

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПЛЕН, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МЛ19 ПРИ ПЛАВКЕ В ЗАЩИТНЫХ ГАЗОВЫХ АТМОСФЕРАХ

© 2019 г. **В.Е. Баженов, А.В. Колтыгин, А.Ю. Титов, А.А. Рижский, В.Д. Белов**

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 14.01.19 г., доработана 11.04.19 г., подписана в печать 16.04.19 г.

В настоящее время наиболее распространенным способом бесфлюсовой плавки магниевых сплавов является плавка в защитной газовой атмосфере, состоящей из инертного газа-носителя с небольшой добавкой активного газа. Литейный магниевый сплав МЛ19 в своем составе содержит итрий и неодим, которые достаточно активны. Взаимодействие подобных сплавов с защитными газовыми атмосферами мало изучено и представляет значительный практический интерес. SF_6 имеет очень сильное влияние на глобальное потепление, поэтому применение этого газа ограничено. В связи с этим в ряде стран осуществлен переход к использованию в качестве активного газа фреона HFC-R134a. В работе рассмотрено влияние защитных газовых смесей, состоящих из газа-носителя (аргона или азота) и активного газа (SF_6 или фреона HFC-R134a), на состав защитных плен на поверхности расплава магниевого сплава МЛ19. Была разработана специальная лабораторная установка, которая обеспечивала контакт защитной газовой смеси с металлом в процессе нагрева, плавления и затвердевания образцов, что исключало влияние окружающей атмосферы. Угар легирующих элементов оказался незначительным, но в случае применения азота в качестве газа-носителя содержание Y и Nd в сплаве оказалось ниже, чем при использовании аргона. Содержание циркония было меньше в сплавах, где активным газом являлся SF_6 . Состав и толщина оксидных плен, образующихся при использовании защитных атмосфер SF_6 и HFC-R134a, сходны. Плена представляет собой в основном фторид магния (MgF_2) с примесями оксидов, фторидов и нитридов циркония, иттрия и магния. Основным отличием фазового состава защитной пленки, когда в качестве активного газа применяется фреон HFC-R134a, является наличие значительного количества углерода, как в виде соединений, так и в свободном состоянии. Также было установлено, что требуется тщательное дозирование фреона HFC-R134a в защитных атмосферах, так как увеличение его доли в газовой смеси более 1 об.% ведет к сильной коррозии внутренней поверхности тигля в процессе плавки, чего не наблюдалось при использовании SF_6 .

Ключевые слова: плавка магниевых сплавов, защитные газовые атмосферы, оксидные пленки, МЛ19, SF_6 , HFC-R134a.

Баженов В.Е. — канд. техн. наук, доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТИХОМ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

Колтыгин А.В. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: misistlp@mail.ru.

Титов А.Ю. — канд. техн. наук, ассистент той же кафедры. E-mail: titov.andrey90@gmail.com.

Рижский А.А. — учебный мастер той же кафедры. E-mail: andrei.ra@mail.ru.

Белов В.Д. — докт. техн. наук., зав. кафедрой ЛТИХОМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: vdbelov@mail.ru.

Для цитирования: Баженов В.Е., Колтыгин А.В., Титов А.Ю., Рижский А.А., Белов В.Д. Исследование состава плен, образующихся на поверхности магниевых сплавов МЛ19 при плавке в защитных газовых атмосферах. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 5. С. 56–66. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-56-66.

Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Titov A.Yu., Rizhskiy A.A., Belov V.D.

Examination of the surface layer composition formed on ML19 magnesium alloy during melting at protective gas atmospheres

Currently the most common method of the magnesium alloys flux free melting is the melting under the gas protective atmosphere. This atmosphere consists of inert carrier gas with low addition of active gas. The ML19 casting magnesium alloy contains Y and Nd that enough active. The interaction of such alloys with gas protective atmospheres is poorly studied and has serious practical importance. Sulfur hexafluoride (SF_6) has a great influence on the global warming and because of that its application is limited. As a result, the number of countries cross over to HFC-R134a as the active gas. This paper presents the investigation of the effect of gas protective mixtures consisting of carrier gas (argon or nitrogen) and active gas (SF_6 or HFC-R134a) on the composition of protective layer formed on the surface of ML19 magnesium alloy melt. It was developed a special laboratory setup providing the contact of the protective gas mixture with the alloy during heating, melting and solidification of the samples and preventing the influence of the surrounding atmosphere. The loss of the alloying elements was negligible but in the case of using nitrogen as a carrier gas the Y and Nd content in alloy was lower

than if the argon is used. If SF_6 is used as an active gas, the Zr content in alloys was lower. Composition and thickness of oxide film that formed in both SF_6 and HFC-R134a protective atmospheres are mostly the same. The surface film is consist of magnesium fluoride (MgF_2) with admixtures of oxides, fluorides and nitrides of zirconium, yttrium and magnesium. The key difference of protective layer phase composition if HFC-R134a used as an active gas is presence of the large amount carbon in the form of compounds and in a free state. Additionally, it was established that using of HFC-134a in protective atmosphere requires more careful dosage given the fact of its percentage in the gas mixture of more than 1 vol.% leads to severe corrosion of the crucible inner surface during the melting.

Keywords: magnesium alloy melting, protective gas atmospheres, oxide film, ML19, SF_6 , HFC-R134a.

Bazhenov V.E. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of foundry technologies and material art working (FT&MAW), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

Koltygin A.V. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: misistlp@mail.com.

Titov A.Yu. — Cand. Sci. (Tech.), assistant lect., Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: titov.andrey90@gmail.com.

Rizhskiy A.A. — laborat. assistant, Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: andrei.r.a@mail.ru.

Belov V.D. — Doc. Sci. (Tech.), head of the Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: vdbelov@mail.ru.

Citation: *Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Titov A.Yu., Rizhskiy A.A., Belov V.D.* Examination of the surface layer composition formed on ML19 magnesium alloy during melting at protective gas atmospheres. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 5. P. 56–66 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-56-66.

Введение

Наиболее перспективным способом защиты магниевых расплава от окисления в ходе плавки является использование защитных газовых атмосфер. Чаще всего защитная атмосфера состоит из смеси двух газов — газа-носителя, обычно инертного по отношению к магниевому расплаву, и химически активного газа, который изменяет состав оксидной пленки магниевых расплава и тем самым повышает ее защитные свойства. В качестве газов-носителей обычно применяют аргон (Ar) [1–6], азот (N_2) [7–13], углекислый газ (CO_2) [13–18], сухой или синтетический воздух (20 об.% O_2 + 80 об.% N_2) [19–28]. К активным газам, используемым при плавке магниевых сплавов, относят шестифтористую серу (SF_6) [1–4, 19–21], диоксид серы (SO_2) [7–12, 28], фреон HFC-R134a [22–26, 28, 29], BF_3 [13, 18], NF_3 [19] и другие соединения [13, 18, 19].

