

ЦЕНТРАЛЬНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Механіко-технологічний факультет

Кафедра матеріалознавства та ливарного виробництва

«Допущено до захисту»

Зав. кафедрою МЛІВ

к.т.н. доцент

_____Олександр КУЗИК

“ _____ ” _____ 2024 року

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

за другим (магістерським) рівнем
вищої освіти

на тему

**«Дослідження впливу суміші захисних газів на окиснення
магнієвого ливарного розплаву»**

**«Study of the effect of a mixture of shielding gases on the
oxidation of magnesium foundry melt»**

Виконав здобувач вищої освіти:

II курсу, групи ПМ-23М-1

ОПП «Прикладна механіка»

спеціальності 131 Прикладна механіка

_____ Шаврунов Д.І.

Керівник роботи:

к.т.н. доцент _____ Олександр КУЗИК

Рецензент: _____

Центральноукраїнський національний технічний університет
Механіко-технологічний факультет
Кафедра матеріалознавства та ливарного виробництва
Рівень вищої освіти _____магістр_____
Галузь знань _____13 Механічна інженерія_____
Спеціальність _____131 "Прикладна механіка"_____
Освітньо-професійна програма «Прикладна механіка»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувача кафедри _____
к.т.н. доцент, Олександр КУЗИК
“ _____ ” _____2024 року

**ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗА ДРУГИМ
(МАГІСТЕРСЬКИМ) РІВНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ
ОСВІТИ**

Шаврунов Дмитро Ігорович

1. Тема роботи: "Дослідження впливу суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного розплаву"
2. Керівник роботи Кузик Олександр Володимирович, кандидат технічних наук, доцент
Затверджені наказом вищого навчального закладу від "07"серпня 2024 року № 30-13
3. Строк подання роботи до захисту "05"грудня 2024 року _____
4. Метою роботи є дослідження впливу суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ 19 та виявлення найбільш сприятливої захисної газової атмосфери для плавки.
Для реалізації поставленої мети в роботі вирішували наступні задачі:
Проаналізовано захисні газові суміші, що використовуються при плавці магнієвих ливарних сплавів.
Запропонувати лабораторну установку дослідження впливу суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ 19.
Розробити методику дослідження впливу складу захисних газів на окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ 19.
Провести експериментальні дослідження впливу суміші захисних газів: газів-носіїв – CO₂ та N₂, активних газів – SF₆ та HFC-R134a на окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ 19
Визначити ефективні комбінації газів-носіїв і активних газів для створення захисних газових сумішей, які мінімізують утворення оксидів і забезпечують стійкість плівок.

5. Консультанти по роботі, із зазначенням розділів

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ 1	доц., Олександр КУЗИК		
Розділ 2	доц., Олександр КУЗИК		
Розділ 3	доц., Олександр КУЗИК		

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів магістерської роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Розділ 1	02.10	
2	Розділ 2	23.10	
3	Розділ 3	22.11	
4	Графічний матеріал	05.12	

Дата видачі завдання

«4» __09__ 2024 року

Керівник роботи

_____ Олександр КУЗИК

Завдання прийнято до виконання

«_____» _____ 2024 року

_____ Дмитро ШАВРУНОВ

АНОТАЦІЯ

Кваліфікаційну магістерську роботу виконав здобувач вищої освіти Шаврунов Дмитро Ігорович студент II курсу, групи ПМ-23М-1, ОПП «Прикладна механіка» спеціальності 131 Прикладна механіка на тему "Дослідження впливу суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного розплаву", яка складається з пояснювальної записки та ілюстративного матеріалу. Пояснювальна записка містить 65 сторінок тексту, формату А4, 18 рисунка, 9 таблиць. Ілюстративний матеріал містить 1 слайдів.

Кваліфікаційна магістерська робота присвячена впливу суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного розплаву. Магнієві сплави є важливим матеріалом для лиття, зокрема завдяки їхній легкості, здатності демпфувати вібрації та низькій інерційності. Рівномірна дрібнозерниста структура виливків, яка забезпечує покращені механічні властивості, досягається за рахунок швидкого охолодження, модифікуючих добавок або фізичного впливу на розплав. Використання цирконію як модифікатора ефективно подрібнює зерна, але його дія залежить від складу сплаву.

Захисні властивості газових захисних сумішей визначаються їхньою здатністю формувати щільну оксидну плівку, яка запобігає окисленню та займанню. Альтернативні захисні газові суміші, такі як HFC-R134a у поєднанні з CO₂, забезпечують належний захист магнієвих ливарних розплавів і мають менший екологічний вплив. Формування якісних оксидних плівок залежить від складу активного газу та газу-носія. Використання екологічно чистих газових сумішей, таких як CO₂, HFC-R134a та інших, є актуальним напрямом розвитку лиття магнієвих ливарних сплавів.

Запропоновано експериментальну установку для дослідження впливу суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного розплаву МЛ 19 та дозволила змодельовати умови плавки сплаву в різних сумішах захисних газів. Склад захисних газів варіювався: в якості газів-носіїв використовували CO₂ та N₂, активних газів – SF₆ та HFC-R134a.

Техніка аналізу складу оксидної плівки та сплаву забезпечила порівняння результатів для різних умов плавки. Встановлено, що швидкість нагрівання та охолодження розплаву суттєво впливають на формування структури виливків.

Результати досліджень показали, що при витримці розплаву МЛ 19 в суміші захисних газових середовищах угар елементів мінімальний, незалежно від складу газової суміші. Використання CO_2 , N_2 у поєднанні з SF_6 або HFC-R134a забезпечує подібний вплив на вміст компонентів сплаву, хоча в реальних умовах плавки угар може бути більш значним через перемішування розплаву.

Виявлено, що утворення оксидної плівки залежить від активного газу SF_6 , який сприяє збільшенню вмісту фторидів магнію, а HFC-R134a – вуглецевмісних сполук. Найбільш типовими компонентами плівки є оксиди магнію, ітрію, цирконію, а також фториди та вуглецеві фази.

Виявлено, що збільшення концентрації активних газів у суміші призводить до зміни хімічного складу плівки, що обумовлює зростання вмісту фтору при використанні SF_6 . Товщина оксидної плівки варіюється в межах 10... 20 мкм, значення залежать від складу захисної газової суміші.

Використання активних газів SF_6 та HFC-R134a демонструє ефективність у зменшенні окислення магнієвого ливарного розплаву, однак особливості утворення плівки визначаються вмістом компонентів у суміші захисних газів.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: розплав, ливарний алюмінієвий сплав, структура, властивості, суміш газів, оксидна плівка, окиснення, виливок, модифікування.

ABSTRACT

The qualifying master's thesis was completed by the student of higher education Dmitry Igorevich Shavrunov, II year student, group PM-23M-1, OPP "Applied mechanics" specialty 131 Applied mechanics on the topic "Study of the effect of a mixture of shielding gases on the oxidation of magnesium foundry melt" The explanatory note contains 65 pages of text, A4 format, 18 figures, 9 tables. Illustrative material contains 1 slide.

The qualifying master's thesis is devoted to the effect of a mixture of protective gases on the oxidation of magnesium casting melt. Magnesium alloys are an important material for casting, in particular due to their lightness, ability to damp vibrations and low inertia. Uniform fine-grained structure of castings, providing improved mechanical properties, is achieved through rapid cooling, modifying additives or physical impact on the melt. The use of zirconium as a modifier effectively grinds grains, but its effect depends on the composition of the alloy.

The protective properties of gas shielding mixtures are determined by their ability to form a dense oxide film that prevents oxidation and ignition. Alternative shielding gas mixtures, such as HFC-R134a in combination with CO₂, provide adequate protection for magnesium casting melts and have a lower environmental impact. The formation of high-quality oxide films depends on the composition of the active gas and carrier gas. The use of environmentally friendly gas mixtures, such as CO₂, HFC-R134a and others, is an important area of development in the casting of magnesium casting alloys.

An experimental setup is proposed to study the effect of a mixture of shielding gases on the oxidation of magnesium casting melt ML 19 and made it possible to simulate the melting conditions of the alloy in various mixtures of shielding gases. The composition of the shielding gases varied: CO₂ and N₂ were used as carrier gases, SF₆ and HFC-R134a were used as active gases. The technique of analyzing the composition of the oxide film and alloy provided a comparison of the results for different melting conditions. It was found that the heating and cooling rates of the melt have a significant effect on the formation of the casting structure.

The results of the studies showed that when holding the ML 19 melt in a mixture of protective gas environments, the loss of elements is minimal, regardless of the composition of the gas mixture. The use of CO₂, N₂ in combination with SF₆ or HFC-R134a provides a similar effect on the content of alloy components, although in real melting conditions, the loss may be more significant due to melt mixing.

It was found that the formation of an oxide film depends on the active gas SF₆, which contributes to an increase in the content of magnesium fluorides, and HFC-

R134a - carbon-containing compounds. The most typical components of the film are oxides of magnesium, yttrium, zirconium, as well as fluorides and carbon phases. It was found that increasing the concentration of active gases in the mixture leads to a change in the chemical composition of the film, which causes an increase in the fluorine content when using SF₆. The thickness of the oxide film varies within 10... 20 μm, the values depend on the composition of the protective gas mixture.

The use of active gases SF₆ and HFC-R134a demonstrates the effectiveness of reducing the oxidation of magnesium casting melt, but the features of film formation are determined by the content of components in the mixture of protective gases.

KEYWORDS: melt, cast aluminum alloy, structure, properties, gas mixture, oxide film, oxidation, casting, modification.

ЗМІСТ

	стор.
Вступ.....	9
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ЗАХИСНИХ АТМОСФЕР НА ОКИСЛЕННЯ МАГНІЄВОГО ЛИВАРНОГО РОЗПЛАВУ.....	12
1.1 Застосування магнієвих ливарних розплавів та отримання магнієвих виливків.....	12
1.2 Вплив складу суміші захисних газів на спалах магнієвих ливарних розплавів.....	16
1.2.1 Особливості впливу захисних газів при виплавці магнієвих ливарних сплавів.....	17
1.3 Особливості захисту поверхні виливків під час їх отримання.....	24
Висновки по першому розділу, мета і завдання досліджень.....	27
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ВПЛИВУ СУМІШІ ЗАХИСНИХ ГАЗІВ НА ПРОЦЕС ОКИСНЕННЯ МАГНІЄВОГО ЛИВАРНОГО РОЗПЛАВУ.....	29
2.1 Характеристика та плавка ливарного магнієвого сплаву МЛ19.....	29
2.1.1 Вихідні матеріали.....	29
2.2 Експериментальна установка для дослідження взаємодії суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ 19.....	30
2.3 Методика проведення металографічних досліджень алюмінієвих сплавів.....	37
Висновки до другого розділу.....	38
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СУМІШІ ЗАХИСНИХ ГАЗІВ НА ОКИСЛЕННЯ МАГНІЄВОГО ЛИВАРНОГО РОЗПЛАВУ.....	39
3.1 Дослідження впливу складу суміші захисних газів на угар елементів сплаву МЛ19 у процесі плавки.....	39
3.2 Вплив складу суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ19.....	42

3.3 Вплив суміші захисних газів на товщину окисної плівки, що утворюється на поверхні магнієвого ливарного розплаву МЛ19.....	54
Висновки до третього розділу.....	55
ЗАГАЛЬНІ	
ВИСНОВКИ.....	56
Список	використаних
джерел.....	59

ВСТУП

Магній та його сплави відіграють все більш важливу роль в галузях промисловості. Ці конструкційні матеріали широко використовуються в автомобільній та побутової техніки. Легкість у поєднанні з гарним співвідношенням міцності до ваги робить магній та його сплави, придатними для використання в різних галузях промисловості.

Схильність ливарних магнієвих ливарних сплавів до окиснення та спалаху на повітрі та їх невисока корозійна стійкість при порушенні цілісності захисних покриттів є негативними властивостями цих матеріалів. Ливарні магнієві сплави, що використовуються в галузях промисловості, були у своїй більшості, розроблені кілька десятиків років тому, що зумовлює нагальну необхідність розробки нових матеріалів на основі магнію. Найбільш перспективним способом захисту магнієвого ливарного розплаву від окислення під час виплавки є використання газових захисних сумішей.

В умовах здорожчання енергоносіїв та посилення вимог до безпеки навколишнього середовища, виробництво якісного лиття є першорядним завданням ливарного виробництва. Для виробництва конкурентоспроможних виливків необхідно створення ефективної технологічного ланцюжка, що забезпечує отримання виливка, що відповідає вимогам замовника в найкоротший час. До заходів, що дозволяють вирішити таке завдання, відноситься ефективне використання методів, що забезпечують надійний захист розплаву від окиснення та займання, високу чистоту матеріалу виливків по газових та неметалевих включенням. Це досягається внаслідок виключення флюсової технології приготування розплаву із застосування, удосконалення

методів захисту розплаву від займання, рафінування та модифікування розплавів, оптимізації складу магнієвих ливарних сплавів у межах марки, розробки нових складів перспективних сплавів підвищення механічних властивостей, щільності, герметичності та стійкості до спалаху на повітрі магнієвих виливків.

В вітчизняному ливарному виробництві, існуючі технології насамперед орієнтовані на невелику продуктивністю, але забезпечують досить високий рівень експлуатаційних властивостей магнієвих виливків за досить малої серійності виробництва та швидкої зміни номенклатури виготовлення виливків. Це зумовлює орієнтацію ливарної галузі на використання технологій лиття в разові піщані форми, перш за все, що виготовляються з використанням ХТС. У той же час, до використовуваних сплавів пред'являються підвищені вимоги щодо міцності, жароміцності, пожежної безпеки, корозійної стійкості тощо, які повинні досягатися при литті в піщані форми. Це потребує кілька іншого підходу при розробці вітчизняних сплавів та технологій їх плавки та лиття. Основу легуючих композицій при цьому мають становити дорогі РЗМ, що забезпечують найбільше зміцнення магнію та надання металам необхідного набору якостей. У той же час, існуючі промислові магнієві сплави ще не вичерпали свого потенціалу та можуть бути успішно застосовані як матеріал для магнієвих литих деталей. Але їх застосування в цій якості вимагає деякої адаптації до новим умовам виробництва, орієнтованим на використання технології безфлюсової плавки та лиття у форми з ХТС. Тому дослідження впливу суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного розплаву є досить актуальною тематикою.

Метою роботи є дослідження впливу суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ 19 та виявлення найбільш сприятливу захисну газову атмосферу для плавки.

Для реалізації поставленої мети в роботі вирішували наступні задачі:

1. Проаналізовано захисні газові суміші, що використовуються при плавці магнієвих ливарних сплавів.

2. Запропонувати лабораторну установку дослідження впливу суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ 19.

3. Розробити методику дослідження впливу склад захисних газів окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ 19.

4. Провести експериментальні дослідження впливу суміші захисних газів: газів-носіїв – CO_2 та N_2 , активних газів – SF_6 та HFC-R134a на окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ 19

5. Визначити ефективні комбінації газів-носіїв і активних газів для створення захисних газових сумішей, які мінімізують утворення оксидів і забезпечують стійкість плівок.

Наукова новизна

Розроблено механізм захисту розплаву магнієвих ливарних сплавів від спалаху в газових середовищах, що містять різні активні гази та гази-носії. Показано, що найбільш перспективними газами, що забезпечують захист магнієвого розплаву від окиснення в умовах промислової плавки, є елегаз (SF_6) і фреон HFC R134a, що утворюють на поверхні розплаву щільні захисні плівки, що містять переважно оксиди та фториди магнію.

РОЗДІЛ 1.

АНАЛІЗ ЗАХИСНИХ АТМОСФЕР НА ОКИСЛЕННЯ МАГНІЄВОГО ЛИВАРНОГО РОЗПЛАВУ

1.1 Застосування магнієвих ливарних розплавів та отримання магнієвих виливків

Основна частина магнію використовується в якості легуючого компонента для створення різних сплавів, насамперед алюмінієвих та для десульфурзації чорних сплавів. Виливки ж виготовляють переважно методом лиття під високим тиском. Хороша здатність демпфування вібрацій та низька інерція, пов'язана з відносно малою питомою вагою магнієвих деталей, визначає сферу застосування магнієвих сплавів для елементів виробів, працюючих при високих швидкостях чи знакозмінних навантаженнях [4, 5].

