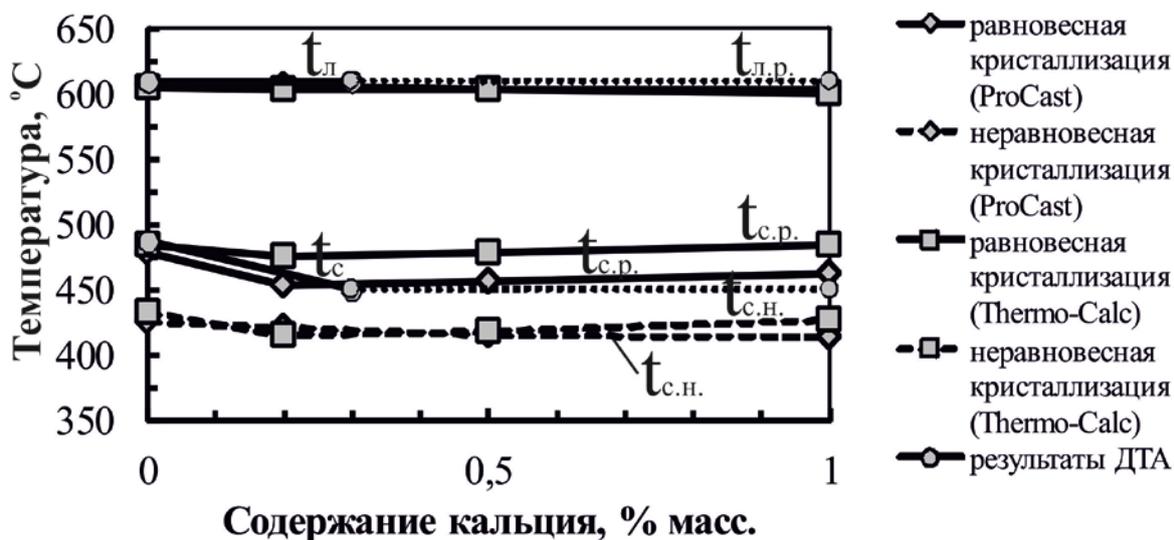


Рисунок 9 - Изменение интервала кристаллизации сплава МЛ15 при добавлении 0,2% Ca по результатам моделирования с использованием термодинамической базы данных ProCast и Thermo-Calc

Был проведен анализ поведения кальция в расплаве при длительной выдержке в печи. Описана микро- и макроструктура сплава МЛ15 с различными добавками кальция. Для выявления особенностей поведения кальция в магниевом расплаве в процессе бесфлюсовой плавки был проведен эксперимент по определению динамики выгорания кальция из магниевом расплава. Для этого был приготовлен сплав магния с 2 % кальция.

При таком содержании кальция его легко распознать в структуре литого магния по характерным прожилкам  $Mg_2Ca$ , располагающимся по границам дендритов твердого раствора. Он был расплавлен в стальном тигле под защитной газовой атмосферой аргона с 0,5%  $SF_6$ . Методика плавки описана в главе 2.

В процессе плавки через равные промежутки времени из тигля отбирали пробы расплава, которые заливали в песчано-глинистую форму, что обеспечивало условия затвердевания, близкие к реальным условиям литья магния в разовые формы. Было исследовано влияние кальция на склонность магния к окислению и возгоранию в процессе плавки и разлива в зависимости от времени выдержки металла в печи. На рис. 10 представлен график зависимости размера зерна магния с добавлением кальция от времени выдержки металла в печи.

Видно, что количество зерен в структуре быстро уменьшается по мере выдержки металла в печи. При выдержке более 80 минут количество зерен в сплаве почти не отличается от такового в чистом магнии.