Литейный магниевый сплав МЛ19, применяемый для получения крупногабаритных литых деталей, содержит иттрий (Y) и неодим (Nd), повышающие температуру возгорания сплава [30–34]. Поведение подобных сплавов в газовых атмосферах мало исследовано и представляет значительный теоретический и практический интерес. Особенно перспективно изучение взаимодействия сплава МЛ19 с защитными газовыми атмосферами, где в качестве активного газа используется фреон HFC-R134a. Фреон HFC-R134a приобретает все большую популярность в мире как замена SF_6 , так как с 1 января 2018 г. в странах Евросою-

за запрещено применение SF_6 в защитных газах для плавки магниевых сплавов [35]. С экологической точки зрения SF_6 имеет очень сильное влияние на глобальное потепление (GWP — gas warming potential), которое превышает влияние CO_2 в 22800 раз [35]. Это привело к ряду предложений по использованию альтернативных активных газов — к ним можно отнести различные фторсодержащие соединения (HFC-R134a, HFE7100, Novac 612 и др.), из которых HFC-R134a используется чаще.

В большинстве случаев изучение взаимодействия с защитными газовыми атмосферами ведется для чистого магния [7–10, 19, 20] или для сплава AZ91 (МЛ5) [11–12, 23–25]. Публикаций, в которых были бы описаны подобные исследования для сплавов, одновременно легированных Y, Nd и Zr, не найдено.

Имеются отдельные работы, где рассмотрено окисление сплавов, содержащих легирующие элементы по отдельности [3, 4, 36, 37]. При плавке в атмосфере, содержащей HFC-R134a, на поверхности сплава $\text{Mg}-3\text{мас.}\%\text{Nd}$ образовывалась пленка $\text{MgO} + \text{MgF}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ [3]. Похожий результат был получен для сплава $\text{Mg}-1\text{мас.}\%\text{Y}$, только вместо оксида неодима образовывался оксид иттрия Y_2O_3 . Защитные свойства оксидной пленки можно оценить по значению коэффициента Пиллинга—Бэвордса — если оно больше 1, то формирующаяся на поверхности расплава пленка хорошо защищает расплав от дальнейшего окисления. Для оксида магния значение этого коэффициента составляет

0,81 [33], т.е. плотной пленки не образуется. В свою очередь, для Y_2O_3 этот коэффициент равен 1,39 [33], а значит, при наличии оксидной пленки с преобладающим содержанием Y_2O_3 она должна быть плотной и хорошо защищать расплав.

Плена, образовавшаяся на поверхности сплава ZK60 при его выдержке в атмосфере «воздух—10б.%HFC-R134a», состояла из MgF_2 , C, MgO и ZrF_4 , и защитные свойства сплава были выше, чем у чистого магния, в плене которого отсутствовал фторид циркония [26]. Таким образом, состав оксидной пленки и способность газовой атмосферы создавать ее на поверхности расплава, зависят не только от состава атмосферы, но и от состава сплава.

Цель работы — определение угара легирующих элементов, состава и толщины оксидной пленки при выдержке сплава МЛ19 в атмосферах, где в качестве активного газа используется SF_6 или HFC-R134a, а газом-носителем служил аргон или азот, а также оценка влияния этих газов на материал тигля.

Материалы и методика исследования

Материалы. В качестве шихты использовали готовый сплав МЛ19 (ГОСТ 2856-79) производства Соликамского опытно-металлургического завода. Содержание легирующих элементов в сплаве (по результатам микрорентгеноспектрального анализа (МРСА)), а также примесей (в соответствии с сертификатом качества на сплав) приведено в табл. 1.

В качестве газом-носителей применяли аргон (Ar) высокой чистоты марки 4,8 (99,998 об.%) и азот (N_2) особой чистоты марки 5,0 (99,999 об.%). Шестифтористую серу (SF_6) повышенной чистоты (99,88 об.%) и фреон HFC-R134a (96,9 об.%) фирмы «AuTech Ltd.» (Китай) использовали в качестве активных газов.

Описание экспериментальной установки. Схема экспериментальной установки для изучения взаимодействия магниевого расплава с газовыми атмосферами представлена на рис. 1. Активный газ 1 и газ-носитель 2 подавались через ротаметры 3 и 4 в смеситель 5. В печь сопротивления 6 устанавливался стальной тигель 7 со стальной крышкой 8. Использовалась сталь марки Ст3. В тигель помещалась шихтовая заготовка 9 из сплава МЛ19. Ее поверхность со всех сторон зачищалась на наждачном круге непосредственно перед плавкой. Масса шихтовой заготовки составляла 140—150 г. В стальную крышку были вварены две трубки 10 и 11 с диаметром канала 15 мм соответственно для

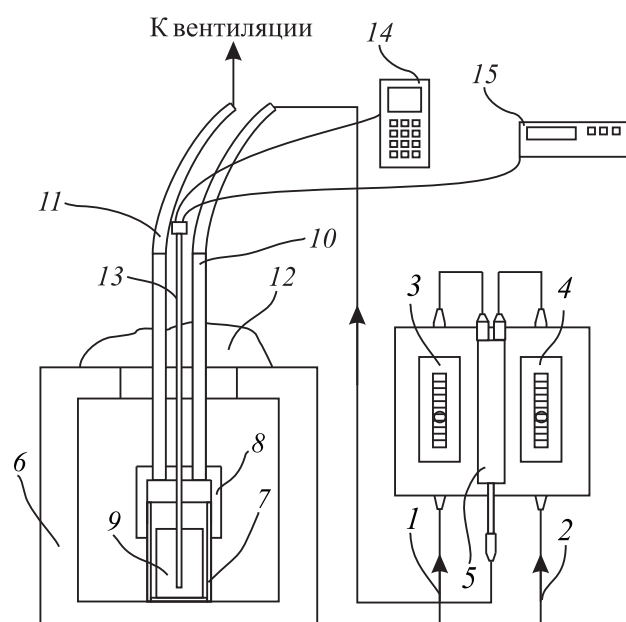


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

1 — активный газ; 2 — газ-носитель; 3, 4 — ротаметры; 5 — смеситель; 6 — печь; 7 — стальной тигель; 8 — стальная крышка; 9 — шихтовая заготовка из сплава МЛ19; 10 — трубка для подвода смеси газов; 11 — трубка для отвода смеси газов; 12 — каолиновая вата; 13 — хромель-алюмелевая термопара; 14 — термоизмеритель; 15 — блок управления печью