Через значну анізотропію властивостей магнієвих сплавів великий вплив на механічні властивості виливки надає розмір зерна, одержуваного в результаті реалізації ливарної технології та подальшої термічної обробки. Відомо, що зменшення розміру зерна магнієвих сплавів підвищує їх механічні властивості, знижує схильність сплаву до утворення гарячих тріщин у процесі формування виливка, підвищує опір корозії [7, 27-29]. Дрібне зерно, що формується у виливку в процесі затвердіння у формі, дозволяє забезпечити рівномірну дрібнозернисту структуру кінцевої деталі.

Дрібне зерно у виливку зазвичай досягається за рахунок:

- швидкого охолодження металу в інтервалі кристалізації;
- введення в розплав модифікуючих добавок;
- фізичного впливу на розплав у процесі затвердіння виливки.

Через особливості вітчизняного ливарного виробництва магнієвих виливків лиття в металеві форми під високим тиском останнім часом практично не практикується. Також не розвинене і застосування фізичних методів на розплав, хоча роботи у цьому напрямі ведуться [21, 22]. Основна маса

магнієвих виливків виходить у разові піщані форми. Невелика частина виробляється у постійні металеві форми (кокілі). Швидкість затвердіння розплаву в таких формах значно нижча, ніж при лиття під високим тиском, і рівномірна дрібнозерниста мікроструктура в цих виливках може бути отримана в умовах вітчизняного виробництва тільки при використанні добавок, що модифікують, в розплав.

Модифікуючі добавок магнієві сплави можуть бути розділені на дві групи: безалюмінієві, до них в основному відносяться сплави, що містять цирконій. Відомо, що цирконій є дуже ефективним модифікатором для магнієвих сплавів, але в присутності алюмінію він утворює стійкі інтерметаліди, які не впливають на сплав, що модифікує. Тому метали, що містять алюміній, не модифікуються цирконієм [11, 25-28].

Механізм модифікування литого зерна у сплавах магнію різними добавками не однаковий. Було давно помічено, що цирконій ефективно подрібнює зерно в магнієвих сплавах, які містять такі елементи як Al, Mn, Si, Fe в якості легуючих елементів, оскільки вони утворюють стійкі інтерметалічні сполуки з Zr, виводячи його з розплаву. Було помічено, що у сплавах, що містять до 1 мас. % Zr формується досить дрібне зерно, причому у центрі литих зерен часто спостерігалися частки, багаті на цирконій [24]. Слід зазначити, що модифікуюча дія цирконію пов'язана з первинним утворенням з розплаву безлічі зародків цирконію, які в чистому вигляді або у вигляді з'єднання з воднем виступає в ролі центрів кристалізації через схожість параметрів кристалічної решітки цирконію $3.20 \text{ \AA}$ у магнію та $3.19 \text{ \AA}$ у цирконію).

Зазначимо, що цирконій надає і модифікуючий ефект за досить малому вмісті, коли його частинки не виявляються всередині зерен магнієвого твердого розчину, тобто, у розплаві при кристалізації відсутнє первинне виділення частинок, багатих на цирконій. Очевидно, що механізм модифікуючого впливу цирконію на магній не такий однозначний.

Останнім часом вважається, що причиною, що призводить до подрібнення зерна магнію при додаванні цирконію та деяких інших елементів,

наприклад, заліза та кальцію, є дія концентраційного переохолодження, яка може бути оцінена за допомогою фактора подрібнення зерна «Growth Restriction Factor», GRF або Q . Поняття чинника подрібнення зерна було запроваджено I. Maxwell and A. Hellawell для опису сплавів Ti-Al, як величина, обернена параметру X : $Q=1/X$, де X - параметр опису швидкості випадання твердого розчину з рідини при кристалізації.

$$Q = m_l(k-1)C_0 \quad (1.1)$$

де m_l - нахил лінії ліквідуса, k - коефіцієнт розподілу, C_0 - вміст легуючого компонента в подвійному сплаві.

Також Q може бути розрахований і для багатокомпонентних систем.

Механізм GRF зводиться до дії концентраційного переохолодження, яке полягає у зародженні нових кристалів попереду фронту кристалізації (в рідині) через утворення перед фронтом кристалізації дуже тонкого шару з підвищеним вмістом легуючого елемента. Вперше явище кристалізаційного переохолодження, яке завжди супроводжує нерівноважну кристалізацію сплаву, було докладно описано ще M.C. Flemings, проте він не вказував на вплив цього фактору на розмір зерна у виливку.

Авторами [32] рекомендується інша формула (2) до розрахунку Q для багатокомпонентних систем, що найбільш підходить для реальних розрахунків, оскільки формула (1) дає не завжди добрий результат:

$$Q = d\Delta T / df_s | f_s \rightarrow 0 \quad (1.2)$$

де f_s – частка твердої фази за відповідного переохолодженні ΔT .

У роботі [7] виходячи з розрахункових показників складено ряд елементів, розташованих у порядку зменшення модифікуючого потенціалу по відношенню до магнію. Виходячи з цих даних найбільш ефективними модифікаторами для магнію є залізо, цирконій і кальцій. Цей висновок було зроблено з розрахунку для відповідних подвійних систем.

Таким чином, Zr розчиняється в рідкому магнії і обмежує ріст зерен твердого розчину на основі магнію (Mg) при його затвердінні і, в той же час, в

процесі затвердіння виливки, утворює фазу, що первинно кристалізується, багату цирконієм [23], численні мікроскопічні частинки якої є підкладками для формування зерен твердого розчину на основі магнію. За рахунок поєднання цих механізмів відбувається ефективно подрібнення зерна в литому магнієвому сплаві, що містить цирконій.

Механізм модифікування сплавів, що містять алюміній, не настільки очевидний. Досі не виявлено ефективного модифікатора, що однаково добре подрібнює зерно у виливках з усіх сплавів, що не містять цирконію. Існує безліч добавок, які впливають на розмір зерна сплавів з алюмінієм, але існує кілька підходів до подрібнення зерна у таких сплавах, ефективних у тому чи іншому випадку [30-32].

Найбільш універсальний спосіб, на основі якого була розроблена ціла серія процесів модифікування магнієвих сплавів, ґрунтується на механізмі формування карбіду алюмінію Al_4C_3 , Al_2MgC_2 який утворюється в сплавах з алюмінієм при обробці розплаву вуглецевмісними речовинами. Мікрочастинки карбіду алюмінію, що виділяються в результаті обробки магнієвого розплаву вуглецевими речовинами служать центрами кристалізації при випаданні з розплаву твердого розчину на основі магнію. Найбільш ефективним способом введення вуглецю в магнієвий розплав є використання сполуки C_2Cl_6 (гексахлоретан) і робота над цим методом модифікування продовжується і в даний час. Однак залишається невирішеним питання токсичності цієї сполуки, тому зараз активно вивчається питання альтернативних способів введення вуглецю, включаючи використання вуглецевмісних сплавів та деревного вугілля. Тим не менш, основним напрямом удосконалення технології введення вуглецю в магнієвий розплав зараз вважається технологія обробки розплаву газоподібними реагентами, що містять вуглець [38, 42]. Це стає особливо актуальним у сучасних умовах, коли використання флюсів при плавці магнієвих сплавів поступово витісняється безфлюсовими технологіями плавки та лиття з використанням захисних газових середовищ, що запобігають окисленню магнієвого розплаву [48]. Необхідно відзначити, що використання

активних газів, що містять вуглець для захисту від окислення магнієвих сплавів, останнім часом характерне не тільки для сплавів, що містять алюміній, але й для сплавів із цирконієм.

1.2 Вплив складу суміші захисних газів на спалах магнієвих ливарних розплавів.

Як правило, захисні властивості магнієвих ливарних сплавів характеризуються температурою спалаху. Для визначення температури загоряння використовуються такі методики як: безперервне нагрівання в печі (використовуються установки ДСК, ТГА); нагрівання стружки у печі; нагрівання пальником; аналіз за допомогою конічного калориметра та ін, на результати яких значно впливає атмосфера. Наприклад, в атмосферах, що містять азот, температура спалаху сплавів Mg-Ca вище, ніж на повітрі [17].

Значний вплив на температуру спалаху мають легуючі елементи, що містяться в сплаві. До елементів, що знижують температуру загоряння, відносять Al, Zn, Cd, Mn, Sn, а до елементів, що підвищують температуру загоряння відносять активні елементи Ca, Be, Sr та РЗМ (Y, Ce, Nd, Gd) [17, 19, 5, 20, 42].

Так додавання ітрію в кількості 2,2% сприяє підвищенню температури спалаху магнію до 641°C, а 3,8% до 660°C. Додаток неодиму в кількості всього 0,5 мас. сприяє підвищенню температури спалаху до 780°C. Ітрій, що є присутнім у сплавах, забезпечує підвищення температури загоряння до 750 °C. Це пов'язано з тим, що сформований оксид може витримувати деформацію до температури 650 °C і після досягнення цієї температури тріщини, що утворюються в плівці, заростають новою оксидною плівкою. Є інформація, що сплави Mg-Zn-РЗМ, що містять фази типу LPSO, мають найбільш високі температури загоряння (780...940 °C). За складом МЛ19 сплав має температуру загоряння на повітрі 750°C за одними даними і 644°C за іншими [20].

Однак, добавка легуючих компонентів сплав на відміну від використання газових захисних сумішей може призводити до небажаних змін структури сплаву. Так, відомо, що додавання Be до сплаву МЛ5 у значних кількостях може призводити до збільшення зерна, щоправда, подальші дослідження показують, що додавання мішметалу на основі Ce, La, Nd, Pr дозволяє знизити негативний вплив Be. Проте, очевидно, що захисне середовище при плавці відіграє провідну роль отриманні якісного сплаву. У зв'язку з цим роботи з удосконалення захисних газових середовищ є актуальні.

1.2.1 Особливості впливу захисних газів при виплавці магнієвих ливарних сплавів.

Найбільш перспективним способом захисту розплаву є використання газових атмосфер. При вивченні впливу атмосфери SO_2 і фторвмісних газів на склад оксидної плівки магнієвого розплаву (чистий магній), в якості газу носія використовували чистий азот і синтетичне повітря ($80\% \text{N}_2 + 20\% \text{O}_2$). Вміст активної добавки становив 1%. Оксидна плівка, що сформована під впливом захисної атмосфери, складалася із тонкого шару оксиду MgO . Товщина плівки становила в межах 100...1000 нм. У разі використання атмосфери SO_2 плівка містила трохи сірки (~ 1 ат. %). В даному випадку механізм захисту заснований на формуванні достатньої тонкої та щільної плівки MgO . За рахунок адсорбції атомів SO_4 або S на поверхні плівки дифузія атомів уповільнюється. В атмосфері N_2 добавки SO_2 і SF_6 не захищають магній, що вказує на те, що швидке початкове утворення MgO необхідне отримання захисних властивостей плівок. У той же час при використанні SF_6 та інших фторвмісних газів, таких як NF_3 (10% в Ar) та ICEON49 (суміш тетрафторетану, перфторпропану і ізобутану) в плівці міститься тільки фтор, а сірки не міститься. Зі збільшенням часу витримки плівки поступово ставали товстішими, а співвідношення F/O у плівках збільшилися. Нарешті, після тривалого впливу фторвмісних атмосфер утворюється фаза MgF_2 .

У роботі [39] зроблено висновок про те, що Ar і N₂ не можуть бути використані як гази-носії для SF₆ і SO₂ так як не дають щільних оксидних плівок. Також у роботі визначено вміст фтору в магнії, що знаходиться в рівновазі з MgF₂ і показано, що воно при температурах плавки не перевищує 100 ppm, а значить, забруднення сплаву фтором при використанні атмосфер, що містять фтор, не відбувається.

Автори роботи [40] вивчали взаємодію чистого магнію з осушеним повітрям, аргоном, сумішшю осушеного повітря з 3,5% SF₆ і сумішшю осушеного повітря з 3,5% HFC-R134a (1,1,1,2-тертафторетан CF₃CH₂F). Для цього продували магній зазначеними газами. Були визначені такі значення товщини оксидних плівок: на повітрі 15...150 нм, в атмосфері суміші з SF₆ 70...100 нм та в атмосфері суміші з HFC-R134a 30...50 нм. За результатами РФА при використанні всіх фторвмісних атмосфер у структурі був присутній MgF₂. Ті самі дослідження проводилися авторами для сплаву Mg-3% Nd. У цьому випадку оксидна плівка при продуванні сухим повітрям складалася з MgO і Nd₂O₃ і була щільною, а у разі використання аргону плівка була пухкою і з тріщинами. Товщини плівок були порівняні з отриманими в дослідках, де використовувався чистий магній. Найбільш ефективною атмосферою захисту сплаву Mg-3% Nd була визнана атмосфера, що містить HFC-R134a. Аналогічне дослідження було проведено і для сплаву Mg-1%Y[92]. Виявлено, що в атмосфері сухого повітря на поверхні сплаву утворюється гладка та щільна оксидна плівка завтовшки 40...60 нм. Під фторвмісними газовими сумішами поверхнева плівка товщиною 30...50 нм складалася з суміші оксидів і фториду MgF₂. Більш гладка і компактніша плівка з оксидами MgO і Y₂O₃ за умови основи утворюється у разі використання 3,5% SF₆ у сухому повітрі і менш гладка і компактна з великим вмістом MgF₂ у разі використання 3,5% HFC-R134a в сухому повітрі. Фаза MgF₂ є ключовою для формування хорошої захисної плівки.

Ефективність суміші HFC-R134a з повітрям було показано на чистому магнії. Зі збільшенням вмісту HFC-R134a в захисній атмосфері склад оксидної

плівки змінюється у бік збільшення вмісту фтору та зниження вмісту кисню. Плівка складається з MgF_2 , C, MgO . При вмісті 0,5% HFC-R134a та 10 хвилинній витримці товщина плівки становить 1...2 мкм. Зі збільшенням вмісту HFC-R134a в газовій суміші товщина оксидної плівки зменшується. Достатня для захисту розплаву концентрація HFC-R134a повинна становити 0,1% при температурі розплаву (660...760°C). При високих температурах концентрація HFC-R134a у суміші може бути збільшена. Та ж газова атмосфера була використана і для плавки сплаву МЛ5 [45, 36]. Зі збільшенням температури розплаву швидкість окиснення зростала, а частка MgF_2 в оксидній плівці знижувалася. При температурі 760°C при вмісті 0,1% HFC-R134a оксидна плівка складається з MgO , Mg_3N_2 , AlN , MgF_2 , а при вмісті 1,0% HFC-R134a плівка складається з MgF_2 і C. Кінетика окиснення чистого магнію і сплаву МЛ5 в атмосферах, що вивчаються, різна. Захисні властивості 1% суміші HFC-R134a з повітрям випробували на магнії. Було показано, що швидкість окиснення сплавів була нижчою, ніж швидкість окиснення чистого магнію. Оксидна плівка на чистому магнії складалася з MgF_2 , C, MgO , як і в інших працях [45, 46]. Плівка, що утворилася додатково містила фазу ZrF_4 на сплаві ME20 містила фазу CeF_4 . Автори пов'язують хороші захисні властивості плівок, що утворилися на сплавах, з наявністю в їхньому складі зазначених вище фторидів цирконію та церію.

В роботі [43] для захисту сплаву AZ91 Стандарт ASTM B80 США використовувалася суміш HFC-R134a/ N_2 і достатньою була визнана концентрація 0,003% за умов повної герметичності печі. Також було показано, що заміщення частини азоту повітрям призводить до зниження вмісту фтору в оксидній плівці і збільшення вмісту кисню. Вказується, що при вмісті 0,01% HFC-R134a захисні властивості зберігалися при температурі 856 °C.

У роботі [27] вивчали взаємодію магнію з газовими атмосферами повітря/ SF_6 з вмістом SF_6 0,1; 0,3 і 1% з різним часом витримки. Витрата газу становила 1000 мл/хв. Збільшення часу витримки з 1 хвилини до 100 хвилин незначно впливає на склад оксидної плівки, що складається з MgO і MgF_2 .

Збільшення вмісту SF_6 газової суміші сприяє підвищенню вмісту фтору і зниження вмісту кисню в оксидній плівці. Товщина оксидної плівки при витримці протягом 1 години в атмосфері повітря з 0,3 SF_6 становила 500 нм. В роботі [38] проводили аналогічний експеримент, але з вмістом SF_6 до 2 %. Авторам також вдалося виявити захисний шар MgF_2 . Товщина шару MgF_2 становила від 300 нм до 3 мкм. Також було показано, що при високих температурах за рахунок високого тиску пара магнію відбувається руйнування шару MgF_2 . Дослідження параметрів оксидної плівки, отриманої на сплав при його взаємодії з атмосферою 2% SF_6 /повітря, показали, що наявність алюмінію в сплаві призводить до утворення шпинелі, що підвищує захисні властивості оксидної плівки. В роботі [42] вивчали процес плавки сплаву МЛ5 в атмосфері, що містить від 0,1 до 1,5% SF_6 , а як газ носія використовували суміш CO_2 з 10% повітря. Підвищення температури розплаву сприяє підвищенню вмісту фтору в оксидній плівці. Вміст SF_6 у захисному газі практично не впливає на товщину оксидної плівки, у той час як збільшення часу витримки та температури розплаву сприяють її збільшенню.