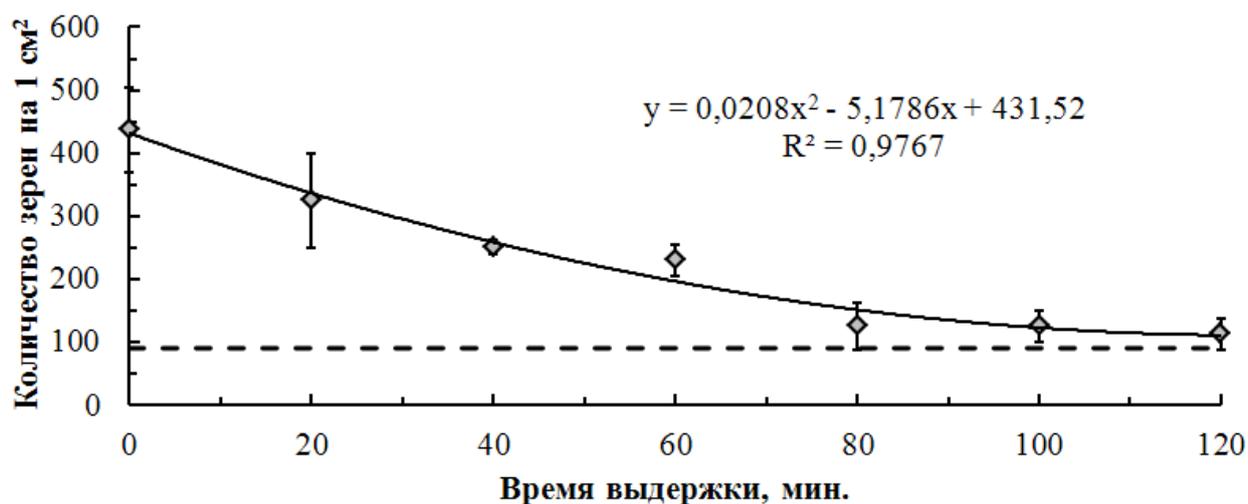


Рисунок 10 - Зависимость размера зерна в магнии с добавлением кальция от времени выдержки металла в печи – сплошная линия, размер зерен чистого магния – пунктирная линия

Анализ микроструктуры (рис. 11) показал, что количество кальция быстро уменьшается в процессе выдержки металла в печи.

На рис. 11 видно, что значительное количество интерметаллической фазы  $Mg_2Ca$  можно наблюдать только в первые 20 минут после введения. Затем его количество падает и уже через 40 минут выдержки это явно заметно на микроструктуре (рис. 11, г). По результатам вычислений, проведенных с помощью программы Image Expert Pro 3, количество интерметаллида  $Mg_2Ca$  в образце после 20-ти минутной выдержки составляет 2 об. %, а после 40-ка минутной выдержки 1,5 об. %, количество кальция в данных образцах составляет 0,9 об. % и 0,65 об. %, соответственно. При более длительной выдержке визуальное присутствие кальция в микроструктуре практически неразлично (рис. 11, д-е), хотя форма зерен не такая правильная, как у магния (рис. 11, а), что говорит о присутствии некоторого количества кальция в растворе.

Таким образом, данные полученные при анализе макро- и микроструктуры указывают на связь количества кальция в расплаве с дисперсностью литой структуры магния. Причем не получили подтверждения сведения о необходимости выдержки расплава после ввода кальция для получения максимального измельчения зерна при плавке магния под защитной газовой атмосферой.