Таблица 1
Состав сплава МЛ19, мас.%

Основные компоненты					Примеси, не более					
Mg	Nd	Y	Zn	Zr	Fe	Si	Al	Cu	Ni	Be
Согласно МРСА и сертификату на сплав										
Ост.	1,85	2,41	0,41	0,68	0,004	0,001	0,01	0,004	0,002	0,0005
ГОСТ 2856-79										
Ост.	1,60—2,30	1,40—2,20	0,10—0,60	0,40—1,00	0,01	0,03	0,03	0,03	0,005	0,001

Таблица 2

Состав и расход газовых смесей при проведении экспериментов

№ эксп-та	Газ-носитель			Активный газ		
	Наименование	Расход, мл/мин	Содержание, об.%	Наименование	Расход, мл/мин	Содержание, об.%
1	Ar	1000	Осн.	SF ₆	10	1
2	N ₂	1000	Осн.	SF ₆	10	1
3	N ₂	1000	Осн.	SF ₆	100	9
4, 5	Ar	1000	Осн.	фреон HFC-R134a	10	1
6, 7	N ₂	1000	Осн.	фреон HFC-R134a	10	1
8, 9	N ₂	1000	Осн.	фреон HFC-R134a	100	9

подвода и отвода смеси газов (газа-носителя с активным газом). Отводимые через трубку 11 газы через шланг выбрасывались в атмосферу. Тигель герметично закрывался крышкой. Зазор между тиглем и крышкой дополнительно промазывали замазкой, приготовленной из смеси пылевидного кварца и жидкого стекла. Открытую часть печи закрывали каолиновой ватой 12. В тигле была установлена хромель-алюмелевая термопара 13 в стальном кожухе диаметром 5 мм и алундовом колпачке. Термопара была подключена к термоизмерителю 14 и блоку управления печи 15. Использовали термоизмеритель BTM-4208SD фирмы «Lutron» (Израиль).

Порядок проведения эксперимента. Эксперимент осуществлялся следующим образом. После включения нагрева печи сразу начиналась подача смеси активного газа и газа-носителя в тигель со сплавом. Состав и расход газовых смесей представлены в табл. 2. Содержание активных газов в смесях составляло 1 или 9 об.%. Для составов, где в качестве активного газа использовался фреон, эксперимент проводили дважды.

Нагрев сплава осуществлялся до температуры 780 °С. Как только она достигалась, производилась выдержка расплава в течение 1 ч, после чего печь выключали. Такая температура выдержки, выбранная в связи с наличием в составе сплава циркония, необходима для его растворения в расплаве и предотвращения выпадения богатых цирконием фаз на дно тигля. На рис. 2 представлены записанные с помощью термоизмерителя графики нагрева и охлаждения. Видно, что они практически идентичны для различных экспериментов. Средняя скорость нагрева составила ~22 °С/мин, а охлаждения ~6 °С/мин.

После остывания крышку отделяли от тигля. С помощью механической пилы отрезали дон-

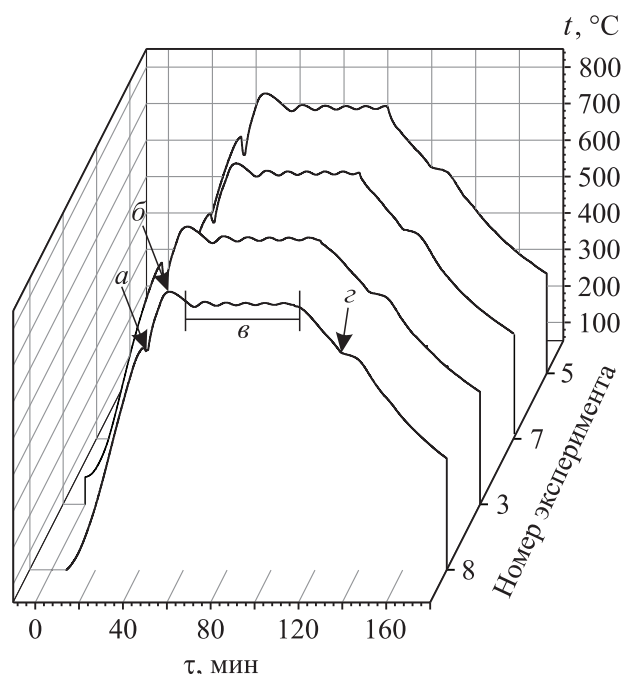


Рис. 2. Графики нагрева и охлаждения, записанные в ходе эксперимента

а – начало плавления заготовки (650–660 °С)
 б – перегрев, связанный с инерционностью печи (до 820 °С)
 в – стационарный режим, длящийся 1 ч (780 ± 10 °С)
 г – выделение тепла при кристаллизации сплава (~630 °С, что близко к температуре ликвидуса сплава МЛ19)

ную часть тигля вместе со слитком. Для каждого эксперимента использовался новый тигель для исключения влияния продуктов взаимодействия газов с тиглем на результаты следующей плавки. Из каждого слитка вырезали 3 образца для анализа состава оксидной пленки и химического анализа (соответствующие поверхности на рис. 3 графически выделены).

Для анализа состава сплава и оксидной пленки использовали сканирующий электронный ми-

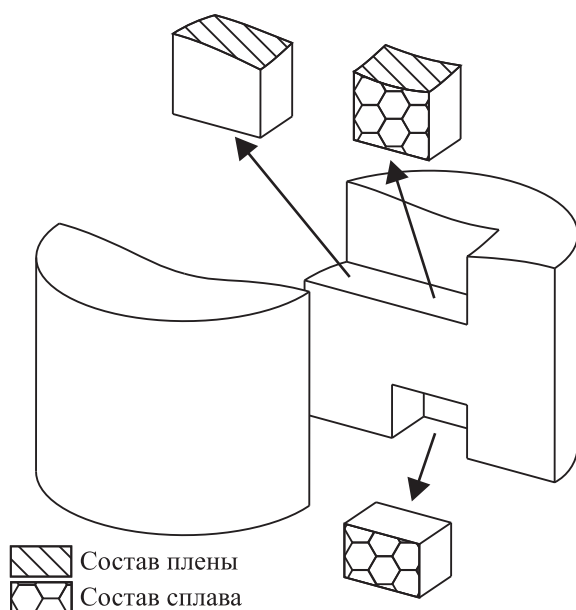


Рис. 3. Схема вырезки образцов из слитка
Штриховкой показаны поверхности, на которых определяли состав сплава и состав оксидной пленки

кроскоп «Vega 3 SBH» (Tescan, Чехия) с приставкой энергодисперсионного микроанализа (Oxford Instruments, Великобритания). Анализировали участки с размерами 1×1 мм и вычисляли среднее значение.