У роботах [35-36] вивчали вплив на магній газової атмосфери SO_2 . Дослідження проводили з вмістом SO_2 до 2 % та використанням газу носія азоту. Витрата газової суміші склала 1000 мл/хв. Було показано, що із збільшенням концентрації SO_2 у газовій атмосфері підвищується товщина оксидної плівки. Поверхня плівки при вмісті 0,1 та 0,3 % SO_2 була гладкою. При великих вмістах газу поверхня плівки стає нерівною. У складі плівки були присутні магній, кисень та сірка. Вміст кисню і сірки збільшувалося зі збільшенням вмісту SO_2 газової суміші. Плівка складалася з MgO , MgS і MgSO_4 . Для забезпечення високих захисних властивостей важливим є утворення MgSO_4 , яке можливе при вмісті SO_2 більше 0,5%. Результати аналогічних експериментів, де як газ носія використовувалася суміш азоту і повітря, представлені в роботах [37-38]. Виявлено що при однаковому вмісті SO_2 суміші, що містять невелику кількість або взагалі не містять азоту, мають найкращі захисні властивості. При цьому також виявилось, що зі збільшенням вмісту

повітря товщина оксидної плівки зменшувалася. У разі використання складів газових захисних сумішей, що не мають захисних властивостей, утворювалася оксидна плівка товщиною 8...9 мкм, а при використанні складів з високими захисними властивостями утворювалася оксидна плівка товщиною 2...4 мкм. При цьому плівка з високими захисними властивостями складалася з таких чотирьох шарів:

- 1) внутрішній $\text{MgO}+\text{MgS}$;
- 2) шар MgO ;
- 3) шар $\text{MgO}+\text{MgSO}_4$;
- 4) зовнішній шар MgSO_4 .

У роботі [59] вивчали взаємодію сплаву МЛ5 з 05% SO_2 . В якості газу носія використовували суміш повітря і азоту в різному співвідношенні. Показано, що захисна плівка утворюється лише у разі використання газової суміші носія великої кількості повітря (>90 %). Додавання повітря призводить до збільшення вмісту кисню та сірки у оксидній плівці. При малому вмісті повітря (менше 40%) в оксидній плівці не міститься сірки. Оксидна плівка переважно складається із суміші MgO і MgS . При тривалій витримці в оксидній плівці утворюється MgSO_4 та її захисні властивості знижуються. MgS має значення фактора Піллінга – Бедвордса 1,4.

Іноді добавки, що підвищують температури спалаху, використовуються спільно з газовими сумішами. Було досліджено вплив добавок Ca і Be в магній на температуру займання сплаву при плавці в атмосфері суміші 10% SF_6 в CO_2 . У цьому випадку оксидна плівка складалася з CaO , MgO та BeO .

Так в роботі [44] порівняли процеси плавки сплаву $\text{Mg}-7,2\% \text{CaO}$ в атмосферах повітря та суміші газів SF_6/Ar . В цьому випадку на повітрі утворюється оксидна плівка із суміші CaO та MgO товщиною 900 нм. При плавці в атмосфері SF_6/Ar утворюється шар тих же оксидів товщиною 200 нм, тобто утворення MgF_2 не відбувалося. Це означає, що наявності у сплаві кальцію саме він визначає захисні властивості оксидної плівки сплаву та використання захисної атмосфери недоцільно.

Показано, що при плавці сплаву $\text{Mg-3,5\%Y-0,8\%Ca}$ в атмосфері осушеного повітря температура займання перевищує 900°C . Зазначається, що оксидна плівка в цьому випадку двошарова. Зовнішній шар складається з оксидів MgO і CaO , а внутрішній шар Y_2O_3 . Вивчалася температура займання сплавів Mg-Y-Ca-Ce . Ряд сплавів (наприклад $\text{Mg-3\%Y-0,8\%Ca-0,2\% Ce}$) мали температуру займання вище 940°C . У таких сплавах оксидна плівка складається з оксидів MgO , Y_2O_3 та CaO .

У роботі [45] досліджували вплив газових сумішей ($0,3\% \text{SF}_6$ або $0,3\% \text{HFC-R134a}$ або $0,3\% \text{SO}_2$)/повітря на температуру займання та склад оксидної плівки сплавів. Суміш, що містить HFC-R134a показала хороші захисні властивості за всіх умов, у тому числі при переміщенні розплаву в атмосферу навколишнього повітря, що важливо для реальних умов заливання. Так час до займання за температури 720°C для атмосфер ($0,3\% \text{SF}_6$, HFC-R134a , SO_2)/повітря склало 98, 156 та 9 секунд відповідно. У разі закритої атмосфери достатня концентрація газу HFC-R134a у повітрі може становити $0,03\%$. Вміст фтору в оксидній плівці утвореної HFC-R134a вище, ніж у утвореній SF_6 (за даними при плавці в атмосфері з SF_6 вміст в оксидній плівці MgF_2 становить 13% , а при плавці в атмосфері, що містить HFC-R134a , вміст MgF_2 в оксидній плівці сягає 50%). Зі збільшенням часу витримки вміст фтору в оксидній плівці зростає, а кисню знижується під час використання обох газів. Вказується, що HFC-R134a є хорошим кандидатом для заміни SF_6 але тільки у разі використання його в суміші з N_2 або CO_2 в якості газу носія. Також є відомості про негативний вплив на обладнання (прискорення корозії) через наявність парів HF , що з'являються в процесі плавки при розкладанні реагенту HFC-R134a .

Автори роботи [13] вивчали можливість використання газової атмосфери, де як газ носія використовувався CO_2 або сухе повітря, а як активний газ $0,5\ldots 2\% \text{HFC-R134a}$ в промислових умовах на підприємстві. Результати більш ніж 150 плавок сплавів Mg-Al-Zn , показали, що HFC-R134a в суміші як з повітрям, так і CO_2 може забезпечити такий же захист як атмосфери, що містять SF_6 або

SO₂. Показано, що для більш високих температур ведення плавки, потрібно велика концентрація HFC-R134a в газовій суміші, що актуально для сплавів, що містять цирконій. Також спостерігалось підвищений вміст HF в атмосфері тигля (поруч із піччю ПДК HF не було перевищено) у тому випадку, коли як газ носія використовувалося сухе повітря. За вартістю заміна SF₆ на HFC-R134a призвела до зниження вартості захисної газової суміші (з урахуванням зниження витрати) більш ніж удвічі.

Утворення захисного шару вивчалось при плавлі магнію в атмосфері CO₂ (80...100%) / повітря, при цьому товщина оксидного шару MgO-C складала від 500 нм до 12 мкм і вона збільшувалась зі збільшенням часу витримки та вмісту CO₂ в газовій суміші [14]. Було показано, що підвищення вмісту CO₂ сприяє підвищенню захисних властивостей оксидної плівки.

З екологічної точки зору SF₆ має дуже сильний вплив на глобальне потепління (GWP – gas warming potential). Альтернативою є різні фторвмісні сполуки (HFC-R134a, HFE7100, Novac 612 та ін.), що у стадії обговорення ЄС, оскільки їх GWP значно менше ніж в SF₆. Можливе застосування BF₃ для якого GWP=0. Але водночас це високотоксичний та їдкий газ. В якості заміни також рекомендується SO₂ і CO₂ але і до їх використання є ряд питань, так як SO₂ є токсичним газом, а CO₂ може дисоціює з утворенням CO, який також токсичний.

Важливим також є питання впливу газових атмосфер на утворення неметалевих включень у сплавах. Так використання SO₂ призводить до утворення MgO, MgSO₄ і MgS, а використання атмосфер, що містять SF₆ або інші фторвмісні гази до утворення MgO і MgF₂ [49]. У зв'язку з цим, при використанні газових атмосфер важливою є правильна організація процесу плавлення та заливання розплаву, яка дозволить мінімізувати забруднення розплаву.

В роботі [15] як захисна атмосфера для плавки магнію і сплавів типу МЛ5 використовували сніг CO₂ (лускатий сухий лід). Технологію було випробувано як на малих об'ємах розплаву (3 кг), так і на промисловій печі (200 кг).

У роботах [43, 44] представлені різні комерційні рішення (процеси) одержання газових атмосфер, пропоновані на ринку різними виробниками. Автори виділяють наступні суміші на заміну містять SF_6 і SO_2 :

- 1) 1) AM-CoverTM (містить HFC-R134a);
- 2) 2) NOVECTM 612 (містить $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$);
- 3) 3) MagShieldSystem (містить BF_3);
- 4) 4) COOLCOM (сніг CO_2).

Всі ці суміші мають певний вплив на навколишнє середовище, але набагато менше, ніж SF_6 . Найбільш екологічною технологією слід вважати COOLCOM.

1.3 Особливості захисту поверхні виливків під час їх отримання

На сьогодні в ливарній галузі переважають способи отримання виливків з магнієвих сплавів у піщані разові форми, в основному на основі сумішей, що містять різні синтетичні зв'язуючі, твердіючі в холодній оснастці (ХТС). Лиття в разові форми передбачає додавання інгібіторів горіння (або як їх ще називають антипригарні присадочні матеріалів) у формувальну суміш. Їхня присутність у формі спрямована на запобігання утворення таких дефектів як: пригар, раковини, засмічення та інших поверхневих дефектів. В якості добавок використовуються сірка, борна кислота, фторборат калію, фторсилікат амонію, карбамід, борна кислота, бура, метилцелюлоза, сульфати, амонійні та вуглекислі солі окремо або у різних комбінаціях.

Для лиття магнієвих сплавів все частіше замість піщано-глинистих форм застосовуються форми з холодних сумішей (ХТС). Зазвичай ХТС складаються з кварцового піску, синтетичного сполучного каталізатора затвердіння та покращуючих добавок. Основні процеси, що застосовувані в галузі за кордоном для лиття магнієвих сплавів, де для затвердіння використовуються рідкі реагенти: пеп-сет і новатан (фенольно-уретанові сполучні). Тим не менш, особливо у вітчизняній промисловості, часто використовуються та інші

процеси, наприклад, фуран (фуранові, фенолофуранові та карбамідофуранові сполучні) та альфа сет (лужні фенолформальдегідні сполучні). До недавнього часу було популярне використання для лиття магнієвих сплавів карбамідоформальдегідні сполучних (кріплювач М-3), затвердіваючим кислотним каталізатором. Ця композиція при всіх своїх недоліках, успішно використовувалася для отримання магнієвих виливків, оскільки притермодеструкції карбамідного сполучного виділявся у т.ч. аміак, що перешкоджає окисленню магнію.

Оскільки кількість інгібітора, що додається, залежить від вологості суміші (що вища вологість, тим більше інгібітора потрібно) форми з ХТС [48] мають перевагу перед піщано-глинистими формами при литті магнієвих сплавів, тому що мають низьку вологість. Також кількість інгібітора залежить від температури заливки, складу заливається сплаву, та товщини стінки виливки. Інгібітори, як правило, є летючими або виділяють газоподібні речовини в процесі нагрівання, а значить, при нагріванні форми їх концентрація в області контакту форми та металу згодом знижується і потрібно заповнення інгібітора з областей, що знаходяться на відстані від області контакту. Тому чим товщі стінка виливки, тим нижча швидкість охолодження і тим більша кількість інгібітору потрібно. Важливим завданням є забезпечення однорідності складу антипригарної добавки та однорідність її розподілу в матеріал форми. На однорідність розподілу добавки інгібітора формувальної або стрижневої суміші впливає її гранулометричний склад.

Використання інгібіторів може несприятливо позначатися на екологічну обстановку в цеху. Недоліком фтористих інгібіторів (кислий фтористий амоній, борфтористий амоній, фтористий амоній) є висока токсичність. Велика кількість сірки призводить до утворення SO_2 . У зв'язку з цим зниження кількості шкідливих виділень і для економії дорогих інгібіторів іноді замість або разом з добавками до суміші, використовують протипригарні фарби для ливарних форм, що містять інгібітор. Однак, для масивних виливків використання виключно покриттів (фарб) загрожує займанням розплаву.

У літературі також є кілька робіт з використання інгібіторів у керамічних формах для магнієвих виливків, що виготовляються методом лиття за моделями, що виплавляються. Як інгібітори використовуються ті ж компоненти, що і для лиття в піщані форми, але інгібітор наноситься на поверхню форми після просушування.

Найбільш перспективним способом захисту магнієвого ливарного розплаву від окислення під час виплавки є використання газових атмосфер. Як правило захисна атмосфера складається із суміші двох газів: газу носія та активного газу. Зазвичай газ носій – це інертний газ по відношенню до магнієвого розплаву, а активний газ змінює склад оксидної плівки магнієвого розплаву і тим самим підвищує її захисні властивості. Газом носієм зазвичай є у використанні аргон (Ar), азот (N_2), двоокис вуглецю (CO_2), сухе або синтетичне повітря ($20\% O_2 + 80\% N_2$). До активних газів, що використовуються при плавці магнієвих сплавів, відносять шести фтористу сірку (SF_6), двоокис сірки (SO_2).

В країнах Європейського Союзу з 1 січня 2018 року заборонено використання шести фтористу сірку SF_6 у захисних газах для плавки магнієвих ливарних сплавів [23]. З екологічної точки зору SF_6 має дуже сильний вплив на глобальне потепління (GWP – gas warming potential), яке перевищує вплив CO_2 у більш ніж 23000 разів [42]. Що сприяло розробці та запатентовані наступних комерційних технологій виплавки магнію: AM-CoverTM (містить фреон HFC-134a); NOVECTTM 612 (містить $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$); Mag Shield System (містить BF_3) COOLCOM (CO_2). Використання нових складів газових сумішей на підприємствах компанії “Magnesium electron” показало, що фреон HFC-134a в суміші як з повітрям, так і з CO_2 може забезпечити такий же захист як SF_6 або SO_2 , що містять атмосфери, але при його використанні спостерігалось підвищений вміст HF в атмосфері тигля (поряд із піччю ПДК НР не було перевищено) у тому випадку, коли як газ носія використовувалося сухе повітря. Заміна SF_6 на HFC-134a призвела до зниження вартості газу (з урахуванням зниження витрати) більш ніж удвічі [13].

Ливарні магнієві сплави, що містять РЗМ, наприклад, МЛ19 ДСТУ 2551-94, що застосовуються для отримання литих деталей, що містять у своєму складі різні РЗМ та при окисленні цього сплаву на повітрі основу плівки становить оксид РЗМ, у разі МЛ 19 ітрію, а не оксид магнію. Поведінка подібних сплавів у газовій атмосфері маловивчена і становить значний теоретичний та практичний інтерес [25].

Висновки по першому розділу, мета і завдання досліджень.

1. Магнієві сплави є важливим матеріалом для лиття, зокрема завдяки їхній легкості, здатності демпфувати вібрації та низькій інерційності.

2. Рівномірна дрібнозерниста структура виливків, яка забезпечує покращені механічні властивості, досягається за рахунок швидкого охолодження, модифікуючих добавок або фізичного впливу на розплав. Використання цирконію як модифікатора ефективно подрібнює зерна, але його дія залежить від складу сплаву.

3. Захисні властивості газових захисних сумішей визначаються їхньою здатністю формувати щільну оксидну плівку, яка запобігає окисленню та займанню.

4. Альтернативні захисні газові суміші, такі як HFC-R134a у поєднанні з CO₂, забезпечують належний захист магнієвих ливарних розплавів і мають менший екологічний вплив. Формування якісних оксидних плівок залежить від складу активного газу та газу-носія. Використання екологічно чистих газових сумішей, таких як CO₂, HFC-R134a та інших, є актуальним напрямом розвитку лиття магнієвих ливарних сплавів.

Метою роботи є дослідження впливу суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ 19 та виявлення найбільш сприятливу захисну газову атмосферу для плавки.

оптимального складу сумішей захисних газів для мінімізації окиснення магнієвого ливарного розплаву та покращення якості отриманих виробів.

Об'єкт дослідження: Процес окиснення магнієвого ливарного розплаву.

Предмет дослідження: Вплив різних сумішей захисних газів на інтенсивність окиснення магнієвого ливарного розплаву.

