

18. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – Ч. 1. – 416 с.
19. Пожидаев Ю. И., Гуревич Ю. Г. О разбухании брикетов окислы при их комбинированном восстановлении // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1980. – № 2. – С. 20-24.
20. Сборник технологических инструкций по выплавке стали в основных дуговых электропечах. – Запорожье: Днепрспецсталь, 1990. – 588 с.

Поступила 21.11.2011

УДК 669.2/8-034

**В. А. Шаломеев, Э. И. Цивирко, В. Е. Самойлов,
Ю. В. Самойлов, В. И. Гонтаренко**

Запорожский национальный технический университет, Запорожье

РАФИНИРОВАНИЕ МАГНИЕВОГО РАСПЛАВА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ ФИЛЬТРАМИ

Исследованы структура и свойства литья из магниевого сплава МЛ5 при фильтрации его через углеродсодержащие материалы. Показано, что применение графита, магнезита и известняка для фильтрации магниевого расплава позволяет не только рафинировать его, но и эффективно модифицировать.

Ключевые слова: магнийевый сплав, фильтрация, модифицирование, рафинирование, микрзерно, механические свойства.

Досліджено структура та властивості лиття з магнієвого сплаву МЛ5 при фільтрації його через матеріали, що містять вуглець. Показано, що застосування графіту, магнезиту та вапняку для фільтрації магнієвого розплаву дозволяє не тільки рафінувати його, а й ефективно модифікувати.

Ключові слова: магнієвий сплав, фільтрація, модифікування, рафінування, мікрзерно, механічні властивості.

The structure and properties of cast magnesium alloy ML5 by filtering it through a carbon-containing materials. It is shown that the use of graphite, magnesit and limestone for magnesium melt filtration allows us not only to refine it, but also effectively modified.

Keywords: magnesium alloy, filtering, modifying, refining, micrograin, the mechanical properties.

Наиболее распространенная технология плавки магниевых сплавов предусматривает рафинирование расплава флюсами. При этом возникает опасность загрязнения металла продуктами рафинирования и остатками флюса, что приводит к снижению физико-механических свойств сплава, увеличению брака отливок и снижению выхода годного литья [1, 2]. Наиболее простым и дешевым способом дополнительного рафинирования расплава является его фильтрация через кусковые огнеупорные материалы, способные адсорбировать остатки флюса и неметаллические включения [3].

Получение и обработка расплавов

Исследовали фильтрационную способность наиболее распространенных и дешевых огнеупорных материалов (магнезит, известняк и графит) при рафинировании магниевого расплава. Изучали физико-механические свойства и качество отливок из сплава МЛ5 при различных вариантах фильтрации.

Эффективность очищения расплава фильтрационными материалами сравнивали путем определения характеристик поверхностного взаимодействия в системах: сплав МЛ5-фильтр, флюс-фильтр, сплав МЛ5-включения, флюс-включения. Для этого использовали метод «лежащей капли» [4], когда расплавленная проба металла или флюса располагалась на горизонтальных подложках из исследуемых материалов. Применяли подложки из графита, магнезита и известняка, в качестве материалов, которые имитировали включения, – подложки из SiO_2 , Al_2O_3 и MgO . Определяли краевой угол смачивания (θ), поверхностное натяжение ($\sigma_{\text{р.г}}$), работу когезии ($A_{\text{к}}$), адгезии ($A_{\text{а}}$) и краевой угол смачивания ($K_{\text{р}}$), а также эффективность удаления включений из расплава при его фильтрации ($W_{\text{фл}}$) [5].

Эффективность фильтрации через различные материалы исследовали на сплаве МЛ5, который выплавляли в тигельных индукционных печах ИПМ-500 и рафинировали флюсом ВИ-2. Предварительно нагретые до температуры 500 °С материалы фильтра гранулярностью 10-50 мм поочередно засыпали на сетку съемной литниковой чаши высотой 100 мм, установленной над стояком литейной формы, и заливали литые образцы для определения механических свойств и металлографического контроля.