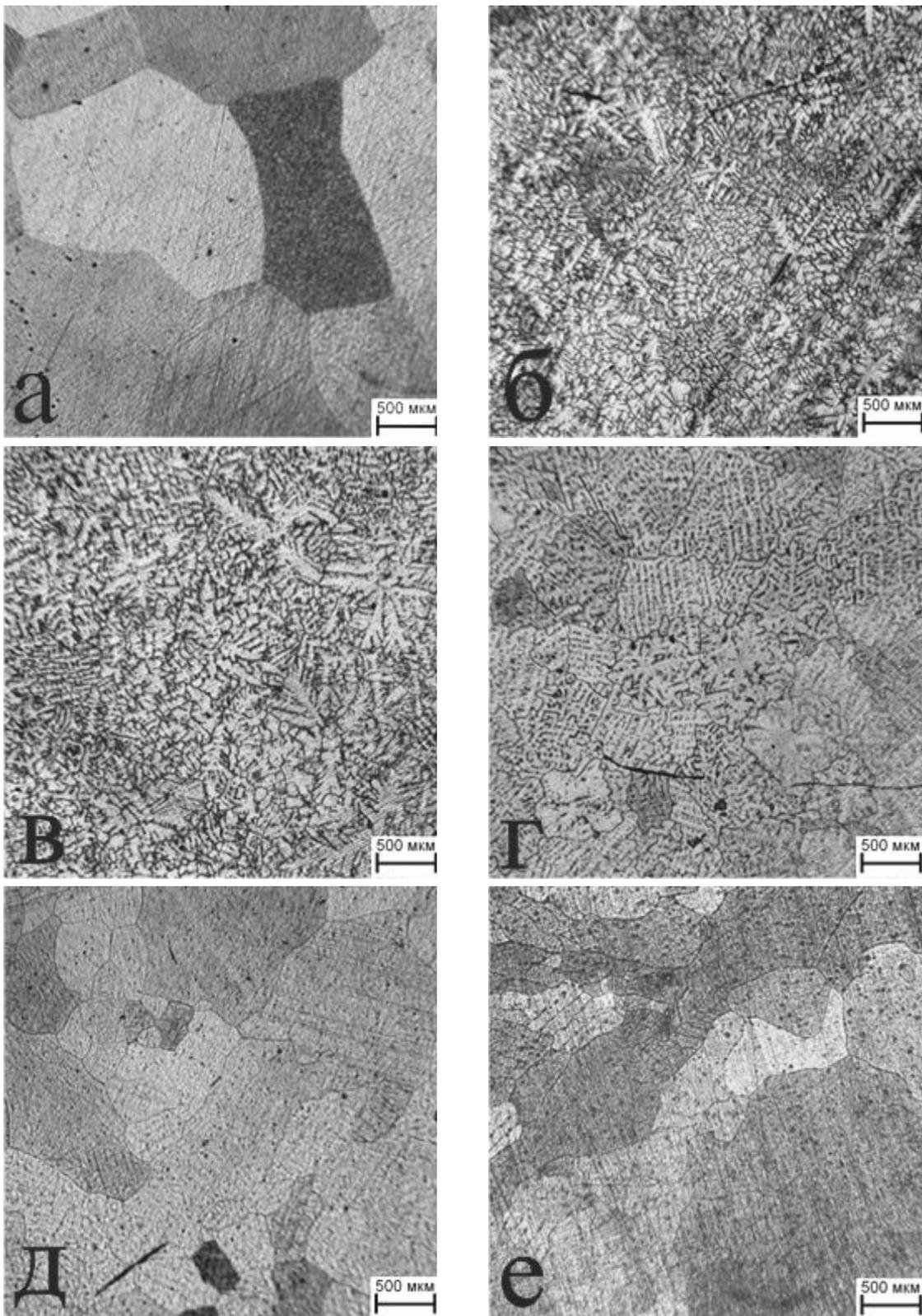
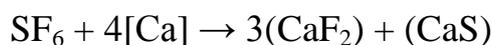


Рисунок 11 – Изменение микроструктуры образцов, содержащих кальций от времени выдержки металла в печи перед разливкой после введения кальция: а) без кальция; б) сразу после введения кальция; в) через 20 мин.; г) через 40 мин.; д) через 100 мин.; е) через 120 мин.

Быстрому угару кальция в расплаве способствует не только присутствие остаточного кислорода в печной атмосфере, но и, возможно, в большей степени - его взаимодействие с SF<sub>6</sub>.

Процесс угара кальция происходит по следующей реакции:



Реакция была получена с помощью термодинамического расчета в программе HSC Chemistry 6 взаимодействия магния и кальция с газовой атмосферой печи, состоящей из аргона, элегаза, кислорода и азота. На рис. 12 представлены данные по количеству образующихся соединений из расчета на 1 кг расплава.