Для реалізації поставленої мети в роботі вирішували наступні задачі:

1. Проаналізовано захисні газові суміші, що використовуються при плавці магнієвих ливарних сплавів.
2. Запропонувати лабораторну установку дослідження впливу суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ 19.
3. Розробити методику дослідження впливу склад захисних газів окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ 19.
4. Провести експериментальні дослідження впливу суміші захисних газів: газів-носіїв – CO_2 та N_2 , активних газів – SF_6 та HFC-R134a на окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ 19
5. Визначити ефективні комбінації газів-носіїв і активних газів для створення захисних газових сумішей, які мінімізують утворення оксидів і забезпечують стійкість плівок.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ВПЛИВУ СУМІШІ ЗАХИСНИХ ГАЗІВ НА ПРОЦЕС ОКИСНЕННЯ МАГНІЄВОГО ЛИВАРНОГО РОЗПЛАВУ

2.1 Характеристика та плавка ливарного магнієвого сплаву МЛ19

2.1.1 Вихідні матеріали

Матеріал для дослідження використовували готову шихту сплав МЛ19 ДСТУ 2856-93, склад сплаву відповідно до сертифіката якості представлений у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1– Фактичний хімічний склад сплаву МЛ 19 та склад за ДСТУ 2856-93

Сплав МЛ 19	Вміст основних елементів, % мас.										
	Mg	Zn	Zr	Nd	Y	Al	Si	Fe	Ni	Cu	Be
ДСТУ 2856-93	реш.	0,1...0,6	0,4...1,0	1,6...2,3	1,4...2,2	до 0,03	до 0,03	до 0,01	до 0,005	до 0,03	до 0,001
Аналіз	реш.	0,41	0,68	1,85	2,41	-	-	-	-	-	-

Як видно, склад сплаву відповідає ДСТУ 2856-93 як за основними елементами, так і за домішками. Оскільки основним методом дослідження складу в роботі був мікрорентгеноспектральний аналіз, додатково визначили склад сплаву методом мікрорентгеноспектрального аналізу. Використовували скануючий електронний мікроскоп РЕМ-106 (рис. 2.1) з приставкою енергодисперсійного мікроаналізу.

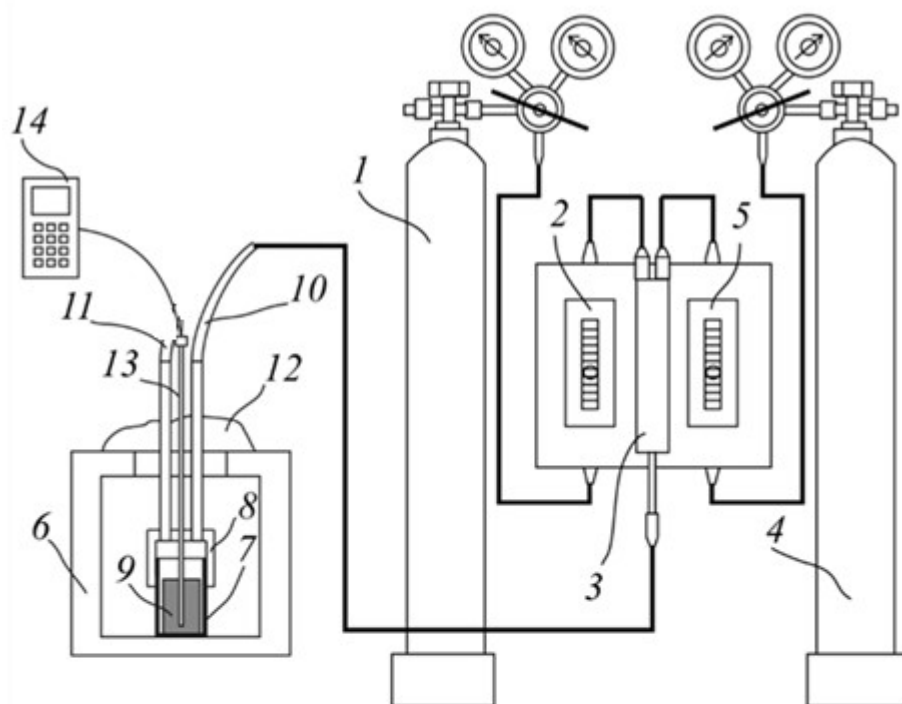


Рисунок 2.1 – Скануючий електронний мікроскоп РЕМ-106

Склад сплаву визначали на двох зразках, вирізаних з центру та краю злитка сплаву МЛ 19. На кожному зразку аналізували три ділянки площею 1x1 мм. Можна бачити, що склад сплаву за результатами мікрорентгено-спектрального аналізу наведено в таблиці 2.1. Nd і особливо Y в сплаві значно відрізняються від вмісту, представленого в сертифікаті якості. Очевидно, що спектральний метод, який використовується в заводських умовах набагато точніше, ніж мікрорентгеноспектральний аналіз, але для того, щоб порівнювати вихідний склад сплаву зі складом сплаву після його переплаву в атмосфері захисного газу та визначення угару елементів краще використовувати саме результати мікрорентгеноспектрального аналізу.

2.2 Експериментальна установка для дослідження взаємодії суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ 19

Для вивчення взаємодії магнієвого розплаву з газовими сумішами було зібрано спеціальну установку, що складається з печі та системи змішування та подачі газів [25]. На рисунку 2.2 представлено схему комплексно-дослідної установки.



1 – балон; 2 – ротаметр; 3 – змішувач; 4 – балон; 5 – ротаметр; 6 – піч;
 7 – сталевий тигель; 8 – стальова кришка; 9 – сплав МЛ 19; 10, 11 – трубка для
 підведення та відведення суміші газів, відповідно; 12 – каолінова вата;
 13 – хромель-алюмелева термопара; 14 – термовимірювач

Рисунок 2.2– Схема комплексно-дослідної установки для дослідження взаємодії суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ 19

Дослідження взаємодії суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ 19 проводили наступним чином, активний газ (шестифториста сірка SF_6 або фреон HFC-R134a) з балону 1 через редуктор подавали в ротаметр 2 який використовувався для контролю витрати активного газу, на якому було встановлено необхідну витрату газу. З ротаметра активний газ подавався в змішувач 3. Газ носій (двоокис вуглецю або азот) з балона 4 через редуктор подавався в ротаметр 5 на якому встановлювали контроль витрати газу носія. З ротаметра газ носій подався в змішувач 3. На рисунку 2.3 представлений зовнішній вигляд системи змішування та подачі суміші захисних газів.



Рисунок 2.3 – Зовнішній вид системи змішування суміші захисних газів

У піч опору 6 встановлювався сталевий тигель 7 зі сталевою кришкою 8. В тигель встановлювалася шихтова заготовка 9 зі сплаву МЛ 19. Її поверхня з усіх боків зачищалася на наждачному крузі. Маса шихтової заготовки становила 120...130 г. У сталеву кришку були вварені дві трубки з діаметром каналу 12 мм для підведення 10 і 11 відведення суміші газу носія з активним газом.

Суміш захисних газів, що відводиться через трубку 11 відводився шлангом у вентиляцію. Щоб забезпечити герметичність тигля, кришка насаджувалась на тигель внапуск, а зазори промазували замазкою. Відкриту частину печі закривали каоліновою ватою 12. У тиглі була встановлена

хромель-алюмелева термопара 13в сталевому кожусі діаметром 4 мм. На кінчик термопари надягали алундовий ковпачок, щоб після проведення експерименту її можна було витягнути та використати повторно. Термопара була підключена до термовимірника 14та блоку управління печі. Використовували термовимірювач BTM-4208SD фірми Lutron (Ізраїль). За допомогою термопари 13, розташованої в тиглі, керували нагріванням печі. На рисунку 2.5 представлений зовнішній вигляд експериментальної установки (без системи змішування газів).



Рисунок 2.5 - Зовнішній вигляд експериментальної установки.

Під час дослідження вмикали нагрівання печі та одночасно починали подавати суміш активного захисного газу та газу носія. Склад та витрата захисних газових сумішей представлений у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2– Склад суміші захисних газів та їх витрата

№ Експерименту	Газ				
	Носій		Активний		
	Тип газу	Вміст, % об.	Тип газу	Витрата газу, мл/хв	Вміст, % об.
1	CO ₂	основ.	SF ₆	15	1,5
2	N ₂		SF ₆	15	1,5
3	N ₂		SF ₆	75	7,5
4	CO ₂		фреон HFC-R134a	15	1,5
5	N ₂		фреон HFC-R134a	15	1,5
6	N ₂		фреон HFC-R134a	75	7,5

Як газ носія використовували двоокис вуглецю (CO₂) вищого ґатунку і азот (N₂) особливої чистоти марки 5,0. Як активні гази використовували шестифтористу сірку (SF₆) і фреон HFC-R134a. Витрата газу носія задавали рівним 1000 мл/хв. Витрата активних газів була різною і становила 15 і 75 мл/хв, що відповідає 1,5 або 7,5 об. % від обсягу газу носія. Нагрівання здійснювали до температури 780°C. Після досягнення цієї температури проводилася витримка протягом однієї години. Після цього піч вимикали.

Середня швидкість нагрівання, визначена за графіком, становила ~22 °C/хв. На кривих є точка *а*. У цей момент відбувалося різке зниження температури до 650...660°C пов'язане з початком плавлення шихтової заготовки. Далі температура знову починала підвищуватися і досягала пікового значення, позначеного на графіках *б*. Середнє значення цієї точки становило 820 °C. Це підвищення температури пов'язані з інерційністю печі. Далі температура знижувалася і знаходилася в межах 780±10°C (ділянка позначена). Після годинної витримки нагрівання вимикали та витягали тигель із печі. На ділянці графіка, що відповідає охолодженню, можна бачити точку *г*, поява якої

пов'язана з виділенням тепла при кристалізації сплаву. Середня температура в точці г становила $\sim 630^{\circ}\text{C}$, що близько температури ліквідації сплаву МЛ19. За графіком було розраховано середню швидкість охолодження, що склала $\sim 6^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.

Після охолодження кришку відокремлювали від тигля. Зовнішній вигляд виливка в тиглі, показано на рисунку 2.7.



Рисунок 2.7– Зовнішній вигляд виливка в тиглі

За допомогою механічної пили відрізали донну частину тигля разом із злитком. Для кожного експерименту використовувався новий тигель. Вірізали зразки для аналізу складу оксидної плівки та для хімічного аналізу.

З кожного зливка вірізали три зразки. Нижній центральний і верхній центральний зразки використовувалися для визначення складу сплаву та подальшого обчислення чаду легуючих елементів. Верхній центральний і

верхній крайній зразки використовувалися для аналізу складу оксидної плівки на поверхні виливка. Області, для яких проводився аналіз, позначені на схемі відповідним кольором.

Для аналізу складу оксидної плівки, складу сплаву та вивчення мікроструктури використовували скануючий електронний мікроскоп РЕМ 106 з приставкою енергодисперсійного мікроаналізу. Склад сплаву визначали за допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу на трьох ділянках розмірами 1х1 мм.

2.3 Методика проведення металографічних досліджень алюмінієвих сплавів

Дослідження мікроструктури проводилося на мікроскопі МІМ-8 у відбитому світлі при збільшеннях 100 та 200 разів (рис. 2.9). Оцінку отриманої структури для алюмінієвого сплаву проводили за ГОСТ 3443-87.



Рисунок 2.8 – Загальний вид металографічного мікроскопу МІМ-8

Для виявлення мікроструктури зразки механічно обробляли до чистоти $Ra \leq 1,6$ мкм і протравлювали в 4% спиртовим розчином HNO_3 (ГОСТ 4461-77). Підготовка шліфів виконували для металографічних досліджень та проводили на шліфувально-полірувальному верстаті із застосуванням абразивного матеріалу а саме - алмазної пасти. Для дослідження зразки мікроструктури розрізали на шаблонах на відстані 15 мм від торця. Визначення розмірів структурних складових визначали методом випадкових січень. Статистичну обробку отриманих експериментальних даних виробляли за допомогою стандартного пакета Microsoft Office Excel.

Висновки до другого розділу

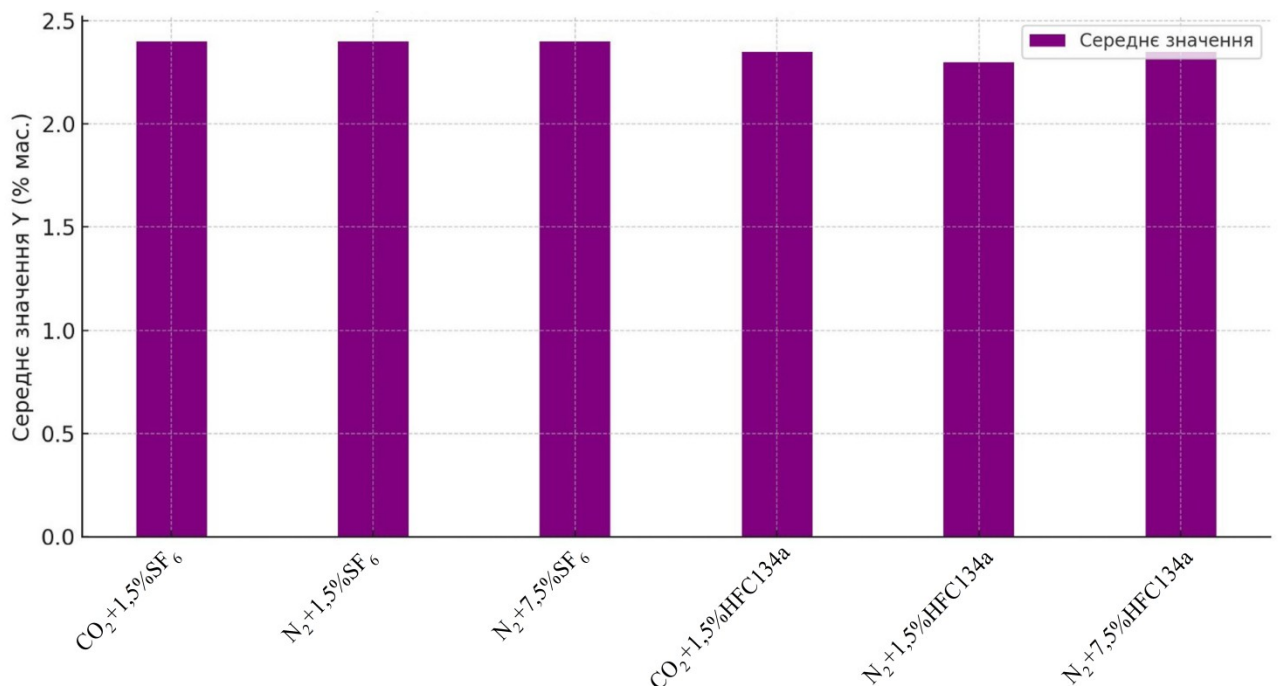
1. Проведений аналіз складу сплаву МЛ19 показав, що його характеристики відповідають нормам ДСТУ 2856-93. Метод мікрорентгеноспектрального аналізу забезпечив точність визначення складу для оцінки впливу захисних газів.
2. Розроблена експериментальна установка дозволила змодельовати умови плавки магнієвого ливарного сплаву МЛ19 в різних сумішах захисних газів.
3. Склад захисних газів варіювався: в якості газів-носіїв використовували CO_2 та N_2 , активних газів – SF_6 та HFC-R134a .
4. Техніка аналізу складу оксидної плівки та сплаву забезпечила порівняння результатів для різних умов плавки.
5. Встановлено, що швидкість нагрівання та охолодження розплаву суттєво впливають на формування структури виливків.

РОЗДІЛ 3.