Анализ результатов исследований (табл. 1) показал, что поверхностное натяжение ($\sigma_{\text{р.г}}$) при постоянной температуре на границе сплав-газ в системах сплав МЛ5-карбонатная подложка и сплав МЛ5-оксид находилось на уровне 70-78 мДж/м². Флюс ВИ-2 растекался на карбонатных материалах и практически не смачивал оксидные, что обуславливало разные значения поверхностного натяжения ($\sigma_{\text{р.г}}$) на подложках из оксидов и карбонатов. Адгезия ($A_{\text{а}}$) на границе раздела флюс-подложка из CaCO_3 , MgCO_3 и графита составляла 130, 126 и 125 мДж/м² соответственно, что в 2-3 раза больше, чем адгезия на границе флюс-подложка из оксидов. В системах сплав МЛ5-подложка из карбонатов и сплав МЛ5-оксид меньший угол смачивания и соответственно большая работа адгезии составляли для материала из CaCO_3 .

Таблица 1. Характеристики поверхностного взаимодействия между сплавом МЛ5, флюсом ВИ-2 и материалом подложек

Материал подложки	$\sigma_{\text{р.г}}$, мДж/м ²		θ , град		$A_{\text{а}}$, мДж/м ²		$A_{\text{к}}$, мДж/м ²		$K_{\text{р}}$, мДж/м ²	
	МЛ5	ВИ2	МЛ5	ВИ2	МЛ5	ВИ2	МЛ5	ВИ2	МЛ5	ВИ2
CaCO_3	78	77	127	47	31	130	156	154	- 125	- 24
MgCO_3	70	78	140	52	16	126	140	156	- 124	- 30
Графит	72	75	154	48	7	125	144	150	- 137	- 25
SiO_2	69	101	132	132	23	33	138	202	- 115	- 169
Al_2O_3	74	99	137	143	20	19	148	198	- 128	- 180
MgO	70	100	148	137	11	27	140	200	- 129	- 173

Примечание: в таблице приведены средние значения

Рафинирующее свойство флюса ($W_{\text{фл}}$) характеризуется работой адгезии к сплаву МЛ5. Межфазное натяжение (адгезия) на границе сплав МЛ5-флюс ВИ-2 следующее: $\sigma_{\text{р.г}} = 71$ мДж/м²; $\theta = 49$ °. Адгезия включений к металлу в среде флюса для SiO_2 , Al_2O_3 и MgO составляла соответственно 140, 143 и 132 мДж/м². Учитывая, что рафинирующее свойство флюса ($W_{\text{фл}}$) возрастает с уменьшением работы адгезии, можно сделать вывод, что флюс ВИ-2 адсорбирует данные включения, но более эффективно – оксиды магния (рис. 1).

Эффективность рафинирования характеризуется суммарной энергией связи сорбент-включения ($W_{эф}$) в системе твердый фильтр (сорбент)-металлический расплав (МЛ5)-включение (флюс). Полнота удаления включений в расплаве при фильтрации снижалась от известняка к магнезиту и графиту – 279, 259 и 250 мДж/м² соответственно (рис. 2).

Глубину взаимодействия между сплавом и материалом фильтра определяли металлографическим анализом. Установили, что сплав МЛ5 проникал в материал фильтра из CaCO₃ на глубину 175 мкм, что значительно превышало рафинирующее действие графита (6 мм) и магнезита (10 мм), рис. 3.

В поверхностной зоне контакта исследуемых капель с материалом подложек наблюдалось повышенное (по сравнению с остальным объемом капли) количество интерметаллидов. Установили, что большее количество интерметаллидов выявлено в поверхностной зоне капли при контакте с магнезитовой подложкой. Размеры интерметаллидов достигали 25 мкм, что в 3-4 раза больше, чем в каплях при контакте с известняком и графитом. Величина микрзерна в материале всех исследуемых капель находилась на одном уровне (табл. 2).