Результаты и их обсуждение

Влияние состава газовых атмосфер на угар элементов сплава МЛ19 в ходе переплава. На рис. 4 представлен химический состав образцов, вырезанных из слитков, полученных в ходе эксперимента. Пунктирной линией на графиках показано среднее содержание элементов в исходном сплаве (см. табл. 1). Видно, что, когда в газовых атмосферах в качестве газа-носителя используется азот, содержание в слитках Y и Nd ниже, чем в вариантах применения аргона. Содержание циркония было несколько меньше, когда в газовых атмосферах активным газом являлась SF_6 .

Можно сделать вывод, что использование всех сочетаний газовых смесей не приводит к значительному угару отдельных элементов при выдержке в них расплава в течение 1 ч при температуре 780 °С. В обычных условиях плавки происходит периодический разрыв поверхностной пленки, ее замешивание в расплав и восстановление в местах разрыва, по этой причине угар элементов в реальных условиях будет несколько выше.

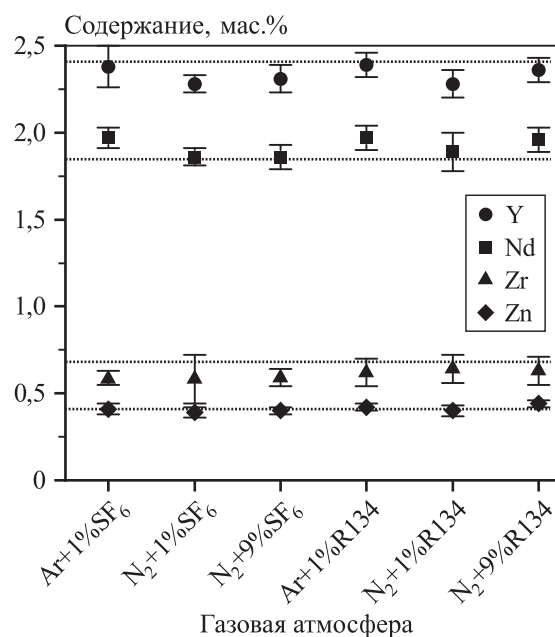


Рис. 4. Содержание элементов в сплавах

Состав оксидной пленки на поверхности слитков из сплава МЛ19 при выплавке в различных газовых атмосферах. На рис. 5 представлен химический состав пленки на поверхности слитков, полученных при переплаве исходной заготовки из сплава МЛ19 в различных газовых атмосферах. Видно, что наиболее типичными элементами, содержащимися в оксидной пленке, являются Mg, O, F, C. Из легирующих элементов сплава в наибольшем количестве в состав пленки входят Y и Zr. В небольших количествах были обнаружены Fe, Nd, N, S (на рис. 5 их содержание не показано).

На рис. 5, а приведены составы оксидной пленки после выдержки расплава в газовых атмосферах, где активным газом была SF_6 . Видно, что в наибольшем количестве в пленке содержатся Mg и F, а значит, основной фазой является фторид магния MgF_2 . При этом после выдержки в атмосфере аргона с 1 об.% SF_6 содержание фтора в пленке составило 32 мас.%, а в случае, когда газом-носителем был азот, концентрация фтора в оксидной пленке находилась в пределах 46—51 мас.%. Доля кислорода в пленках невелика — в интервале 3—10 мас.%. Содержание Zr при выдержке расплава в атмосфере аргона с 1 об.% SF_6 составляет ~9 мас.%. В то же время цирконий практически отсутствует в составе плен, образовавшихся при выдержке в атмосферах, где газом-носителем являлся азот. Содержание углерода и иттрия в плене практически

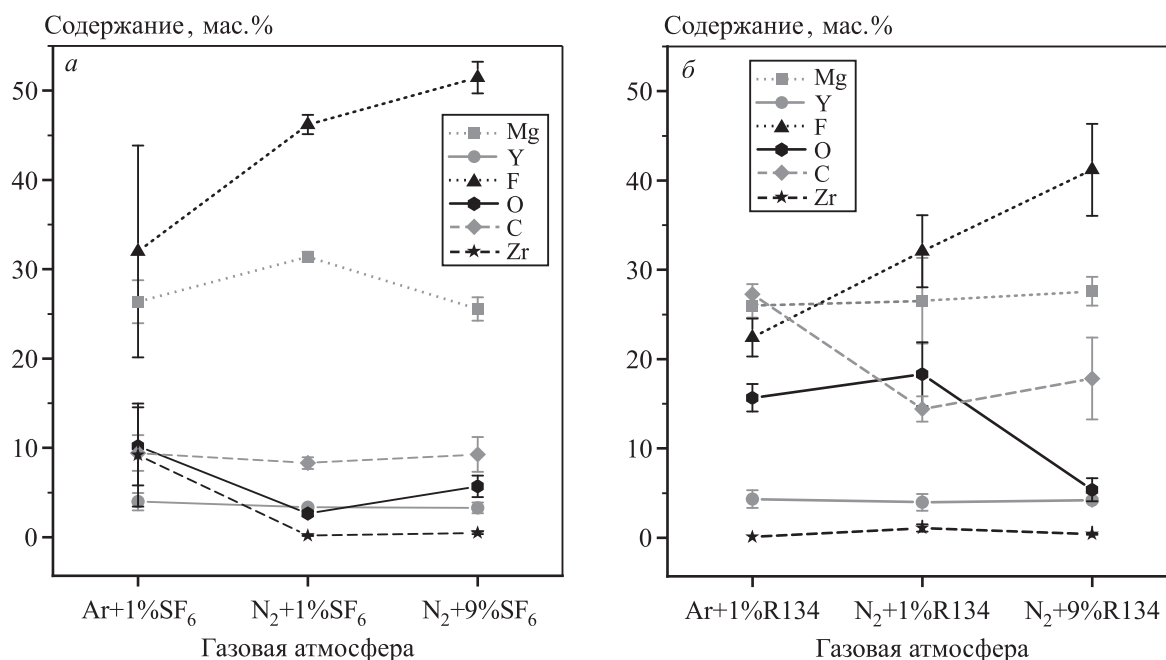


Рис. 5. Содержание элементов в оксидной плене после выдержки расплава МЛ19 в защитных газовых атмосферах
 а — газовые атмосферы с SF₆ в качестве активного газа; б — газовые атмосферы с HFC-R134a в качестве активного газа

ки не зависит от используемого газа-носителя и доли активного газа.