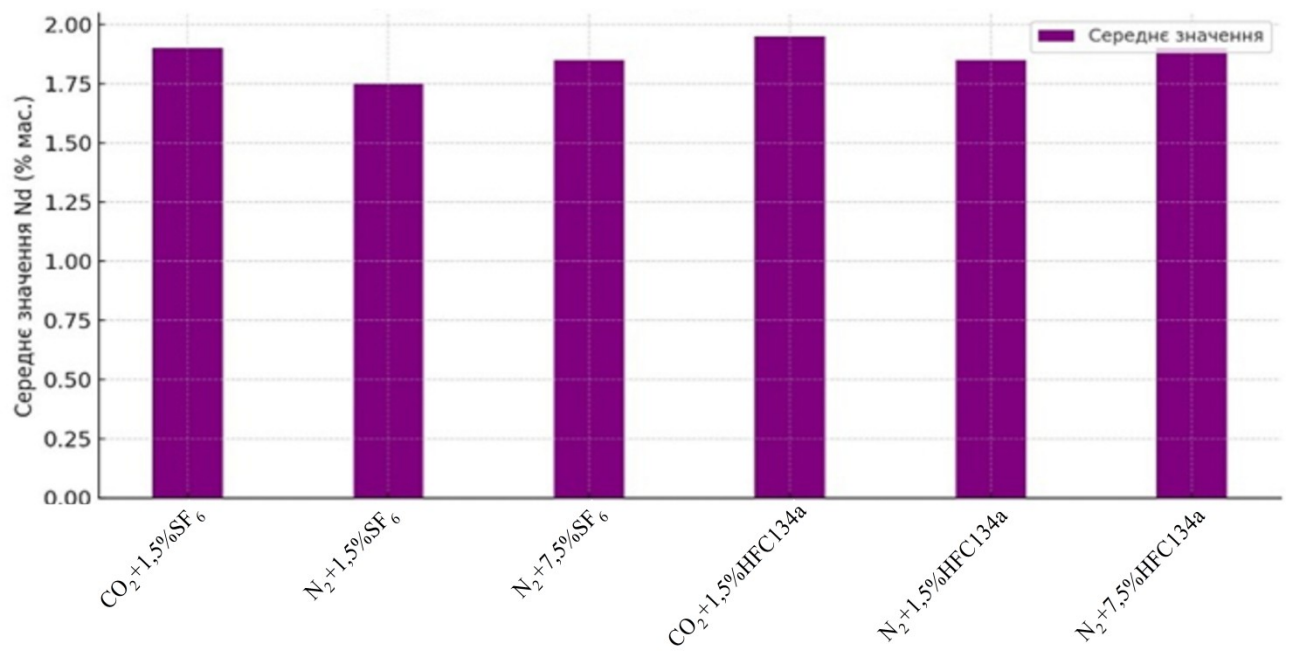
ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СУМІШІ ЗАХИСНИХ ГАЗІВ НА ОКИСЛЕННЯ МАГНІЄВОГО ЛИВАРНОГО РОЗПЛАВУ

3.1 Дослідження впливу складу суміші захисних газів на угар елементів сплаву МЛ19 у процесі плавки.

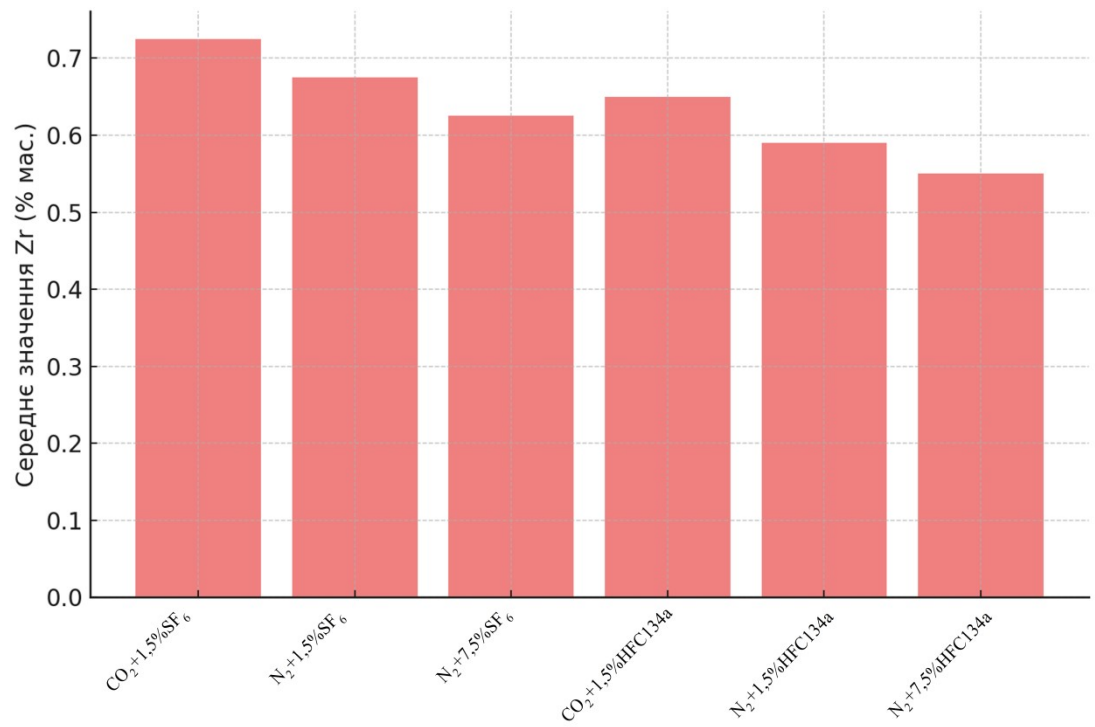
Всі досліди пройшли успішно на рисунку 3.1 представлений хімічний склад зразків, вирізаних з виливків, отриманих під час експерименту. Для кожного поєднання газової суміші проводилося два експерименти. Оскільки швидкість охолодження виливків була малою, спостерігалася деяка різниця між вмістом елементів вгорі і внизу виливка, тому для кожного варіанту складу газової суміші представлено середнє значення, визначені на зразках, вирізаних з верхньої частини виливків та з нижніх частин.



a)



б)



в)

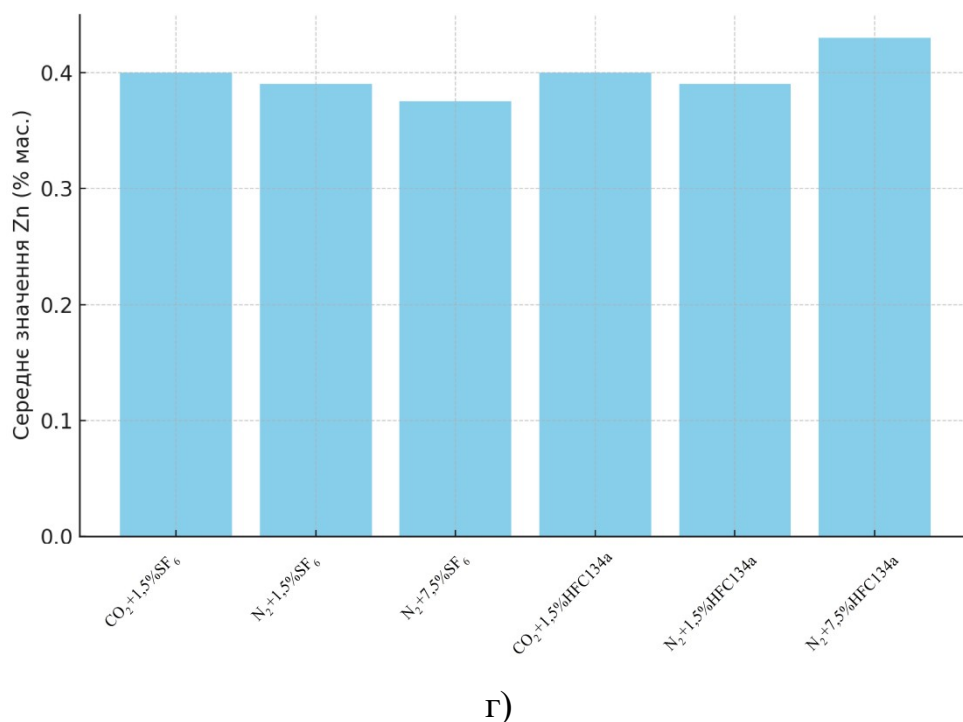


Рисунок 3.1 – Вміст елементів у сплавах: а – ітрій (Y); б – неодим (Nd);
в – цирконій (Zr); г – цинк (Zn).

З урахуванням довірчих інтервалів виявлено, що чад у виливках по кожному з елементів практично відсутня. Можна зробити висновок, що використання всіх поєднань газових сумішей не призводить до значного вибіркового чаду компонентів при витримці розплаву в них протягом 1 години при температурі 780°C. З графіків (рис.3.1) можна бачити, що вміст легуючих елементів зазвичай вищий у нижній частині зливка. Це особливо добре видно для цирконію (рис. 3.1 в). Сказати, що у звичайних умовах плавки буде отримано аналогічний результат не можна.

У звичайних умовах плавки відбувається періодичне перемішування розплаву з порушенням оксидної поверхневої плівки. З цієї причини чад елементів у реальних умовах буде набагато вищим. З іншого боку, дані результати корисні для порівняння дії різних газових середовищ у процесі лиття під низьким тиском. В даному випадку умови матимуть деяку подібність до експериментальних. У будь-якому випадку можна зробити висновок про те, що чад при плавці в суміші захисних газів, де як газ носія використовуються

CO₂ або N₂, а як активний газ SF₆ або фреон HFC-R134a однаковий для всіх компонентів і має незначну величину.

3.2 Впливу складу суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного сплаву МЛ19

На рисунку 3.2 представлений зовнішній вигляд поверхні виливків, отриманих при переплаві вихідної заготовки зі сплаву МЛ19 в різних сумішах захисних газів.

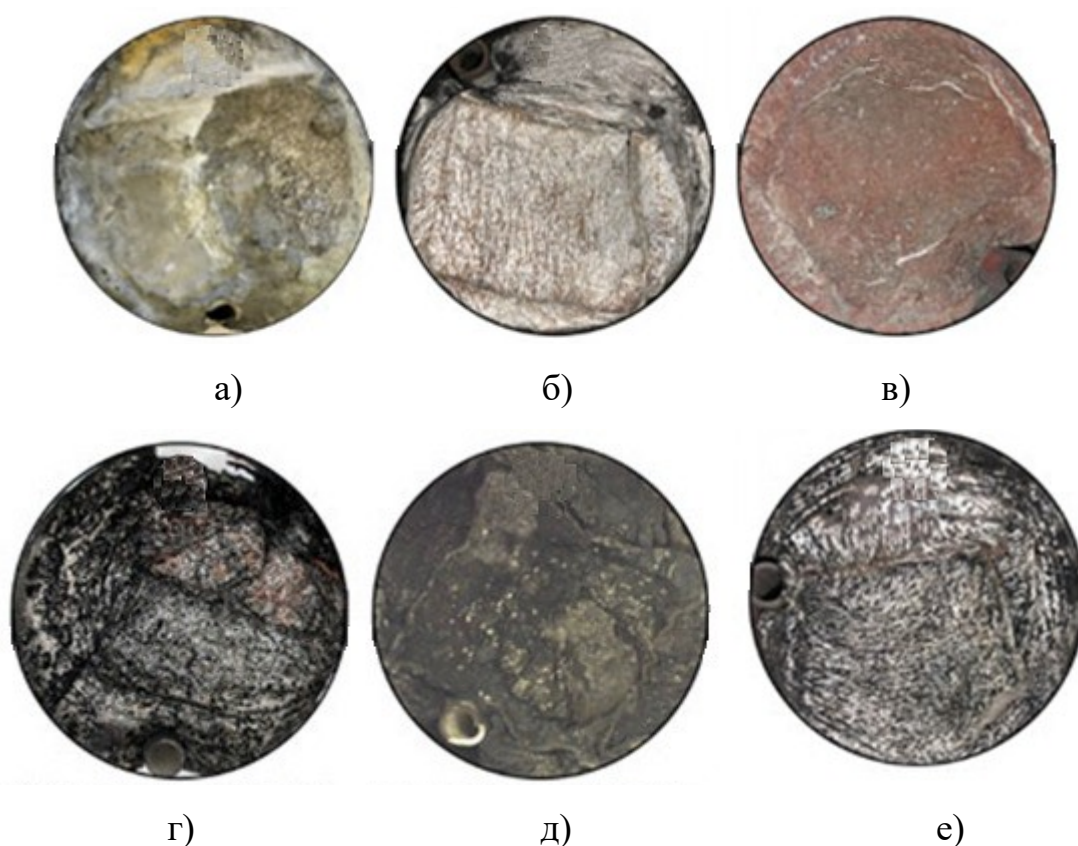


Рисунок 3.2 – Зовнішній вид поверхні виливків:

а) – CO₂+1,5%SF₆; б) – N₂+1,5%SF₆; в) – N₂+7,5%SF₆; г) – CO₂+1,5%HFCR134a ;
д) – N₂+1,5%HFCR134a; е) – N₂+7,5% HFCR134a.

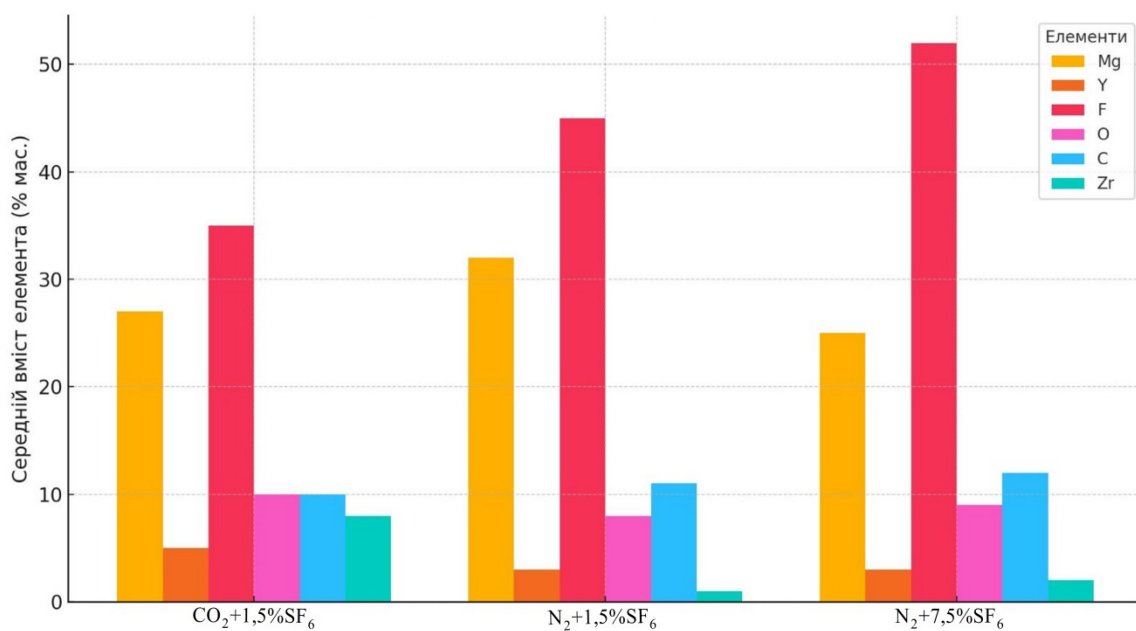
З мікроструктур рисунка 3.2 видно, що виливки, виплавлені в однакових сумішах захисних газів (таблиця 2.2), мають досить різний зовнішній вигляд поверхні. З іншого боку, зовнішній вигляд поверхні оксидної плівки визначається багатьма чинниками, зокрема її товщиною. Тому робити якісь висновки на підставі зовнішнього вигляду поверхні не досить доцільно.

У таблиці 3.1 представлений хімічний склад оксидної плівки на поверхні виливків, отриманих при переплаві сплаву МЛ 19 в різних сумішах захисних газів.

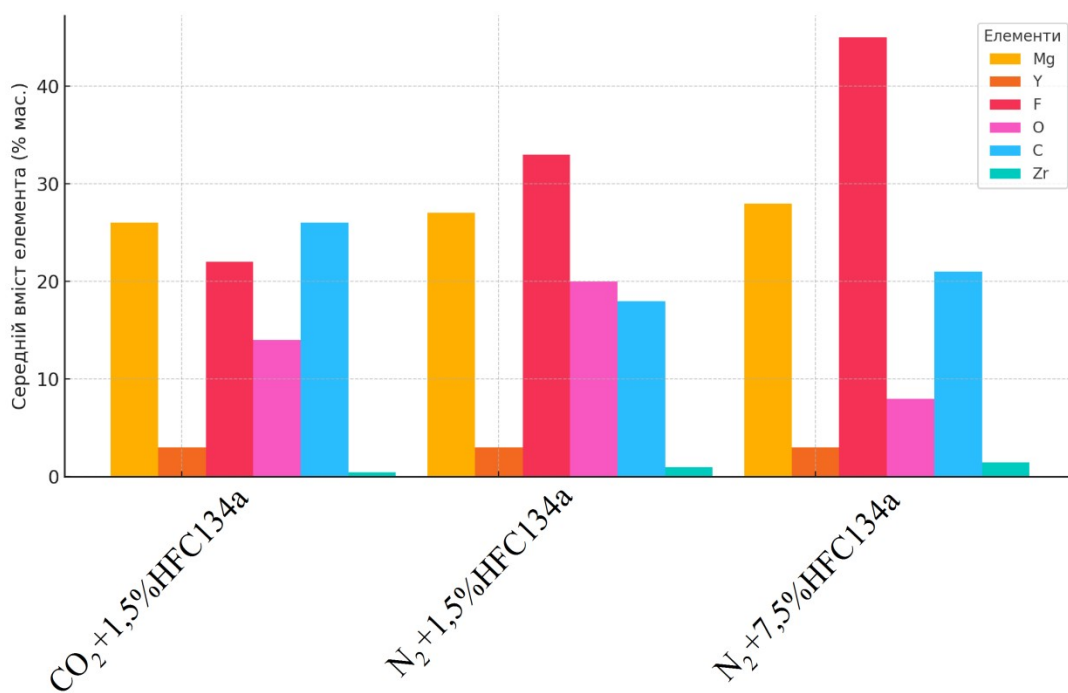
Таблиця 3.1 – Хімічний склад поверхні зразків сплаву МЛ 19 переплавлених в різних сумішах захисних газів.