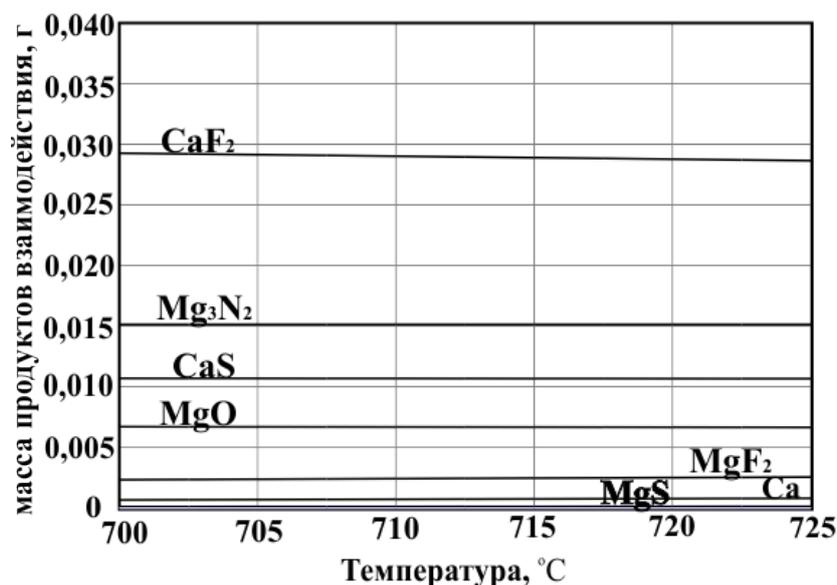


Рисунок 12 - Термодинамический расчет в программе HSC Chemistry 6

Очевидно, что угар кальция связан с его взаимодействием с элегазом. Поэтому, для обеспечения приемлемого угара кальция в магниевом сплаве под защитной атмосферой, содержащей элегаз, необходимо обеспечение его минимально необходимой для образования защитной пленки концентрации в газовой смеси.

Наблюдение за процессом разлива расплава после различной выдержки показало, что магний склонен к возгоранию на воздухе при разливе и затвердевании. Кальций, при добавлении в магний, значительно снижает склонность металла к возгоранию. При этом, при заполнении формы металлом на его поверхности образуется плотная оксидная пленка, защищающая металл от контакта с воздухом. Однако по мере увеличения времени выдержки металла в печи перед заливкой плотность этой пленки значительно снижается, что можно различить визуально. Поэтому, в данном эксперименте, при выдержке металла в печи около часа в процессе заливки и охла-

ждения на его поверхности начали проявляться очаги возгорания, указывающие на потерю защитной способности пленки.

**В четвертой главе** описано влияние малых добавок кальция на технологические свойства сплава МЛ5.

Для определения жидкотекучести сплава МЛ5 без и с добавкой кальция использовали спиральную пробу. Результаты проведенной серии экспериментов по определению жидкотекучести представлены на рис. 13.