На рис. 5, б представлены составы оксидной пленки после выдержки расплава в атмосферах с активным газом фреоном HFC-R134a. Видно, что основу пленки также составляет фторид магния. Содержание фтора в плене растет при увеличении доли фреона HFC-R134a в газовой смеси. Доля циркония в плене в данном случае — менее 1 мас.%, а иттрия ~4 мас.%. Главной отличительной особенностью при использовании атмосфер, содержащих фреон, является наличие в составе оксидной пленки значительного количества углерода. Содержание углерода максимально (27 мас.%) для пленки, образовавшейся на поверхности слитка, полученного в ходе выдержки расплава в атмосфере Ar + 1 об.% HFC-R134a. В случае атмосфер с азотом в качестве газа-носителя доля углерода снижается до 14–18 мас.%. Наличие углерода в плене связано с разложением фреона HFC-R134a, который имеет химическую формулу CF₃CFH₂.

На рис. 6, а–в представлены микроструктуры оксидных плен, образовавшихся при выдержке расплава в атмосферах, содержащих SF₆. Показано содержание элементов в фазах (учитывались только элементы в количестве более 1 ат.%), выраженное в ат.%. Видно, что на участках, где основной фазой является фторид магния, содержится

железо. По всей видимости, в ходе эксперимента имело место взаимодействие продуктов разложения активного газа с материалом тигля. Возможно, эти соединения образовались на поверхности слитка уже после его затвердевания и осаждались на его поверхность в ходе охлаждения из газовой фазы. Светлые участки в структуре сплава имеют различный состав. Они могут состоять из оксидов, фторидов и нитридов циркония, иттрия и магния, а также углеродсодержащих фаз. Следует отметить, что точно определить фазовый состав использованными методами не представляется возможным, так как в данном случае толщина того или иного участка оксидной пленки неизвестна и, возможно, анализируется не только видимая фаза оксидной пленки, но и сплав. Также следует учитывать значительную ошибку, возникающую при МРСА легких элементов.

На рис. 6, г–е представлены микроструктуры оксидных плен на поверхности слитков, полученных при выдержке расплава в атмосферах, содержащих фреон HFC-R134a. Цирконий в структуре плен не встречается, но присутствуют соединения с иттрием. Имеются участки с высоким содержанием углерода (до 80 ат.%). Темные области соответствуют карбонату магния MgCO₃. Увеличение расхода фреона (до 10 об.%) приводит к повышению доли фаз, содержащих углерод, и исчезновению

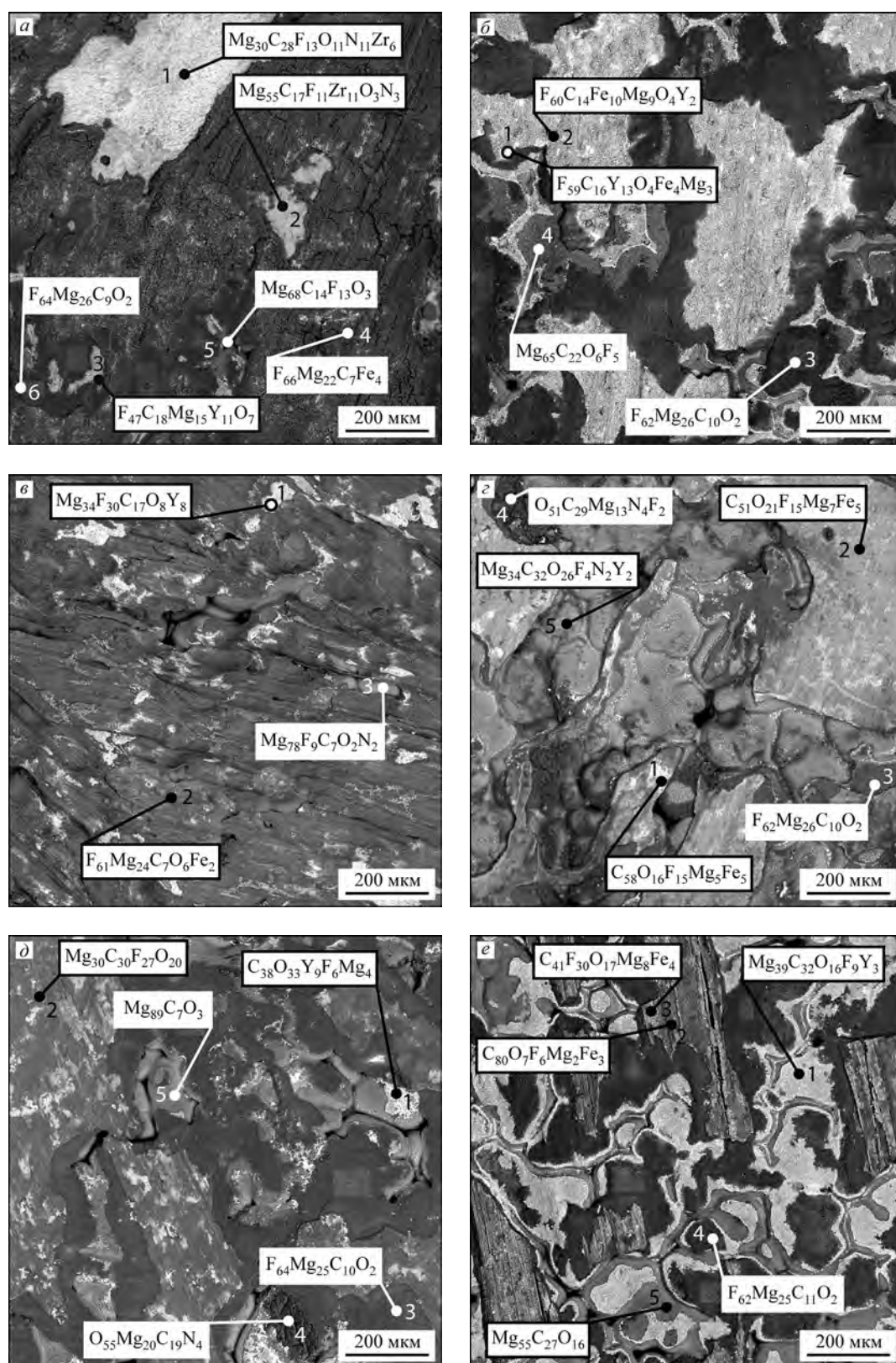


Рис. 6. Микроструктуры оксидных плен после выдержки расплава в различных газовых атмосферах

a – Ar + 1 об.% SF₆; *б* – N₂ + 1 об.% SF₆; *в* – N₂ + 9 об.% SF₆; *г* – Ar + 1 об.% HFC-R134a