Микротвердость δ -твердого раствора в поверхностных зонах капель всех вариантов была несколько выше, чем в центре (табл. 3), более высокие значения микротвердости матрицы, эвтектики и интерметаллида наблюдались в капле, находившейся на подложке из магнезита, что скорее всего связано с процессами диффузии элементов подложки в металлический расплав.

Количественный анализ структурных составляющих в исследуемых образцах из сплава МЛ5 показал, что при взаимодействии металла с материалами подложки образовывались как единичные интерметаллиды, так и их скопления. Их индекс и средний размер возрастали от магнезита к графиту и известняку (табл. 4). После контакта металла с материалами подложек изменялись топография и морфология включений.

Фильтрация сплава через магнезит, известняк и графит способствовала заметному измельчению микрзерна металла (рис. 4), особенно при использовании фильтра, содержащего равные части магнезита, графита и известняка.

Механические испытания показали, что фильтрация расплава повышала прочностные (σ_b) и пластические (δ) характеристики сплава МЛ5. Более высокие значения механических свойств и плотности получены на образцах, изготовленных с применением комплексного фильтра (33 магнезита + 33 графита + 33 % известняка), табл. 5.

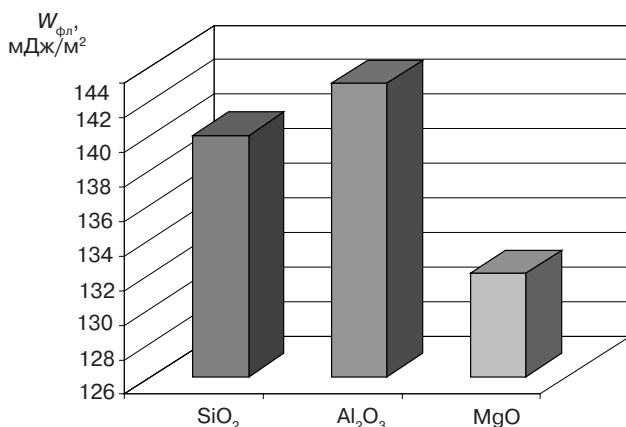


Рис. 1. Рафинирующая способность флюса к включениям

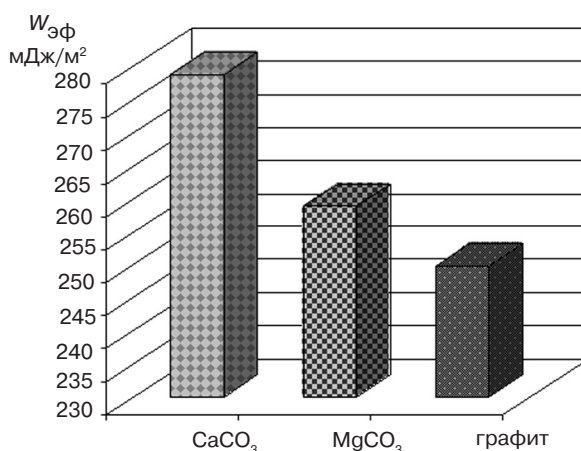
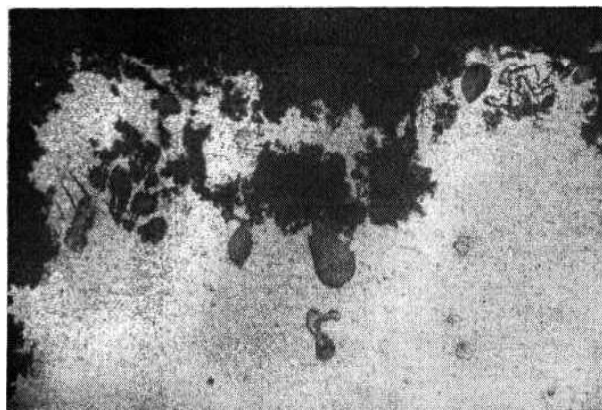
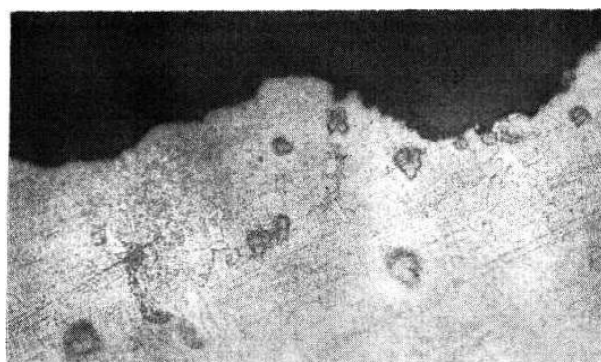