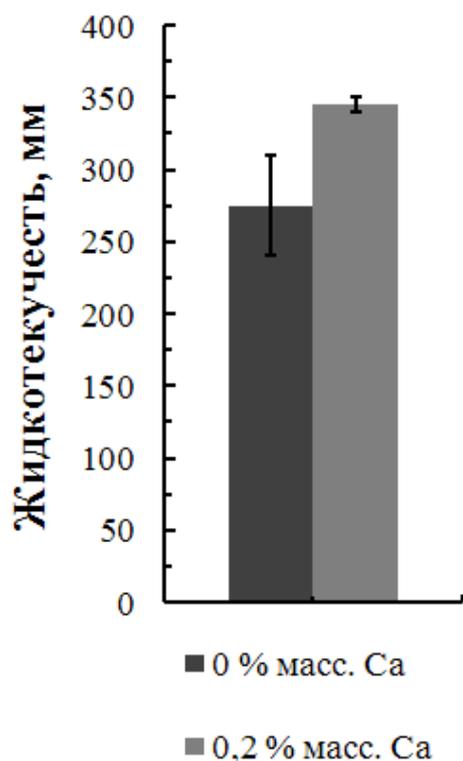


Рисунок 13 - Жидкотекучесть сплава МЛ5 с различными добавками кальция

Как видно, величина жидкотекучести сплава МЛ5 с добавкой кальция в количестве 0,2 % увеличивается минимум на 10 % по сравнению с величиной жидкотекучести сплава без кальция. Предполагается, что это увеличение вызвано некоторым уменьшением вязкости магниевых сплавов, содержащих добавки кальция, при температурах, типичных для заполнения литейной формы, по данным, полученным И.С. Абагуровым и П.С. Попелем. Одной из основных причин малой жидкотекучести сплава в литейных каналах является быстрое нарастание вязкости расплава с понижением его температуры вследствие выпадения частиц твердого вещества и образования так называемого пространственного каркаса, мешающего течению жидкой фазы. Результаты, полученные с помощью натуральных испытаний, были подтверждены путем моделирования процесса заливки и затвердевания спиральной пробы в программном пакете ProCast.

Для исследования коррозионной стойкости сплава МЛ5 без и с добавлением кальция были использованы образцы, полученные литьем в кокиль, в литом и термообработанном состояниях, с разным содержанием кальция (0,2 и 0,5 %). В результате этих испытаний было установлено, что характер коррозионного поражения образцов одинаков для всех исследуемых состояний и составов. Способ литья, термическая обработка и состав сплава оказывают влияние на количественные показатели. Наблюдается общее коррозионное поражение, выражающееся в изменении цвета поверхности (помутнении), в сочетании с очагами коррозии. Причем необходимо отметить, что возникновение очагов связано с наличием в образцах большого числа пор, образовавшихся при формировании отливки. Важным результатом является резкое снижение доли очаговой коррозии в присутствии добавок кальция даже в

сравнении с термообработанным состоянием. Размер отдельных очагов коррозии составляет 0,1 – 1,0 мм и не зависит от способа получения и обработки отливки.

На рис. 14 представлены данные об изменении скорости коррозии. Присутствие в сплаве добавки кальция снижает скорость коррозии образца, отлитого в кокиль, более чем в 15 раз. Термическая обработка образца, не содержащего кальций, также несколько уменьшает скорость коррозии. Однако в количественном выражении это снижение незначительно.