д – N₂ + 1 об.% HFC-R134a; *е* – N₂ + 9 об.% HFC-R134a

Цифры показывают содержание элемента в ат. % (показаны только элементы, содержание которых >1 ат.%)

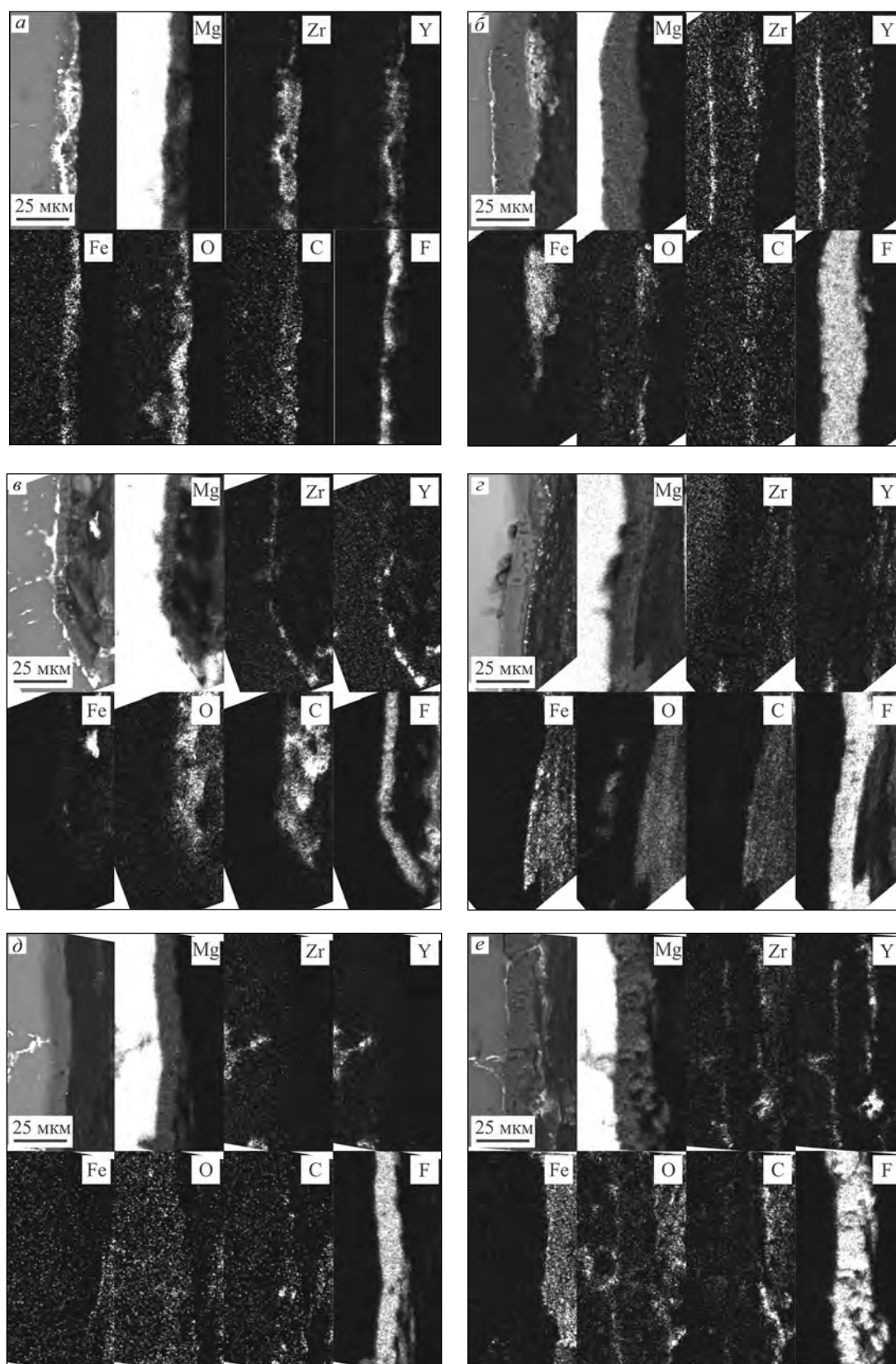


Рис. 7. Карты распределения элементов в оксидных пленках при выдержке расплава в различных газовых атмосферах
a – Ar + 1 об.% SF₆; *б* – N₂ + 1 об.% SF₆; *в* – N₂ + 9 об.% SF₆; *г* – Ar + 1 об.% HFC-R134a
д – N₂ + 1 об.% HFC-R134a; *е* – N₂ + 9 об.% HFC-R134a

карбоната магния (MgCO_3). Следует отметить, что при разложении фреона выделяется значительное количество водорода, что должно привести к его переходу в расплав, но, к сожалению, МРСА не позволяет обнаружить водород в фазах.

Обобщая полученные результаты, можно сказать, что при выдержке расплава МЛ19 в атмосферах с активными газами SF_6 и фреоном HFC-R134a общим для образующихся оксидных плен является присутствие фторида магния MgF_2 . Что же касается отличий, то при использовании SF_6 в структуре пленки более явно выражено наличие различных соединений с такими активными компонентами сплава, как Y и Zr (оксиды, фториды, нитриды). В свою очередь, применение фреона HFC-R134a способствует повышению содержания углеродсодержащих фаз (C, MgCO_3). Следует отметить, что вне зависимости от используемого активного газа в фазах пленки было обнаружено железо, а значит, имеет место взаимодействие активных газов или продуктов их разложения с материалом тигля.

На рис. 7, а—в показаны карты распределения элементов в оксидных пленках при выдержке расплава в газовых атмосферах с активным газом SF_6 . В данном случае анализировали шлифы, приготовленные на поперечном сечении образца (см. рис. 3). При использовании аргона в качестве газоносителя можно видеть несколько слоев пленки (рис. 7, а). Светлый слой содержит в себе фазы, богатые цирконием, иттрием, углеродом, кислородом и железом. Более темный слой обогащен фтором и магнием и представляет собой MgF_2 . Когда газом-носителем служит азот (рис. 7, б), на границе раздела между сплавом и толстым темным слоем пленки (MgF_2) имеется тонкий светлый слой, богатый магнием, цирконием, иттрием и кислородом. На внешней поверхности слоя фторида магния имеются отдельные включения оксидов железа, циркония и иттрия. Также, по всей видимости, данные внешние участки содержат углерод. Повышение доли SF_6 (рис. 7, в) в атмосфере не приводит к каким-либо значимым изменениям фазового состава пленки.

