

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК КАЛЬЦИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА МЛ5 (AZ91)

© 2016 г. И.В. Плисецкая, А.В. Колтыгин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 05.11.14 г., доработана 15.01.15 г., подписана в печать 19.01.15 г.

Исследовано влияние добавок кальция (от 0,1 до 1,0 мас.%) на фазовый состав и температуру солидуса магниевого сплава МЛ5. Кальций в процессе кристаллизации сплава в присутствии алюминия переходит в интерметаллическое соединение переменного состава, содержащее Al (53,4–57,4 %), Ca (42,6–42,8 %), Mg (0,002–3,8 %), которое вырождается с понижением температуры в соединение Al_2Ca . Проанализировано влияние кальция на количество фаз $Mg_{17}Al_{12}$ и Al_2Ca и его распределение в структуре литого и термообработанного сплава МЛ5. С помощью микрорентгеноспектрального анализа выявлено, что кальций и алюминий концентрируются по границам твердого магниевого раствора. Показано, что для получения удовлетворительных механических свойств выплавку и заливку магниевых сплавов, содержащих кальций, необходимо проводить по технологическому процессу, предотвращающему загрязнение металла грубыми включениями. Установлено, что малые добавки кальция (до 1 мас.%) повышают температуру возгорания и снижают окисляемость сплава при повышенных температурах (до 715 °С). Определено влияние элегаза на угар кальция в процессе бесфлюсовой плавки.

Ключевые слова: магниевый сплав, кальций, ProCast, ThermoCalc, флюсовая плавка, бесфлюсовая плавка, макроструктура, микроструктура, угар кальция, литье магния.

Плисецкая И.В. — канд. техн. наук, инженер кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: inga.plisetskaya@gmail.com.

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

Для цитирования: Плисецкая И.В., Колтыгин А.В. Влияние малых добавок кальция на структуру и свойства сплава МЛ5 (AZ91) // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 3. С. 65–74.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-65-74.

Plisetskaya I.V., Koltygin A.V.

Influence of small calcium additives on the structure and properties of ML5 (AZ91) alloy

The influence of calcium additives (from 0,1 to 1,0 wt.%) on the phase composition and the solidus temperature of ML5 magnesium alloy was studied. During the alloy crystallization in the presence of aluminum, calcium forms an intermetallic compound with a variable composition containing Al (53,4–57,4 %), Ca (42,6–42,8 %) and Mg (0,002–3,8 %). As the temperature decreases, this compound degenerates to Al_2Ca combination. The impact of calcium on the number of $Mg_{17}Al_{12}$ and Al_2Ca phases as well as its distribution in the structure of the cast and heat-treated ML5 alloy was analyzed. By means of the electron microprobe analysis, it was found that calcium and aluminum were concentrated along the boundaries of the solid magnesium solution. It was shown that satisfactory mechanical properties of magnesium alloys containing calcium could only be acquired by their smelting and casting according to the process preventing metal contamination with rough inclusions. It was found that small calcium additions (up to 1 wt.%) increased combustion temperature and reduced the oxidation of the alloy at elevated temperatures (up to 715 °C). The effect of sulfur hexafluoride on the loss of calcium in flux-free melting was found.

Keywords: magnesium alloy, calcium, ProCast, ThermoCalc, flux melting, flux-free melting, microstructure, loss of calcium, magnesium castings.

Plisetskaya I.V. — Cand. Sci. (Tech.), engineer, Department of foundry technologies and material art working (FT&MAW), National University of Science and Technology «MISIS» (NITU «MISIS») (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: inga.plisetskaya@gmail.com.

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

Citation: Plisetskaya I.V., Koltygin A.V. Vliyanie malykh dobavok kal'tsiya na strukturu i svoystva splava ML5 (AZ91). Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2016. No. 3. P. 65–74. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-65-74.

Введение

В последние годы возросли производство и потребление магниевых сплавов, особенно в автомобильной промышленности зарубежных стран [1, 2].

Однако их применение в авто- и приборостроении сдерживалось высокой стоимостью магния и легирующих компонентов [3]. Магниевые спла-

вы рассматривали в основном как материалы для летательных аппаратов и других конструкций, в которых снижение массы имеет важнейшее значение. В этих случаях высокую стоимость сплавов считали оправданной даже тогда, когда в их состав для повышения прочности вводили дефицитные элементы — церий, неодим, иттрий, торий, цирконий и серебро [4, 5]. Для широкого использования в других областях стоимость магниевых сплавов должна быть более низкой, чтобы оправдать их выбор. Поэтому применение дорогих легирующих элементов нецелесообразно. Технология производства Mg-сплавов для новых областей использования также должна обеспечивать достаточно низкую стоимость готовых изделий [6].