№ Експерименту та склад захисного газу	Вміст елемента, % мас.										
	Mg	Y	Nd	Zr	Zn	O	C	F	N	S	Fe
1 (CO ₂ +1,5%SF ₆)	26,4	4	0,7	9,2	0,2	10,2	9,4	32	2,0	2,8	3
2 (N ₂ +1,5%SF ₆)	31,4	3,3	0,3	0,2	0,4	2,6	8,3	46,2	0	0,2	6,9
3 (N ₂ +7,5%SF ₆)	9,3	3,3	0,4	0,5	0,2	5,7	9,3	51,5	0	0,1	3,4
4 (CO ₂ +1,5%HFCR134a)	26,4	5,9	1,2	0,2	0,1	14,5	27,8	22,5	0,2	0	1
5 (N ₂ +1,5%HFCR134a)	21,4	4,7	1,3	1,8	0,1	24,8	13	30,4	1,4	0,1	0,2
6 (N ₂ +7,5% HFCR134a)	25,6	4	0,5	0,4	0,1	8,4	28,4	28,9	0	0,2	3,4

Склад визначали за допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу. Результати для кожного експерименту є середнім складом, визначеним шляхом аналізу 4 ділянок з розмірами 1x1 мм на двох зразках. Видно, що найбільш характерними елементами, що містяться в оксидній плівці, є Mg, O, F, C. До складу оксидної плівки з хімічних компонентів сплаву в найбільшій кількості входять Y і Zr. Слід також зазначити, що за результатами експериментів характерна наявність заліза у складі оксидної плівки на поверхні всіх зразків. Були побудовані графіки, що показують вміст елементів в оксидній плівці при виплавці в різних захисних газових сумішах, представлені на рисунку 3.3.



а)



б)

Рисунок 3.3 – Вміст елементів в оксидній плівці виливків при використанні різних сумішей захисних газів: а – газові суміші з SF₆ як активний газ; б – газові суміші з HFC-R134a як активний газ.

На рисунку 3.3 показано вміст Mg, Y, F, O, C і Zr в масових відсотках. У всіх випадках плівка складається в основному з оксидів магнію, ітрію і, можливо, цирконію, а також фториду магнію. Видно, що в експериментах з 1,5

% SF_6 спостерігається дуже малий вміст Р у складі плівки. В той же час у атмосфері з 7,5 % SF_6 частка фториду магнію значно зростає (вміст фтору збільшується до 25% мас.). Також слід зазначити, що в експериментах, де як газ носія використовувався азот, спостерігається високий вміст цирконію у плівці (понад 15 % мас.). Можливо, що в даному випадку в структурі плівки утворюється саме нітрид цирконію. Визначити азот за допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу досить складно, оскільки щодо вмісту легких елементів, таких як N, C, O і F мікрорентгеноспектральним методом спостерігається велика помилка, причому для азоту вона найбільша. Визначити в якому вигляді в плівці міститься вуглець складно через те, що будь-які органічні сполуки сприятимуть підвищенню вмісту.

Витримка розплаву МЛ 19 в тих же газових атмосферах, але при високій витраті активного газу та газу-носія (1,5 л/хв) представлені на рис. 3.3, б. Показано значне збільшення вмісту F в оксидній плівці, що означає збільшення частки фториду магнію. При цьому при витримці в атмосфері двоокису вуглецю з 1,5% SF_6 вміст фтору трохи більше 30% мас., а при витримці в атмосферах, де носієм газом є азот вміст фтору в оксидній плівці 45-50% мас. Звичайно, це сприяє зниженню вмісту кисню в плівках. Що ж до вмісту цирконію, то при витримці розплаву в атмосфері двоокису вуглецю з 1,5% SF_6 його вміст досить малий. У той же час цирконій практично відсутній у плівці сплавів, отриманих при витримці в сумішах, де носієм газом був азот. В цілому можна зробити висновок про те, що збільшення витрати SF_6 сприяє збільшенню вмісту фториду магнію в оксидній плівці та зниженню вмісту оксидів магнію, цирконію та ітрію.

На рисунку 3.3, показаний склад оксидної плівки після годинної витримки розплаву МЛ 19 при температурі 780°C в сумішах, де активним газом був фреон HFC-R134a. В даному випадку склад плівки обчислювався зразків 4; 5 та 6. Видно, що плівка складається з оксидів магнію та ітрію, а також фториду

магнію. Вміст фтору в плівці зростає зі збільшенням частки фреону HFC-R134a в газовій суміші так само, як і у разі використання атмосфери з SF₆ як активний газ. Вміст цирконію у плівці в даному випадку дуже низький, а вміст ітрію дещо перевищує вміст в сплаві. Головною відмінністю при використанні фреону є наявність у складі оксидної плівки значної кількості вуглецю. Воно особливо велике для плівки, отриманої на поверхні виливка, отриманого в ході витримки розплаву в атмосфері CO₂+1% HFC-R134a, і становить понад 25 мас. Для сумішей, де як газ носія використовується азот, вміст вуглецю дещо нижчий (15...20% мас.). В даному випадку вуглець повинен утворитися при розкладанні фреону, який є тетрафторетаном і має хімічну формулу CF₃CFH₂.

За допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу було вивчено склад фаз оксидних плівок на поверхні виливків. Слід зазначити, що різні ділянки плівка на одному виливку значно відрізнялися і зробити якісь висновки про відносну частку фаз не було можливим. У таблицях 3.2-3.4 представлено вміст елементів на різних ділянках зразків, отриманих в ході експериментів при використанні в якості активного газу SF₆. Слід зазначити, що визначення складу кожної фазової області аналізували в межах 3...8 однакових ділянок шліфу і обчислювали середнє значення.

Таблиця 3.2 – Склад поверхні зразка 1 (CO₂+1,5%SF₆)

Фазова область	Вміст елемента, % ат.										
	Mg	Y	Nd	Zr	Zn	O	C	F	N	S	Fe
1	32	0,5	0,6	5,4	0,25	12	26,8	12,6	11,1	0,11	0,21
2	54,81	0,5	0,3	10,5	0,1	3,1	15,2	10,6	2,6	0,1	0,2
3	13,51	10,2	0,3	0,4	0,1	6,4	16,9	45,8	0,1	0,5	0,71
4	19,51	0,87	0,1	0	0,1	1,1	6,8	65,8	0	0	3,5
5	66,7	0,88	0,4	0,1	0,12	3,4	14,2	12,5	0,2	0,1	0,1
6	24,7	0,21	0	0,1	0	1,5	8,6	63,7	0	0	0,1

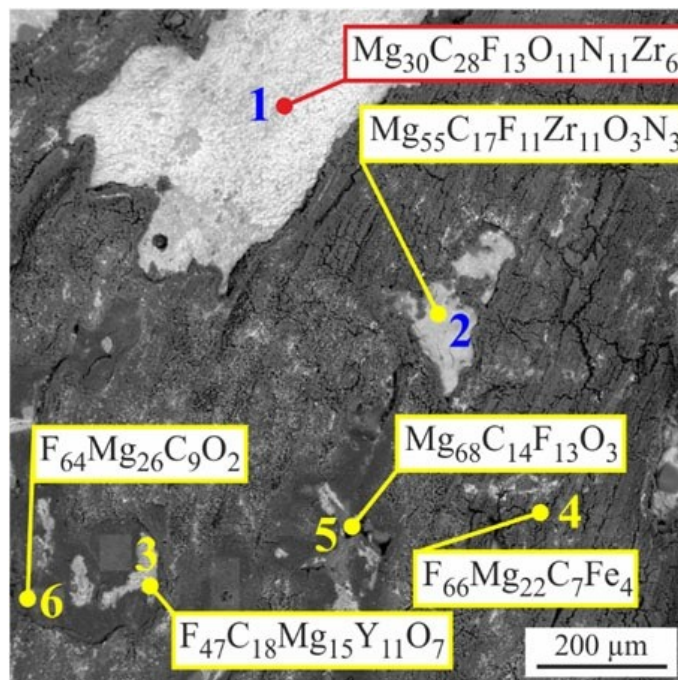
Таблиця 3.3 – Склад поверхні зразка 2 (N₂+1,5%SF₆)

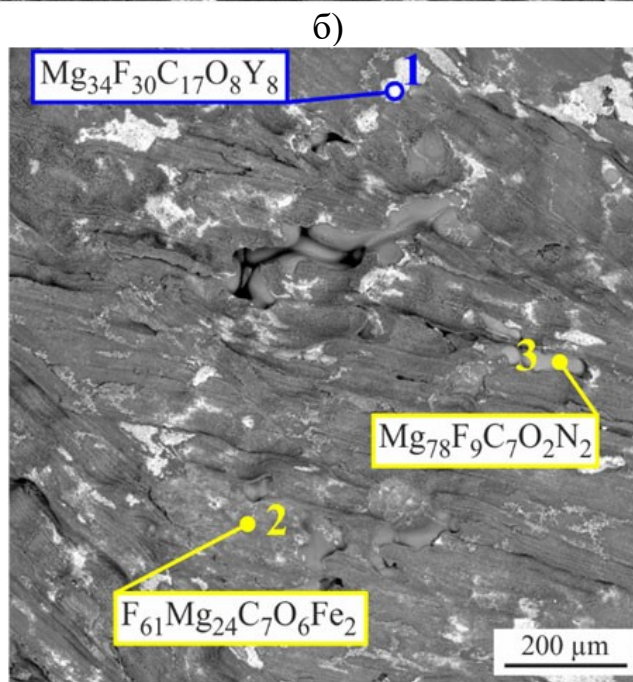
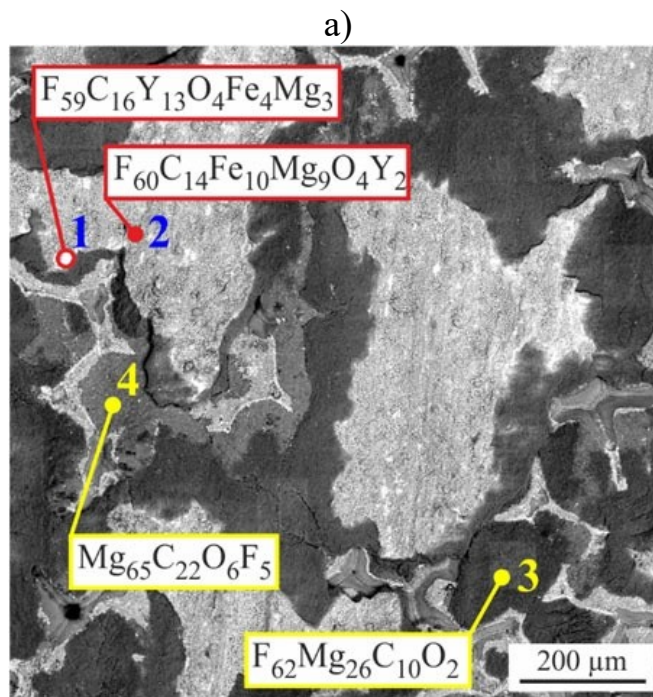
Фазова область	Вміст елемента, % ат.										
	Mg	Y	Nd	Zr	Zn	O	C	F	N	S	Fe
1	2,7	13,1	0,1	0,2	0,1	4,2	16,1	58,7	0	0,91	3,9
2	9,1	1,7	0	0	0,3	4,3	14,1	60,1	0	0,4	9,9
3	24,9	0,1	0	0	0	1,9	10	62,3	0	0	0,1
4	63,8	0,8	0,4	0	0,2	6,3	21,8	4,6	0,4	0	0,1

Таблиця 3.4 – Склад поверхні зразка 3 (CO₂+1,5%SF₆)

Фазова область	Вміст елемента, % ат.										
	Mg	Y	Nd	Zr	Zn	O	C	F	N	S	Fe
1	34,1	8,2	2,1	0,21	0,4	9,1	16,9	28,1	0,3	0,7	0,1
2	22,1	0,5	0	0,2	0	5,8	7,1	61	0	0	2,1
3	75,9	1,2	0,3	0,1	0,1	2	7,4	9,3	1,5	0,1	0

Мікроструктури аналізованих ділянок показані на рисунку 3.4. Номери фазових областей, позначені на рисунках, збігаються з такими у відповідних таблицях. На рисунках показаний склад кожної фазової області, виражений в атомних відсотках, вміст яких було що найменше 2 ат. %.





в)

Рисунок 3.4 - Склад ділянок оксидної плівки на поверхні виливків при використанні різних сумішей захисних газів: а – $\text{CO}_2 + 1,5\%\text{SF}_6$; б – $\text{N}_2 + 1,5\%\text{SF}_6$; в – $\text{N}_2 + 7,5\%\text{SF}_6$.

На рисунку 3.4, а представлена мікроструктура оксидної плівки поверхні виливка, отриманого при витримці сплаву МЛ19 в суміші газів $\text{CO}_2 + 1,5\%\text{SF}_6$. У структурі сплаву є два типи магнію фториду (MgF_2), один із яких містить залізо (4), а інший немає (6). Очевидно, вході експерименту мало місце взаємодія продуктів розкладання активного газу із матеріалом тигля. Можливо, що ці

з'єднання утворилися на поверхні вилівка вже після його затвердіння та осідали на його поверхню в ході охолодження. Світлі ділянки (1, 2 та 3) у структурі металу мають різний склад. Очевидно, вони складаються з оксидів цирконію, ітрію та магнію (ZrO_2 , MgO , Y_2O_3), нітриду цирконію (ZrN), фториду магнію (MgF_2), сажі або сполук з вуглецем. Слід зазначити, що точно визначити тип отриманих сполук не видається можливим, тому що в даному випадку товщина тої чи іншої ділянки оксидної плівки невідома і можливо аналізується не тільки ділянка, що відображається, але і ділянка, що лежить під ним з зовсім іншим складом.

Також слід враховувати значну помилку, що виникає під час аналізу легких елементів, наприклад, фоновий вміст вуглецю за результатами мікрорентгеноспектрального аналізу може мати достатньо велику величину (до 5 % мас.) навіть у тих сплавах, де вуглецю немає. У атомних відсотках ця величина набагато більша. На ділянці позначеній (5) спостерігається високий вміст магнію. Очевидно, це ділянка з зруйнованою чи дуже тонкою оксидною плівкою.

На рисунку 3.4 б представлена мікроструктура оксидної плівки на поверхні вилівка отриманого при витримці сплаву МЛ19 в атмосфері $\text{CO}_2 + 1,5\% \text{SF}_6$. На відміну від структури попереднього зразка світлі ділянки (1) оксидної плівки містять одночасно велику кількість фтору та ітрію. Очевидно, основу тут становить фторид ітрію (YF_3). Також можливе утворення оксифториду ітрію (YOF). На ділянці (2) спостерігається високий вміст заліза і, можливо, це суміш фторидів магнію, ітрію і заліза (MgF_2 , YF_3 і FeF_2). Ділянка (3) відповідає фториду магнію MgF_2 .

Збільшення вмісту SF_6 у газовій суміші до 7,5 % (рис. 3.4, в) сприяє значному збільшенню частки фториду магнію (2), що займає практично всю поверхню зразка. Світлі ділянки (1) являють собою оксиди і фториди магнію та ітрію (MgF_2 , YF_3 , MgO , Y_2O_3). Може здатися, що саме у зразках, вирізаних із виливків, де як газ носія використовувався двоокис вуглецю, в плівці присутні

нітриди, а у разі використання азоту як газ носія їх немає. Насправді, з результатів мікрорентгеноспектрального аналізу за великою площею плівки впливає, що нітриди утворюються як у разі використання двоокису вуглецю, так і азоту як газ носія.