На рис. 7, г—е приведены карты распределения элементов в оксидных пленках при выдержке расплава в защитных атмосферах с активным газом HFC-R134a. Микроструктура пленки в случае применения в качестве газоносителя аргона представлена на рис. 7, г. Видно, что основу пленки составляет фторид магния (MgF_2). Включения, содержащие Y и Zr, встречаются в малом

количестве. Над слоем фторида магния лежит тонкий слой, богатый углеродом, кислородом и железом. При использовании в качестве газоносителя азота и увеличении содержания активного газа (рис. 7, д, е) строение пленки такое же, как и описано ранее.

Толщина оксидной пленки после выдержки расплава в различных газовых атмосферах. Толщину пленки (h) определяли на поперечных шлифах с помощью сканирующего электронного микроскопа. Для каждого образца ее измерение производилось на 3—5 участках шлифа. На рис. 8 приведены значения h после выдержки расплава МЛ19 в различных атмосферах. Видно, что толщина составляет $h = 10\div 20$ мкм. Большое значение доверительного интервала связано с тем, что оксидная пленка недостаточно хорошо удерживается на шлифе и частично разрушается после его изготовления.

Взаимодействие фреона HFC-R134a с материалом тигля. По окончании эксперимента, в котором в качестве защитной атмосферы использовали смесь азота и 9 об.% HFC-R134a, на поверхности тигля был обнаружен налет в виде темно-серых чешуек. По результатам МРСА чешуйки представляют собой оксид железа (Fe_2O_3). Также в них, помимо железа и кислорода, присутствовало небольшое количество азота.

Полученные результаты показывают, что высокие содержания фреона в газовой смеси будут

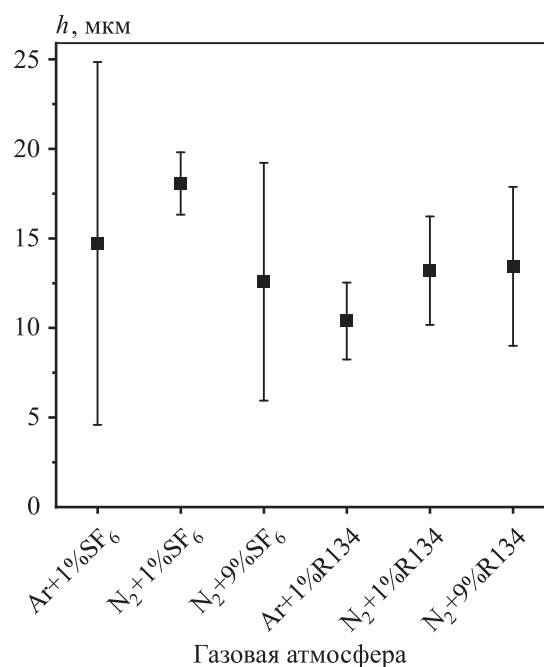


Рис. 8. Толщина оксидной пленки при использовании различных газовых атмосфер

способствовать быстрому износу тигля. Это было отмечено и ранее [13]. В случае малых количеств фреона в смеси (не более 1 об.%) или применения SF_6 в качестве активного газа образование налета не наблюдалось.

Выводы

1. Угар легирующих элементов при выдержке сплава МЛ19 в течение 1 ч при температуре 780 °С в защитных атмосферах на основе газов-носителей аргона или азота и активных газов SF_6 или фреона HFC-R134a оказался незначительным. Содержание Y и Nd было ниже в сплавах, когда в качестве инертного газа использовался азот, в отличие от варианта с газом-носителем аргоном. При выдержке расплава под газовыми атмосферами с активным газом SF_6 наблюдалась меньшая концентрация циркония в составе сплава, чем при выдержке в атмосфере с фреоном HFC-R134a.

2. Основной фазой в структуре плены, формирующейся при взаимодействии расплава с газовыми атмосферами, содержащими как SF_6 , так и фреон HFC-R134a, является фторид магния (MgF_2). Анализ также показал наличие оксидов, фторидов и нитридов циркония, иттрия и магния. При этом применение фреона HFC-R134a в качестве активного газа способствует появлению в пленах углеродсодержащих фаз (C, MgCO_3). Толщина плены на поверхности образцов составила 10–20 мкм для всех изученных газовых смесей.

3. При использовании смеси $\text{N}_2 + 9$ об.% HFC-R134a происходит взаимодействие продуктов разложения фреона с материалом тигля и наблюдается образование налета Fe_2O_3 на поверхности тигля. По этой причине применять защитные газовые смеси с высоким содержанием фреона не рекомендуется.

Статья подготовлена при поддержке Министерства образования и науки РФ (договор от 27 мая 2017 г. № 03.G25.31.0274).