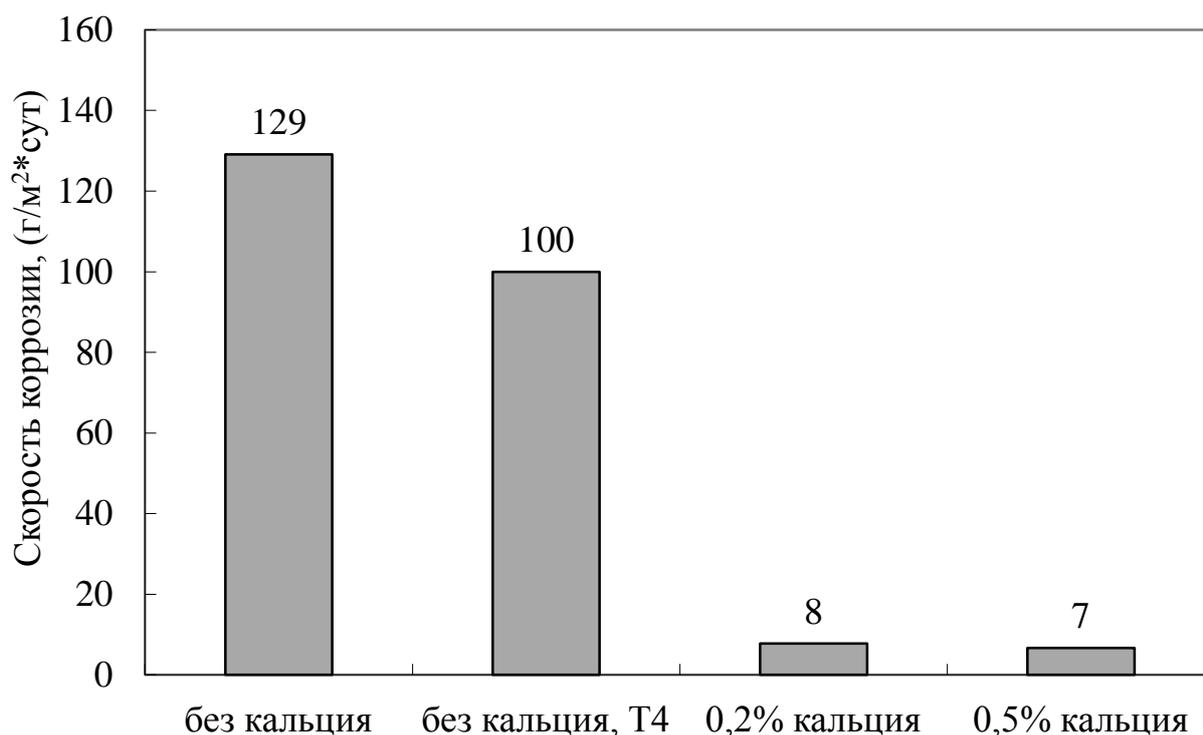


Рисунок 14 - Изменение скорости коррозии в зависимости от состава и состояния образцов, отлитых в кокиль

Для повышения коррозионной стойкости магниевых отливок принципиально важным является вопрос снижения дефектов литого металла и повышение плотности пленки, образующейся на поверхности отливки. Таким образом, для улучшения коррозионной стойкости магниевых сплавов весьма актуально использование кальция.

Для исследования механических свойств сплава МЛ5, содержащего кальций была разработана технология получения одновременно пяти образцов в вертикальном положении, а также предусматривающая фильтровальную камеру в полости формы, куда устанавливается сетчатый фильтр. Далее была получена форма, изго-

товленная из холодно-твердеющей смеси. На рис. 15 представлены полученные образцы для испытания механических свойств из сплава типа МЛ5+0,2 % Са и МЛ5.

Полученные таким образом образцы подвергали термической обработке Т4 по ГОСТ 2856-79, которая состояла из гомогенизации при 415°С в течение 20 часов и закалки на воздухе. Результаты испытаний на механические свойства представлены в табл. 3.



Рисунок 15 - Образцы для испытания механических свойств по ГОСТ 2856-79 из сплава типа МЛ5+0,2% Са (слева) и МЛ5 (справа) с литниковой системой, спроектированной на кафедре ТЛП

Таблица 3 – Результаты механических испытаний

Состояние	$\sigma_{0,2}$ , МПа		$\sigma_B$ , МПа		$\delta$ , %		НВ эксп.
	эксп.	ГОСТ 2856-79	эксп.	ГОСТ 2856-79	эксп.	ГОСТ 2856-79	
МЛ5 литой	-	90	-	160	-	2	61±1
МЛ5 отжиг 25 ч	90±3	90	205±9	235	5,5±1,2	5	60±2
МЛ5+Са литой	-	-	-	-	-	-	59±3
МЛ5+Са отжиг 25 ч	91±2	-	178±9	-	3,6±0,7	-	64±1

Причиной некоторого снижения механических свойств у сплава МЛ5, содержащего кальций является повышенное содержание неметаллических включений, поэтому необходимо использовать фильтр для очистки расплава. Установлено, что присутствие кальция затрудняет процесс растворения фазы  $Mg_{17}Al_{12}$  при высокотемпературном отжиге, поэтому возникла необходимость в увеличении времени

проведения термообработки до 30 часов, чтобы прошло растворение интерметаллических фаз наиболее полно.

Исходя из полученных данных можно предложить следующие рекомендации по плавке магниевых сплавов системы Mg-Al-Zn, содержащих кальций:

1. При флюсовой плавке использовать для защиты поверхности расплава флюсы со сниженным содержанием  $MgCl_2$ , либо бесхлоридные флюсы, чтобы снизить потери кальция из-за активного взаимодействия.

2. Кальций в виде лигатуры или в чистом виде вводить за 5 минут до разливки расплава, при длительной выдержке расплава в печи производить подшихтовку кальцием через каждые 60 минут.

3. При разработке технологии изготовления отливки для литья в песчаные формы предусматривать использование сетчатого фильтра (можно использовать фильтры из стекловолокна) внутри формы.

4. При бесфлюсовой плавке с использованием смеси защитных газов аргона и элегаза, после ввода кальция прекратить подачу элегаза.