У таблицях 3.5-3.7 представлений склад, а на рисунках 3,5-3,7 представлені мікроструктури оксидних плівок на поверхні виливків, отриманих при витримці сплаву МЛ19 в суміші газів, де як активний газ використовувався фреон HFC-R134a. В даному випадку для кожного складу газу проводилося по два експерименти і, як буде показано далі, їх результати не завжди збігаються.

Таблиця 3.5 - Склад поверхні зразка 4 (CO₂+1,5%HFC-R134a)

Фазова область	Вміст елемента, % ат.										
	Mg	Y	Nd	Zr	Zn	O	C	F	N	S	Fe
1	3,9	1,6	0,1	0	0	9,5	73,1	10,9	0	0	0,7
2	24,5	0,1	0	0	0	2,4	12,3	60,6	0	0	0
3	31,7	0,1	0,2	0,1	0,1	39,8	31,2	0,3	2,3	0,1	0,1
4	61,9	0,5	0,1	0	0,1	8,9	24,1	2	0,1	0	0

Таблиця 3.6 - Склад поверхні зразка 5 (N₂+1,5%HFC-R134a)

Фазова область	Зміст елемента, % ат.										
	Mg	Y	Nd	Zr	Zn	O	C	F	N	S	Fe
1	11,2	4	0,7	4,9	0,2	37,1	24,2	14,8	2,1	0,3	0
2	23,2	0,1	0,5	0	0	13	17,9	45,2	0,6	0,1	0
3	16,7	0,2	0,1	0,1	0	59	16,4	1,5	4,2	0	0

Таблиця 3.7 - Склад поверхні зразка 6 (N₂+7,5%HFC-R134a)

Фазова область	Зміст елемента, % ат.										
	Mg	Y	Nd	Zr	Zn	O	C	F	N	S	Fe
1	37,4	2,9	0,1	0	0,1	16,1	31,8	9,4	1,1	0	0,1
2	2,8	0,3	0	0	0	7,1	80,2	6,3	0	0,1	3,2
3	7,7	0,7	0	0	0	16,5	41,2	29,5	0	0,1	4,1
4	24,9	0,1	0	0	0	2,2	10,8	62	0	0	0

5	54,8	0,6	0,2	0	0,1	15,9	26,7	0,8	0,8	0	0
---	------	-----	-----	---	-----	------	------	-----	-----	---	---

На рисунках 3.5, а представлена мікроструктура оксидної плівки на поверхні виливка, отриманого при витримці сплаву МЛ19 в суміші захисного газу CO₂+1,5%HFC-R134a.

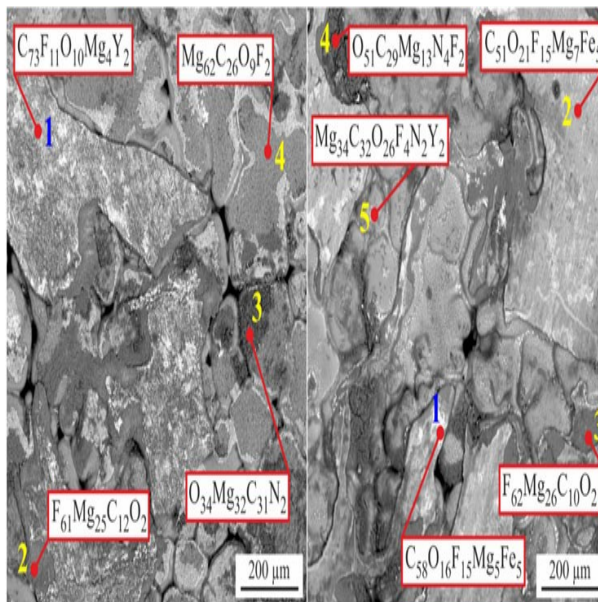


Рисунок 3.5 – Склад ділянок оксидної плівки на поверхні виливків при використанні суміші захисного газу CO₂+1,5%HFC-R134a.

З рисунку 3.5 можна бачити, на ділянці позначений цифрою (1) спостерігається високий вміст вуглецю, що в даному випадку можливе як утворення карбідів, так і виділення вуглецю у чистому вигляді. Крім вуглецевмісних сполук тут можуть бути оксиди і фториди магнію, ітрію і заліза. Світліші ділянки, в даному випадку, містять оксид або нітрид ітрію. Також у структурі плівки у вигляді окремої фази міститься фторид магнію MgF₂ діляниці (2). Найбільш темні ділянки (3) відповідають карбонату магнію (MgCO₃). Ділянка (4) відповідають плівці з малою товщиною, так як в даному випадку проглядаються обриси дендритних осередків і спостерігається високий вміст магнію.

На рисунку 3.6, представлена мікроструктура оксидної плівки на поверхні виливків, отриманих при витримці сплаву МЛ 19 в суміші захисного газу N₂+1,5%HFC-R134a.

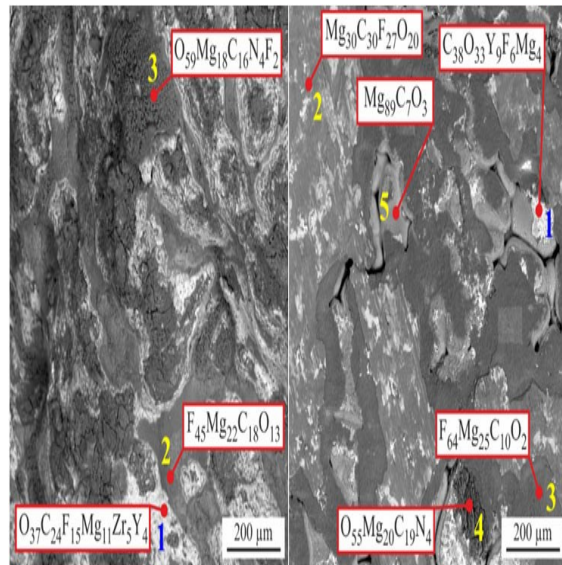


Рисунок 3.6 – Склад ділянок оксидної плівки на поверхні виливків при використанні суміші захисного газу $N_2+1,5\%HFC-R134a$.

З рисунку 3.6 можна бачити, на ділянках, що позначені цифрою (1) спостерігається нижчий вміст вуглецю, ніж на аналогічних ділянках зразків, де в якості газу носія використовувався двоокис вуглецю. Також тут більш виразно видно підвищений вміст ітрію та цирконію, що і визначає світлий фазовий контраст. Можна припустити, що крім карбідів і вуглецю в цій ділянці можуть бути оксиди і фториди магнію, ітрію і цирконію. Можна бачити, у вигляді окремої фази на мікроструктурах видно фторид магнію MgF_2 ділянка (2). Найбільш темні ділянки (3) відповідають карбонату магнію ($MgCO_3$).

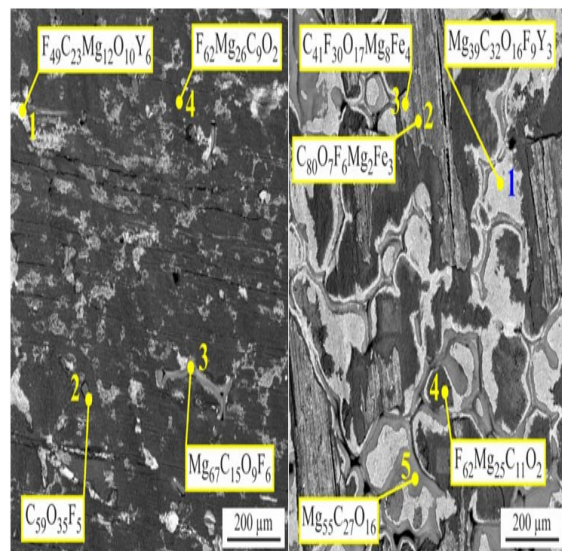


Рисунок 3.7 – Склад ділянок оксидної плівки на поверхні виливків при використанні суміші захисного газу $N_2 + 7,5\% \text{HFC-R134a}$

На рисунках 3.7 представлена мікроструктура оксидної плівки на поверхні виливків, отриманих при витримці сплаву МЛ19 в суміші захисного газу $N_2 + 7,5\% \text{HFC-R134a}$. Як видно область (1), являє собою оксиди та фториди магнію та ітрію з високим вмістом магнію, але більш за все товщина оксидної плівки невелика. Цифрою (4) на мікроструктурі позначений фторид магнію (MgF_2). Ділянку (5) на вигляд і за складом, судячи з високого вмісту магнію і тонкої оксидної плівки, визначити які фази досить важко. Ділянки (2) і (3), що залишилися не розглянутими, в мікроструктурі оксидної плівки є світліші і темні області однієї і тієї ж структурної складової. Темніші ділянки являють собою практично чистий вуглець, а світліші крім вуглецю можуть містити оксиди і фториди магнію і заліза. Видно, що збільшення витрати фреону призвело до зникнення карбонату магнію (MgCO_3).

Слід зазначити, що при розкладанні фреону виділяється значна кількість водню, але, на жаль, мікрорентгеноспектральний аналіз не дозволяє виявити його. Незрозуміло, весь він утворює газоподібні сполуки, наприклад HF , або частково розчиняється в сплаві.

В цілому, видно, що при використанні активних газів SF_6 і фреону HFC-R134a , при утворенні оксидних плівок, загальним є наявність фториду магнію MgF_2 . Відмінним є те, що при використанні SF_6 в структурі плівки більш явно виражена наявність різних сполук з такими активними компонентами сплаву як Y і Zr (оксиди, фториди, нітриди). У свою чергу, використання фреону HFC-R134a сприяє підвищенню вмісту вуглецевмісних фаз. Так, наприклад, у структурі сплаву виявлено вуглець у чистому вигляді та карбонат магнію (MgCO_3).

При вивченні зовнішнього вигляду виливків і тигля було виявлено, що на поверхні при проведенні експериментів з використанням атмосфери

$\text{CO}_2+1,5\%\text{SF}_6$ був виявлений білий наліт. Під шаром нальоту на поверхні виливка 1 виявлено дрібні кристали жовтого кольору.

На рисунку 3.8 представлена мікроструктура нальоту з кристалами.

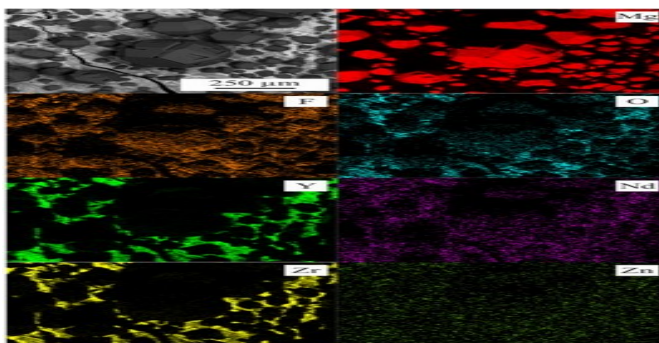


Рисунок 3.8 – Кристали виявлені на поверхні виливка, в якості газової суміші використовували суміш $\text{CO}_2+1,5\%\text{SF}_6$.

Видно, що кристали ограновані і, швидше за все, мають гексагональну решітку. За результатами аналізу основу кристала становить магній. Склад кристалів відрізняється від складу сплаву МЛ19. Отримані кристали схожі зі сплавом МЛ19 тільки за вмістом цинку, а ось вміст в них ітрію, неодиму та цирконію дуже мало. Основу білого нальоту становлять ітрій, кисень, фтор та магній. Очевидно, це суміш оксиду ітрію Y_2O_3 фториду магнію MgF_2 або з'єднання на їх основі.

3.3 Вплив суміші захисних газів на товщину окисної плівки, що утворюється на поверхні магнієвого ливарного розплаву МЛ19.

На рисунку 3.9 представлені значення товщини оксидної плівки після годинної витримки розплаву МЛ19 при температурі 780°C в різних захисних газових сумішах. Товщину визначали на поперечних шліфах за допомогою скануючого електронного мікроскопу. У цьому випадку робили порівняння для експериментів, де гарантовано забезпечувався однакову витрата газу 1000 мл/хв. Тобто значення товщини для сумішей, що містять SF_6 та HFC-R134a визначали на одному зразку для кожної суміші (експерименти 1, 2 та 3). Для

кожного зразка визначення товщини плівки проводилося на 3-5 ділянках шліфу.

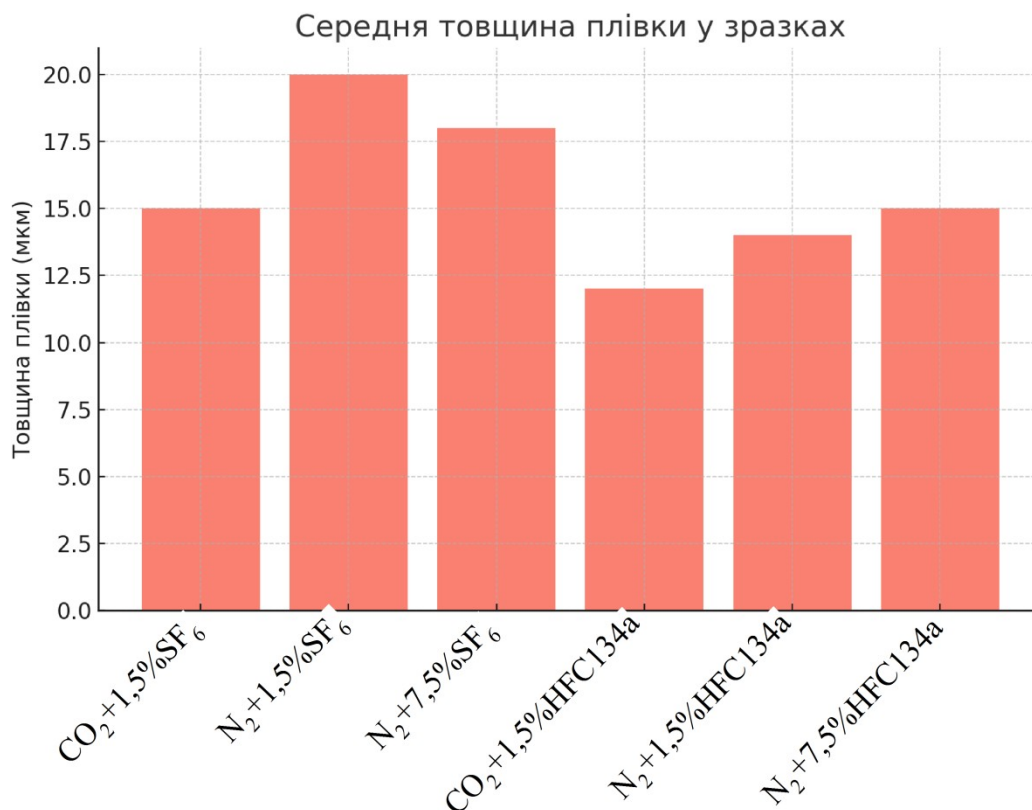


Рисунок 3.9 - Товщина оксидної плівки на поверхні виливків при використанні різних захисних газових сумішей.

З урахуванням досить широкого довірчого інтервалу видно, що значення товщини плівки всім експериментів становить 10...20 мкм. Велике значення довірчого інтервалу пов'язано з тим, що оксидна плівка недостатньо добре утримується на шліфі і більшості зразків вона не зберігається повною мірою після виготовлення шліфу.

Висновок до третього розділу

В результаті магістерської роботи сформульовано уявлення про формування захисної плівки на поверхні магнієвого розчину під впливом активного компонента газового захисного середовища. Як інертні гази-носії можна рекомендувати вуглекислий газ, азот або аргон високої чистоти. Через

вищу вартість аргону високої чистоти проти іншими газами його застосування який завжди виправдано. Можна сказати, що на даний момент існує два найбільш ефективні захисні газові склади - на основі шестифтористої сірки SF_6 і хладону HFC-R134a, причому для вітчизняних умов підходить саме склади з SF_6 .

1. Результати досліджень показали, що при витримці розплаву МЛ 19 в суміші захисних газових середовищах угар елементів мінімальний, незалежно від складу газової суміші.

2. Використання CO_2 , N_2 у поєднанні з SF_6 або HFC-R134a забезпечує подібний вплив на вміст компонентів сплаву, хоча в реальних умовах плавки угар може бути більш значним через перемішування розплаву.

3. Виявлено, що утворення оксидної плівки залежить від активного газу SF_6 , який сприяє збільшенню вмісту фторидів магнію, а HFC-R134a – вуглецевмісних сполук.