Литература/References

1. Aarstad K. Protective films on molten magnesium: Ph.D thesis. Trondheim: Norwegian university of science and technology, 2004.
2. Mirak A., Davidson C.J., Taylor J.A. Characterisation of fresh surface oxidation films formed on pure molten magnesium in different atmospheres. *Corros. Sci.* 2010. Vol. 52. Iss. 6. P. 1992–2000.
3. Mirak A.R., Davidson C.J., Taylor J.A. Characterisation of fresh surface films formed on molten Mg–Nd alloy protected by different atmospheres. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 301. P. 91–98.
4. Mirak A.R., Davidson C.J., Taylor J.A. Study on the early surface films formed on Mg–Y molten alloy in different atmospheres. *J. Magnes. Alloy.* 2015. Vol. 3. Iss. 3. P. 173–179.
5. Xiong S., Wang X. Protection behavior of fluorine-containing cover gases on molten magnesium alloys. *Trans. Nonferr. Met. Soc.* 2010. Vol. 20. Iss. 7. P. 1228–1234.
6. Wiese B., Mendis C.L., Ovi H., Reichel H.P., Lorenz U., Kainer K.U., Hort N. Role of CaO and cover gases on protecting the cast surface of Mg. In: *Proc. 10th Intern. conf. on magnesium alloys and their applications*. Jeju: The Korean Institute of Metals and Materials, 2015. P. 11–16.
7. Wang X.-F., Xiong S.-M. Characterization of surface films formed on molten magnesium in atmospheres containing SO_2 . *Mater. Chem. Phys.* 2012. Vol. 135. Iss. 2–3. P. 541–548.
8. Wang X.-F., Xiong S.-M. Oxidation behavior of molten magnesium in atmospheres containing SO_2 . *Corros. Sci.* 2011. Vol. 53. Iss. 12. P. 4050–4057.
9. Wang X.-F., Xiong S.-M. Oxidation behavior of molten magnesium in atmospheres containing SO_2 and air in a sealed furnace. *Corros. Sci.* 2013. Vol. 66. P. 300–307.
10. Wang X., Xiong S. Protection behavior of SO_2 -containing cover gases to molten magnesium alloy. *Trans. Nonferr. Met. Soc.* 2011. Vol. 21. Iss. 4. P. 807–813.
11. Wang X., Xiong S. Characterization of the protective surface films formed on molten AZ91D magnesium alloy in SO_2 /air atmospheres in a sealed furnace. *J. Mater. Sci. Technol.* 2014. Vol. 30. Iss. 4. P. 353–358.
12. Wang X.-F., Xiong S.-M. Characterization of the surface film formed on molten AZ91D magnesium alloy in atmospheres containing SO_2 . *Metall. Mater. Trans. A.* 2012. Vol. 43. Iss. 11. P. 4406–4413.
13. Holtzer M., Bobrowski A. Magnesium melt protection by covering gas. *Arch. Foundr. Eng.* 2008. Vol. 8. P. 131–136.
14. Xiong S.-M., Liu X.-L. Microstructure, composition, and depth analysis of surface films formed on molten AZ91D alloy under protection of SF_6 mixtures. *Metall. Mater. Trans. A.* 2007. Vol. 38. Iss. 2. P. 428–434.
15. Lyon P., Rogers P.D., King J.F., Cashion S.P., Ricketts N.J. Magnesium melt protection at magnesium elektron using HFC-R134a. In: *2003 TMS Annual meeting on magnesium technology*. San Diego: TMS, 2003. P. 11–14.
16. Emami S., Sohn H.Y. Formation and evaluation of protective layer over magnesium melt under CO_2 /air mixtures. *Metall. Mater. Trans. B.* 2015. Vol. 46. No. 1. P. 226–234.

17. Yang S.-C., Lin Y.-C. Magnesium alloy melt protection by high-efficiency phase transition of carbon dioxide. *J. Clean. Prod.* 2013. Vol. 41. P. 74–81.
18. Balart M., Patel J., Fan Z. Melt protection of Mg–Al based alloys. *Metals*. 2016. Vol. 6. Iss. 6. P. 131.
19. Pettersen G., Illvrelid E., Tranell G., Fenstad J., Gjestland H. Characterisation of the surface films formed on molten magnesium in different protective atmospheres. *Mater. Sci. Eng.* 2002. Vol. A332. P. 285–294.
20. Emami S., Sohn H.Y., Kim H.G. Formation and evaluation of protective layer over magnesium melt under SF₆/air atmospheres. *Metall. Mater. Trans. B*. 2014. Vol. 45. Iss. 4. P. 1370–1379.
21. Shih T.-S., Liu J.-B., Wei P.-S. Oxide films on magnesium and magnesium alloys. *Mater. Chem. Phys.* 2007. Vol. 104. Iss. 2–3. P. 497–504.
22. Chen H., Liu J., Huang W. Oxidation behavior of molten magnesium in air/HFC-R134a atmospheres. *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41. Iss. 23. P. 8017–8024.
23. Chen H. Effect of melt temperature on the oxidation behavior of AZ91D magnesium alloy in 1,1,1,2-tetrafluoroethane/air atmospheres. *Mater. Charact.* 2010. Vol. 61. Iss. 9. P. 894–898.
24. Liu J.-R., Chen H.-K., Zhao L., Huang W.-D. Oxidation behaviour of molten magnesium and AZ91D magnesium alloy in 1,1,1,2-tetrafluoroethane/air atmospheres. *Corros. Sci.* 2009. Vol. 51. Iss. 1. P. 129–134.
25. Zhao L., Liu J.-R., Chen H.-K., Huang W.-D. The characterization of surface films formed on molten magnesium and AZ91D alloy in air/1,1,1,2-tetrafluoroethane atmospheres. *J. Alloy. Compd.* 2009. Vol. 480. No. 2. P. 711–716.
26. Chen H., Gong Z. Oxidation behaviour of molten ZK60 and ME20 magnesium alloys with magnesium in 1,1,1,2-tetrafluoroethane/air atmospheres. *Trans. Non-ferr. Metal. Soc.* 2012. Vol. 22. Iss. 12. P. 2898–2905.
27. Cashion S.P., Ricketts N.J., Hayes P.C. Characterisation of protective surface films formed on molten magnesium protected by air/SF₆ atmospheres. *J. Light Met.* 2002. Vol. 2. Iss. 1. P. 37–42.
28. Ha W., Kim Y.-J. Effects of cover gases on melt protection of Mg alloys. *J. Alloy. Compd.* 2006. Vol. 422. Iss. 1–2. P. 208–213.
29. 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. Iss. 1. P. 51–58.
30. Huang Y.-B., Chung I.-S., You B.-S., Park W.-W., Choi B.-H. Effect of be addition on the oxidation behavior of Mg–Ca alloys at elevated temperature. *Met. Mater. Int.* 2004. Vol. 10. Iss. 1. P. 7–11.
31. Hort N., Wiese B., Dieringa H., Kainer K.U. Protecting molten magnesium and its alloys. *La Metall. Ital.* 2016. Vol. 11. Iss. 6. P. 105–108.
32. Prasad A., Shi Z., Atrens A. Influence of Al and Y on the ignition and flammability of Mg alloys. *Corros. Sci.* 2012. Vol. 55. P. 153–163.
33. Tan Q., Atrens A., Mo N., Zhang M.-X. Oxidation of magnesium alloys at elevated temperatures in air: A review. *Corros. Sci.* 2016. Vol. 112. P. 734–759.
34. Czerwinski F. The reactive element effect on high-temperature oxidation of magnesium. *Int. Mater. Rev.* 2015. Vol. 60. Iss. 5. P. 264–296.
35. Regulation (EU) No. 517/2014 of the European Parliament and of the Council of 16 April 2014 on fluorinated greenhouse gases and repealing Regulation (EC) No. 842/2006 Text with EEA relevance. P. 36.
36. Fan J., Yang C., Xu B. Effect of Ca and Y additions on oxidation behavior of magnesium alloys at high temperatures. *J. Rare Earth.* 2012. Vol. 30. Iss. 5. P. 497–502.
37. Fan J., Chen Z., Yang W., Fang S., Xu B. Effect of yttrium, calcium and zirconium on ignition-proof principle and mechanical properties of magnesium alloys. *J. Rare Earth.* 2012. Vol. 30. Iss. 1. P. 74–78.