Одной из главных причин возникновения брака в Mg-сплавах является высокая склонность магния к окислению и возгоранию, связанная, прежде всего, с недостаточными защитными свойствами оксидной пленки [7, 8], образующейся на поверхности расплава в процессе плавки и заливки металла. Поэтому одно из направлений, по которому совершенствуются Mg-сплавы, — это увеличение температуры возгорания на воздухе и снижение окисления при повышенных температурах в процессе приготовления и литья сплавов [9, 10]. Недостаточная защищенность магния от контакта с кислородом воздуха создает значительные проблемы и при эксплуатации изделий, повышая их пожароопасность. Использование разных добавок, улучшающих защитные свойства оксидной пленки, во многом позволяет решить проблему возгораемости Mg-сплавов или, по крайней мере, увеличить температуру их возгорания. Кальций является одним из элементов, который может повысить сопротивляемость магниевого сплава к окислению, а также участвовать в измельчении структурных составляющих литого металла [11, 12].

В нашей стране магниевые сплавы с добавками кальция еще не получили распространения из-за недостаточности данных о его влиянии на структуру и свойства сплавов. Плавка Mg-сплавов, содержащих кальций, традиционными способами ведет к его потерям, особенно при длительной выдержке расплава при высоких температурах [13], и загрязнению отливок грубыми неметаллическими включениями. С этим во многом связан тот факт, что Mg-сплавы с добавками Ca не применяются в промышленном производстве России. Однако мировой опыт показывает, что такие сплавы могут быть успешно использованы при производстве

отливок [10]. Весьма широкое распространение получили сплавы системы Mg—Al—Ca—X, применяемые в качестве замены традиционных сплавов типа МЛ5 (AZ91). В связи с этим возникла идея использования кальция в качестве дополнительного легирующего компонента сплава с целью улучшения его эксплуатационных свойств, в частности повышения температуры возгорания сплава в процессе плавки и литья. Тем не менее влияние Ca на структуру и свойства сплава МЛ5 (AZ91), равно как и поведение этого элемента в процессе плавки и литья, изучено недостаточно.

Целью данной работы было изучение поведения кальция в процессе литья в условиях бесфлюсовой и флюсовой плавки, а также его влияния на структуру и свойства сплава МЛ5 (AZ91).

Методика проведения исследований

Исследовали магниевый сплав МЛ5 (AZ91) с добавками кальция от 0,1 до 1,0 мас.%. Сплавы для исследования получали двумя стандартными способами плавки: бесфлюсовой (в атмосфере аргона с 0,5 % элегаза) и с применением флюса (ФЛ10 состава, мас.%: 20—35 MgCl_2 , 16—29 KCl , 8—12 BaCl_2 , 14—23 CaF_2 , 14—23 MgF_2 , 0,5—0,8 B_2O_3).

Кальций в расплав вводили лигатурой Mg—30%Ca, которую получали при помощи флюсовой плавки. В качестве шихтовых материалов применяли чушковый магний марки Мг95 и гранулированный кальций.

Химический состав всех образцов определяли спектральным методом на многоканальном оптическом эмиссионном спектрометре с цифровым генератором фирмы «Thermo Fisher Scientific» (Швейцария) модели ARL 4460 на базе программного обеспечения OXSAS.

Для измерения температуры возгорания магниевого сплава с различным содержанием кальция (0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0 %) были изготовлены образцы в виде цилиндров диаметром 10 мм и высотой 20 мм, которые помещали в алундовый тигель комнатной температуры. Затем тигель постепенно нагревали со скоростью 5 °С/мин в печи сопротивления до появления первых очагов возгорания на поверхности металла. Температуру образцов фиксировали с помощью хромель-алюмелевой термопары типа ТХА, подключенной к термоизмерителю.

Скорость выгорания кальция из магниевого расплава при бесфлюсовой плавке определяли металлографическим способом. Для этого в стальной

тигель помещали магний марки Mg95 и нагревали его в печи сопротивления в защитной атмосфере. Отбор расплава, нагретого до температуры 720—740 °С, осуществляли один раз до введения кальция и через каждые 20 мин после его введения в течение 2 ч. Кальций вводили в металлическом виде в количестве 2 % от массы расплава одновременно. Образцы отливали в формы из песчано-глинистой смеси. Угар кальция оценивали металлографическим методом по изменению структуры литого металла путем определения доли эвтектической составляющей в литой структуре двойного сплава Mg—Ca.

Исследования тепловых эффектов, возникающих при нагреве и охлаждении модифицированных Mg-сплавов, с применением метода дифференциальной сканирующей калориметрии проводили с использованием комплексной модульной установки для термического анализа «SETSYS evolution TG-DSC/DTA 1750» производства компании SETARAM (Франция). Экспериментальные образцы представляли собой выточенные металлические цилиндры, близкие по диаметру внутреннему диаметру тигля, массой 40—60 г. Нагрев осуществляли до температуры 650 °С со скоростью 10 °С/мин, охлаждение — со скоростями 5 и 40 °С/мин. Результаты диагностировались на участке нагрева и охлаждения образца.