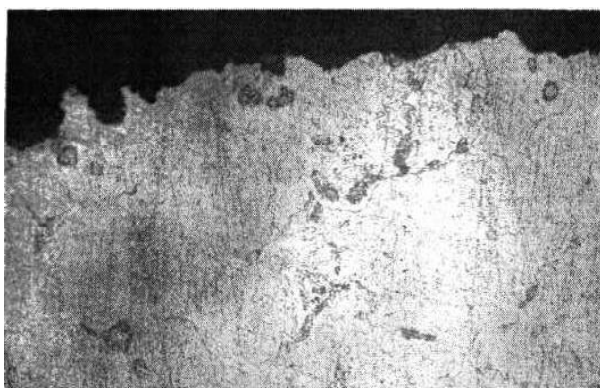
Рис. 2. Эффективность рафинирования материалов фильтра



а



б



в

Рис. 3. Микроструктура границы взаимодействия сплава МЛ5 с фильтром: а – из известняка; б – из графита; в – из магнезита, х500

Таблица 2. Структурные составляющие капель из сплава МЛ5 при контакте с различными подложками

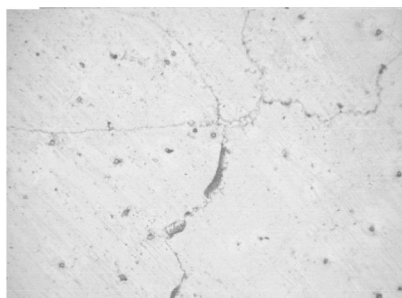
Материал подложки	Глубина взаимодействия, мкм	Размер микрозерна, мкм	Размер γ -фазы, мкм
Известняк	до 175	80-150	2,0-6,0
Графит	до 10	80-175	3,0-8,0
Магнезит	до 6	75-150	3,0-25,0

Таблица 3. Микротвердость капель из сплава МЛ5

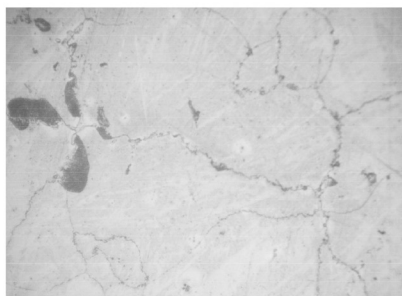
Материал подложки	Микротвердость, НВ, МПа			
	матрица		$(\delta+\gamma)$ -фаза	γ -фаза
	край	центр		
Известняк	858,0-973,5	733,4-932,5	1188,4-1368,9	2825,8
Графит	792,0-894,1	761,8-792,0	1225,8-1891,6	2825,8
Магнезит	894,1-1167,8	824,0-1017,3	1225,8-2288,9	2825,8-5150,0

Таблица 4. Количественная оценка включений в опытных образцах сплава МЛ5

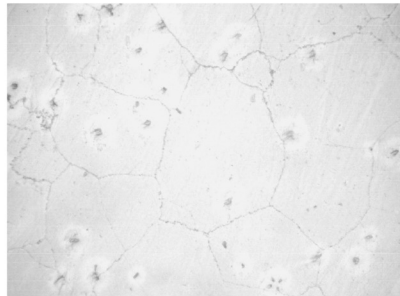
Материал фильтра	Единичные включения		Скопления включений	
	индекс, I	средний размер d , мкм	индекс, I	средний размер d , мкм
Магнезит	0,00701	3,895	0,00140	9,990
Графит	0,00907	4,491	0,00125	8,910
Известняк	0,01181	5,670	0,00272	17,10