4. Найбільш типовими компонентами плівки є оксиди магнію, ітрію, цирконію, а також фториди та вуглецеві фази.

5. Виявлено, що збільшення концентрації активних газів у суміші призводить до зміни хімічного складу плівки, що обумовлює зростання вмісту фтору при використанні SF_6 .

6. Товщина оксидної плівки варіюється в межах 10...20 мкм, значення залежать від складу захисної газової суміші.

7. Використання активних газів SF_6 та HFC-R134a демонструє ефективність у зменшенні окислення магнієвого ливарного розплаву, однак особливості утворення плівки визначаються вмістом компонентів у суміші захисних газів.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Аналіз літературних джерел свідчить, що магнієві сплави є важливим матеріалом для лиття, зокрема завдяки їхній легкості, здатності демпфувати вібрації та низькій інерційності. Рівномірна дрібнозерниста структура виливків, яка забезпечує покращені механічні властивості, досягається за рахунок швидкого охолодження, модифікуючих добавок або фізичного впливу на розплави. Використання цирконію як модифікатора ефективно подрібнює зерна, але його дія залежить від складу сплаву.

Захисні властивості газових захисних сумішей визначаються їхньою здатністю формувати щільну оксидну плівку, яка запобігає окисленню та займанню. Альтернативні захисні газові суміші, такі як HFC-R134a у поєднанні з CO₂, забезпечують належний захист магнієвих ливарних розплавів і мають менший екологічний вплив. Формування якісних оксидних плівок залежить від складу активного газу та газу-носія. Використання екологічно чистих газових сумішей, таких як CO₂, HFC-R134a та інших, є актуальним напрямом розвитку лиття магнієвих ливарних сплавів.

Запропоновано експериментальну установку для дослідження впливу суміші захисних газів на окиснення магнієвого ливарного розплаву МЛ 19 та дозволила змодельовати умови плавки сплаву в різних сумішах захисних газів. Склад захисних газів варіювався: в якості газів-носіїв використовували CO₂ та N₂, активних газів – SF₆ та HFC-R134a.

Техніка аналізу складу оксидної плівки та сплаву забезпечила порівняння результатів для різних умов плавки. Встановлено, що швидкість нагрівання та охолодження розплаву суттєво впливають на формування структури виливків.

Результати досліджень показали, що при витримці розплаву МЛ 19 в суміші захисних газових середовищах угар елементів мінімальний, незалежно від складу газової суміші. Використання CO₂, N₂ у поєднанні з SF₆ або HFC-R134a забезпечує подібний вплив на вміст компонентів сплаву, хоча в реальних умовах плавки угар може бути більш значнім через перемішування розплаву.

Виявлено, що утворення оксидної плівки залежить від активного газу SF_6 , який сприяє збільшенню вмісту фторидів магнію, а HFC-R134a – вуглецевмісних сполук. Найбільш типовими компонентами плівки є оксиди магнію, ітрію, цирконію, а також фториди та вуглецеві фази.

Виявлено, що збільшення концентрації активних газів у суміші призводить до зміни хімічного складу плівки, що обумовлює зростання вмісту фтору при використанні SF_6 . Товщина оксидної плівки варіюється в межах 10... 20 мкм, значення залежать від складу захисної газової суміші.

Використання активних газів SF_6 та HFC-R134a демонструє ефективність у зменшенні окислення магнієвого ливарного розплаву, однак особливості утворення плівки визначаються вмістом компонентів у суміші захисних газів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Белоусов, Н. Н. Современные направления работ по модифицированию алюминиевых сплавов / Модифицирование силуминов: сб. статей. – Киев, 1970. – С. 20–52.
3. Москалев І. Н. Ливарні сплави та їх плавка: Навчальний посібник. – К.: НМКВО, 1993. – 368с.
6. Сабірзянов Т. Г. Теплотехніка ливарних процесів / Т.Г. Сабірзянов, В.М. Кропівний. – Кіровоград: КНТУ, 2005. – 402 с.
7. Реді І. Технологічні основи лиття витоплюваними моделями. Дніпропетровськ: Ліра, 2006. – 1056 с.
8. Голофаєв А.М., Гутько Ю.І., Тараненко Н.О. Технологічна оснастка ливарного виробництва: Навчальний посібник – Луганськ: Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2006. - 304 с.
9. Технологія конструкційних матеріалів: навч. посіб. /С. В. Марченко, О. П. Гапонова, Т. П. Говорун, Н. А. Харченко. – Суми: Сумський державний університет, 2016. – 146 с.
10. Science and Technology of Casting Processes / edited by Malur Srinivasan. – Rijeka : InTech, 2012. – 350 p.
11. Griffith W.M, Sanders R.E.J., Halderman G.J. High-Strength PM AluminumAlloys, 1982, p. 209.
12. Nath J. AluminumCastingsEngineeringGuide : USA: ASM International, 2018. – 316 p
13. Лакеев А.С., Щегловитов Л.А., Кузьмин Ю.Д. Прогрессивные способы изготовления точных отливок : Киев: Техніка, 1984. – 160 с
14. ДСТУ 2839-94. Сплави алюмінієві ливарні. Технічні умови. [Текст]: - К.: Держстандарт України, 1995.– 49 с.
15. Панасюк Л. С., Ульянов В. Л., Явич В. Е. Электромагнитное перемешивание жидкого металла при электронно-лучевой плавке // Литье тугоплавких металлов. – Киев: ИПЛ АН УССР, 1970. – Вып 1. – С. 76-87.

16. Протоковілов І. В. Магнітокерована електрошлакова плавка багатокomпонентних титанових сплавів: Дис...канд. техн. наук / НАН України; Ін-т електрозварювання ім. Є. О. Патона. – Київ, 2006. – 178 с.

17. Taylor, J.A. TheeffectofIroninAl-SiCastingAlloys / J.A. Taylor // 35thAustralian FoundryInstituteNationalConference. - Adelaide, Australia, 2004. - P.148-157.

18. Dobrzański L.A. et al. Structure and properties of magnesium cast alloys // J. Mater. Process. Technol. 2007. Vol. 192-193. P. 567–574.

19. Magnesium alloys and their applications / ed. Kainer K.U. Weinheim ; Chichester: Wiley-VCH, 2000. 798 p.

20. Pollock T.M. Weight Loss with Magnesium Alloys // Science. 2010. Vol 328, Iss 5981.pp. 986-987 DOI: 10.1126/science.11828483.

21. Friedrich H.E., Mordike B.L. Magnesium casting alloys // Magnes. Technol. Metall. Des. Data Appl. 2006. P. 145–218.

22. Robert L. Edgar Global Overview on Demand and Applications for Magnesium Alloys //Magnesium Alloys and their Applications materials of International Congress «Magnesium Alloys and their Applications» 26-28 September 2000 in Munich, pp. 3-8

23. Rainer Schmid-Fetzer, Joachim Gröbner, Dmytro Kevorkov Focused Development of Magnesium-Alloys Using Computational Thermochemistry as a Powerful Tool // Magnesium Alloys and their Applications materials of International Congress «Magnesium Alloys and their Applications» 26-28 September 2000 in Munich, pp. 9-13

24. StJohn D.H., Qian M.A., Easton M.A., Cao P., Hildebrand Z. Grain refinement of magnesium alloys. Metallurgical and Materials Transactions A. 2005. Vol. 36. P. 1669–1679.

25. Hidalgo-Manrique P., Robson J.D., Pérez-Prado M.T. Precipitation strengthening and reversed yield stress asymmetry in Mg alloys containing rareearth elements: A quantitative study//Acta Materialia, 2017, Vol. Precipitation strengthening and reversed yield stress asymmetry in Mg alloyscontaining rare-earth elements, P. 456-467. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.019>
26. Agnew, S.R., 2012. Deformation mechanisms of magnesium alloys, in: Advances in Wrought Magnesium Alloys. Elsevier, pp. 63–104. <https://doi.org/10.1533/9780857093844.1.63>
27. J.W. Christian, S. Mahajan, Deformation twinning, Progress in Materials Science, Vol. 39, Iss. 1–2, 1995, P. 1-157, [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(94\)00007-7](https://doi.org/10.1016/0079-6425(94)00007-7).
28. Barnett, M.R., 2012. Twinning and its role in wrought magnesium alloys, in: Advances in Wrought Magnesium Alloys. Elsevier, pp. 105–143. <https://doi.org/10.1533/9780857093844.1.105>
29. Nan, X.-L., Wang, H.-Y., Zhang, L., Li, J.-B., Jiang, Q.-C., 2012. Calculation of Schmid factors in magnesium: Analysis of deformation behaviors. Scripta Materialia 67, 443–446. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.05.042>
30. Barnett, M.R., Keshavarz, Z., Beer, A.G., Atwell, D., 2004. Influence of grain size on the compressive deformation of wrought Mg–3Al–1Zn. Acta Materialia 52, 5093–5103. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.07.015>
31. Stanford, N., Barnett, M.R., 2013. Solute strengthening of prismatic slip, basal slip and twinning in Mg and Mg–Zn binary alloys. International Journal of Plasticity 47, 165–181. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2013.01.012>
32. Nie, J.F., 2003. Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys. Scripta Materialia 48, 1009–1015. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00497-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00497-9)
33. Nie, J.-F., 2012. Precipitation and Hardening in Magnesium Alloys. Metall Mater Trans A 43, 3891–3939. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1217-2>

34. Cáceres, C.H., Rovera, D.M., 2001. Solid solution strengthening in concentrated Mg–Al alloys. *Journal of Light Metals* 1, 151–156.

[https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(01\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(01)00008-6)

35. Hutchinson, C.R., Nie, J.F., Gorsse, S., 2005. Modeling the precipitation processes and strengthening mechanisms in a Mg-Al-(Zn) AZ91 alloy. *Metall Mater Trans A* 36, 2093–2105. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0330-x>

36. Gao L., Chen R.S., Han E.H. Effects of rare-earth elements Gd and Y on the solid solution strengthening of Mg alloys//*Journal of Alloys and Compounds*, 2009, Vol. 481, No. 1-2, P. 379-384.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.131>

37 Wang, F., Bhattacharyya, J.J., Agnew, S.R., 2016. Effect of precipitate shape and orientation on Orowan strengthening of non-basal slip modes in hexagonal crystals, application to magnesium alloys. *Materials Science and Engineering: A* 666, 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.04.056>

38. Mendis, C.L., Kainer, K.U., Hort, N., 2015. High Strength Magnesium Alloys Through Precipitation Hardening and Micro Alloying: Considerations for Alloy Design. *JOM* 67, 2427–2432. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1561-y>

38. Robson, J.D., Stanford, N., Barnett, M.R., 2011. Effect of precipitate shape on slip and twinning in magnesium alloys. *Acta Materialia* 59, 1945–1956.

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.060>

39. Abaspour, S., Cáceres, C.H., 2015. Thermodynamics-Based Selection and Design of Creep-Resistant Cast Mg Alloys. *Metall Mater Trans A* 46, 5972 – 5988. <https://doi.org/10.1007/s11661-015-3128-5>

40. Wang J., Yuan Y., Chen T., Wu L., Chen X., Jiang B., Wang J., Pan F. Multi-solute solid solution behavior and its effect on the properties of magnesium alloys//*Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, Vol. 10, No. 7, P. 1786-1820.

<https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.06.015>

41. Mordike B.L., Ebert T. *Magnesium Properties — applications — potential*//*Materials Science and Engineering A*, 2001. P. 37 – 45

42. Pan F., Yang M., Chen X. A Review on Casting Magnesium Alloys: Modification of Commercial Alloys and Development of New Alloys//Journal of Materials Science & Technology, 2016, Vol. 32, No. 12, P. 1211-1221.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2016.07.001>

43. Polmear I. Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals. – Elsevier, 2005.

44. Cáceres C.H., Rovera D.M. Solid solution strengthening in concentrated Mg–Al alloys//Journal of Light Metals, 2001, Vol. 1, No. 3, P. 151- 156.

45. Yang M., Pan F. Effects of Sn addition on as-cast microstructure, mechanical properties and casting fluidity of ZA84 magnesium alloy//Materials & Design, 2010, Vol. 31, No. 1, P. 68-75. doi:10.1016/j.matdes.2009.07.018

46. Yang M. Effects of Sr on the microstructure, tensile and creep properties of AZ61-0.7Si magnesium alloy//International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2009, Vol. 16, No. 1, P. 89-95.

47. Yang Z., Li J., Zhang J., Lorimer G., Robson J. Review on Research and Development of Magnesium Alloys//Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2008, Vol. 21, No. 5, P. 313-328.

48. Andersson J.O., Helander T., Höglund L., Shi P.F., Sundman B. Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science. CALPHAD. 2002. Vol. 26. P. 273–312.

49. Thermo-Calc Software TTMG3 Magnesium alloys database version 3 (accessed 1 March 2017).

50. Avraham S., Maoz Y., Bamberger M. Application of the CALPHAD approach to Mg-alloys design//Calphad, 2007, Vol. 31, No. 4, P. 515-521.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2007.03.004>

51. Luo Q., Guo Y., Liu B., Feng Y., Zhang J., Li Q., Chou K. Thermodynamics and kinetics of phase transformation in rare earth–magnesium alloys: A critical review//Journal of Materials Science & Technology, 2020, Vol. 44, Thermodynamics and kinetics of phase transformation in rare earth – magnesium alloys, P. 171-190.

52. Schmid-Fetzer R., Gröbner J. Focused Development of Magnesium Alloys Using the Calphad Approach//Advanced Engineering Materials, 2001, Vol. 3, No. 12, P. 947.

53. Hu Z., Yin Z., Yin Z., Tang B., Huang X., Yan H., Song H., Luo C., Chen X. Influence of Sm addition on microstructural and mechanical properties of as-extruded Mg–9Li–5Al alloy//Journal of Alloys and Compounds, 2020, Vol. 842, P. 155836. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155836>

54. Liu Z.R., Li D.Y. The electronic origin of strengthening and ductilizing magnesium by solid solutes//Acta Materialia, 2015, Vol. 89, P. 225-233.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.051>

55. Yoo M.H. Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals//Metallurgical Transactions A, 1981, Vol. 12, No. 3, P. 409-418.
<https://doi.org/10.1007/BF02648537>

56. Hua G., Li D. Generic relation between the electron work function and Young's modulus of metals//Applied Physics Letters, 2011, Vol. 99, No. 4, P. 041907. doi:10.1063/1.3614475

57. Lu H., Hua G., Li D. Dependence of the mechanical behavior of alloys on their electron work function—An alternative parameter for materials design//Applied Physics Letters, 2013, Vol. 103, No. 26, P. 261902.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4852675>

58. Hidalgo-Manrique P., Herrera-Solaz V., Segurado J., Llorca J., Gálvez F., Ruano O.A., Yi S.B., Pérez-Prado M.T. Origin of the reversed yield asymmetry in Mg-rare earth alloys at high temperature//Acta Materialia, 2015, Vol. 92, P. 265-277. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.03.053>

59. Статическое и усталостное разрушение образцов из магниевых сплавов АМ60 с различным размером зерна / Г. В. Клевцов, Р. З. Валиев, Н. А. Клевцова, Кулясова О.Б., Фесенюк М.В. // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2010. – № 2(108). – С. 144-149. – EDN PUZMBV.

60. Влияние размера зерна на механические свойства и способность чистого магния и сплава МА14 поглощать водород при коррозионном растрескивании под напряжением / Е.Д. Мерсон, В. А. Полуянов, П. Н. Мягких, Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. // Письма о материалах. – 2020. – Т. 10, № 1(37). – С. 94-99. – DOI 10.22226/2410-3535-2020-1-94-99. – EDN WSNEXC.

61. Влияние зеренной структуры материалов на усталостную долговечность в малоцикловой области / В. А. Скрипняк, Н. В. Скрипняк, В. В. Скрипняк, Козулин А.А., Скрипняк Е.Г. // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 7-3. – С. 83-85. – EDN SJBOON.

62. Luo A., Pekguleryuz M.O. Cast magnesium alloys for elevated temperature applications//Journal of Materials Science, 1994, Vol. 29, No. 20, P. 5259-5271.

63. Chen H., Liu J., Huang W. Oxidation behavior of molten magnesium in air/HFC-R134a atmospheres. J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41, Is. 23. P. 8017–8024.

64. Chen H., Liu J., Huang W. Characterization of the protective surface films formed on molten magnesium in air/HFC-R134a atmospheres. Mater. Charact. 2007. Vol. 58, Is. 1. P. 51–58.