#### **Выводы**

1. Научно обоснована предложенная технология плавки магниевых сплавов с применением кальция, который позволяет повысить температуру возгорания до  $715\text{ }^{\circ}\text{C}$  при содержании кальция до 1%.

2. Установлено микроскопическими исследованиями, что малые добавки (0,1-0,3)% Са приводят к измельчению структурных составляющих сплава в литом и отожженном состояниях, дальнейшее увеличение количества Са не ведет к значительным изменениям структуры.

3. Методами энерго-дисперсионной спектроскопии и расчетами в программе ThermoCalc установлено, что в структуре сплава типа МЛ5 кальций по большей части концентрируется в эвтектике в виде фазы переменного состава, которая при понижении температуры вырождается в соединение  $Al_2Ca$ , которое располагается по границам зерен и затрудняет термообработку.

4. Исследование жидкотекучести сплава показало, что введение Са в количестве до 0,2% в магниевые сплавы системы Mg-Al-Zn-Mn приводит к её увеличению до 10% по сравнению со сплавом МЛ5.

5. Термические исследования и расчеты в программах ProCast и ThermoCalc показали, что увеличивается равновесный и неравновесный интервал кристаллизации от 5 до  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

6. Исследования показали, что пористая пленка, образующаяся на магниевых сплавах при повышенных температурах, при введении Са становится более

плотной и толстой, что является причиной повышения стойкости расплава к возгоранию.

7. В процессе плавки наблюдается угар кальция, связанный с активным взаимодействием  $SF_6$  с кальцием. Поэтому при длительной выдержке металла в печи требуется подшихтовка его кальцием примерно через 60 минут после последнего введения. Необходимо ограничивать концентрацию  $SF_6$  количеством, минимально необходимым для образования защитной пленки (~0,5-1 об.%).

8. Исследование коррозионных свойств магниевых сплавов системы Mg-Al-Zn-Mn с добавлением Ca (0,2-0,5%) как в литом, так и в термообработанном состояниях показало возрастание коррозионной стойкости отливок за счет уменьшения количества и размеров очагов коррозии.

### **Основные результаты работы представлены в публикациях:**

1. Колтыгин А.В., Плисецкая И.В. О поведении кальция в литейных магниевых сплавах системы Mg-Al-Zn-Mn // Литейное производство. №8. 2010. С. 2-6.

2. Белов В.Д., Колтыгин А.В., Белов Н.А., Плисецкая И.В. Инновации в области литейных магниевых сплавов // Metallurg. №5. 2010. С. 67-70.

3. Колтыгин А.В., Плисецкая И.В. Перспективы развития магниевых литейных сплавов, связанные с применением кальция в качестве легирующей добавки // Литейщик России. №1. 2012. С. 38-41

4. Колтыгин А.В., Плисецкая И.В. Влияние малых добавок кальция на жидкотекучесть магниевых сплавов // Литейщик России. №6. 2011. С. 41-43.

5. Колтыгин А.В., Базлова Т.А., Плисецкая И.В. Влияние кальция на процесс получения и структуру магния, выплавленного в условиях бесфлюсовой плавки // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. №10 (688). 2012. С. 50-54.

6. Колтыгин А.В., Плисецкая И.В. Улучшение свойств магниевых сплавов типа МЛ5 с помощью добавок кальция / Прогрессивные литейные технологии. Конф. М.: НИТУ «МИСиС». 2011. С. 38-40.

7. Колтыгин А.В., Плисецкая И.В. Особенности плавки магниевых сплавов, легированных кальцием в защитной газовой среде, содержащей элегаз / Прогрессивные литейные технологии. Конф. М.: НИТУ «МИСиС». 2011. С. 40-42.

8. Пат. 2506337 Российская Федерация, МПКС22С23/02 Литейный магниевый сплав / А.В. Колтыгин, В.Д. Белов, Н.А. Белов, А.Н. Алабин, П.В. Петровский, Плисецкая И.В., Павлинич С.П., Аликин П.В., Коробейников Н.И. - №2012148155/02; заявл. 13.11.12; опубл. 10.02.14, Бюл. №4. – 11 с.