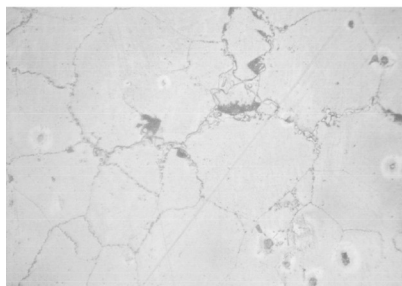
a



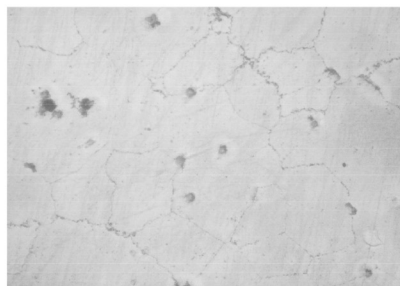
б



в



г



д

Рис. 4. Микроструктура термообработанного сплава МЛ5 (без травления) до и после фильтрации: *a* – без фильтра; *б* – магнезит; *в* – графит; *г* – известняк; *д* – 33 магнезита + 33 графита + 33 % известняка, x200

Таблица 5. Физико-механические свойства термообработанных образцов из сплава МЛ5 после различных вариантов фильтрации (средние значения)

Вариант фильтрации	Физико-механические свойства		
	σ_v , МПа	δ , %	физическая плотность, г/см ³
Без фильтрации	234,0	3,0	1,6858
Магнезит	242,0	4,2	1,6980
Графит	240,0	4,3	1,6753
Известняк	266,0	5,4	1,6876
Комплексная	275,0	6,2	1,7067
ГОСТ 2856-79	$\geq 226,0$	$\geq 2,0$	–

Таким образом, лучшие свойства сплава МЛ5 достигаются при его фильтрации через комплексный фильтр, содержащий известняк, магнезит и графит.

Применение комплексного фильтра [6] при производстве отливок из магниевых сплавов позволяет повысить их качество, физико-механические свойства и выход годного литья, а также снизить процент брака.

Выводы

- Установлено, что использование углеродсодержащих материалов (магнезит, известняк и графит) для фильтрации магниевого расплава позволяет не только эффективно рафинировать металл, но и модифицировать его.
- Применение комплексного фильтра (33 магнезита + 33 графита + 33% известняка) при разливке сплава МЛ5 обеспечивает уменьшение размеров структурных составляющих металла на 40-50 %, повышает его прочность на ~ 20 % и пластичность – практически в 2 раза.



Список литературы

1. Магниевые сплавы. Технология производства и свойства отливок и деформированных полуфабрикатов: Справочник / Под ред. И. И. Гурьева, М. В. Чухрова. – М. : Metallurgy, 1978. – 296 с.
2. Авиационно-космические материалы и технологии / В. А. Богуслаев, А. Я. Качан, Н. Е. Калинина и др. – Запорожье: Изд-во ОАО "Мотор Сич", 2009. – 351 с.
3. Dieter B. Innovations in Casting Alloys – Aluminium and Magnesium Castings / Brungs Dieter, Mertz Andreas // Cast. Plant and Technol. Int. – 2000. –16, № 4. – P. 8-12.
4. Якобшвили С. Б. Поверхностные свойства сварочных флюсов и шлаков. – Киев: Техника, 1970. – 207 с.
5. Фильтрационное рафинирование литейных сталей и сплавов / В. А. Калмыков, А. С. Кондратьев, Ю. А. Фролов и др. – Л.: ЛДНТП, 1987. – 24 с.
6. Пат. 18562 Украина, МПК С22В 26/00. Способ приготовления магния и его сплавов / В. А. Шаломеев В. А., Цивирко Э. И., Жеманюк П. Д. и др. – Опубл. 15.11.06, Бюл. № 11.

Поступила 21.12.2011