Для определения механических свойств образцов проводили испытания на растяжение на универсальной испытательной машине «Z250 Zwick/Roell» (Германия). Были взяты отдельно отлитые цилиндрические образцы диаметром 12 мм и пятикратной расчетной длиной, которая составляла 60 мм. Скорость растяжения — 10 мм/мин, температура испытания — комнатная.

Моделирование теплофизических свойств исследуемых сплавов осуществляли с использованием термодинамической базы данных магниевых сплавов программного пакета «ProCast» и TCW5 (база TTMG3). Термодинамические расчеты взаимодействия сплава, содержащего кальций, с защитной атмосферой печи в процессе плавки проводили в программе «HSC Chemistry 6».

Результаты исследований и их обсуждение

Влияние добавок кальция на фазовый состав и температуру солидуса сплава МЛ5

Фазовый состав магниевых сплавов МЛ5 меняется при добавлении малого количества кальция

[14]. Расчетами в программе TCW5 показано, что кальций в процессе кристаллизации сплава в присутствии алюминия переходит в интерметаллическое соединение переменного состава, содержащее Al (53,4—57,4 %), Ca (42,6—42,8 %), Mg (0,002—3,8 %), имеющее в высокотемпературной области примерную химическую формулу $\text{Al}_{24}\text{Ca}_{13}\text{Mg}_2$. С понижением температуры, при равновесных условиях кристаллизации, эта фаза вырождается в соединение Al_2Ca .

Структурными составляющими сплавов системы Mg—Al—Zn—Mn при комнатной температуре являются первичные кристаллы α -(Mg), двойные соединения Al_2Ca , Al_4Mn и γ -фаза ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), образующиеся по эвтектической реакции $L \rightarrow \alpha\text{-(Mg)} + \text{Al}_4\text{Mn} + \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. При добавлении кальция в сплавы системы Mg—Al—Zn—Mn структурными составляющими полученных сплавов будут первичные кристаллы α -(Mg), двойные соединения Mg_2Ca (при доле кальция до 0,5 %) или Al_2Ca (при содержании кальция более 0,5 %), Al_4Mn и γ -фаза ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), образующиеся по эвтектической реакции $L \rightarrow \alpha\text{-(Mg)} + \text{Al}_2\text{Ca} + \text{Al}_4\text{Mn} + \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ в конце кристаллизации [15, 16].

Были рассчитаны температуры ликвидуса и солидуса сплавов МЛ5 и МЛ5+(0,2;0,5;1,0)%Ca при равновесной и неравновесной кристаллизации, затем полученные данные сравнивали с результатами DTA образцов сплавов МЛ5 и МЛ5+0,2%Ca. Исходя из полученных данных было выявлено, что малые добавки кальция (до 0,2 %) влияют на интервал кристаллизации сплава МЛ5. При наличии кальция понижается температура солидуса при практически неизменном ликвидусе и, таким образом, увеличивается равновесный интервал кристаллизации сплава. Изменение интервала кристаллизации сплавов МЛ5 и МЛ5+(0,2; 0,5; 1,0)%Ca при равновесной и неравновесной кристаллизации показано на рис. 1.

Было установлено, что расчеты температуры ликвидуса в программах «ProCast» и «ThermoCalc» дают завышенные результаты по сравнению с теми, которые были получены с помощью DTA. Связано это с тем, что при $t \sim 610$ °С выделяется высокотемпературная фаза Al_8Mn_5 . Так как количество этой фазы очень мало (около 0,2 мас.%), температурой ликвидуса можно считать температуру начала кристаллизации твердого раствора на основе магния. Равновесная температура солидуса, рассчитанная в «ProCast», близка к полученной с помощью DTA.

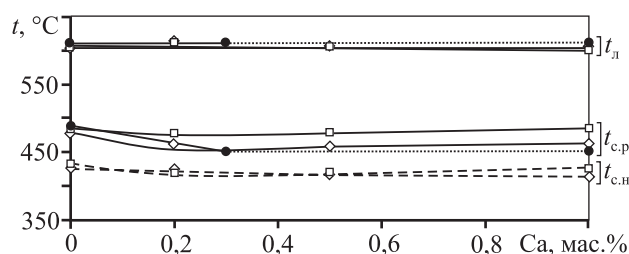


Рис. 1. Изменение температур ликвидуса и солидуса сплава МЛ5 при добавлении от 0,2 до 1,0 % Ca по результатам моделирования и DTA

$t_{\text{л}}$ — температура ликвидуса сплава, $t_{\text{с.р}}$ — температура солидуса равновесная (расчетные данные), $t_{\text{с.н}}$ — температура солидуса неравновесная, рассчитанная по модели Шейла—Гулливера
 □ — моделирование «ProCast», ◇ — моделирование в «Thermo-Calc», ● — результаты измерений

Влияние кальция на количество фаз $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ и Al_2Ca и его распределение в структуре литого и термообработанного сплава МЛ5

Результаты расчетов в программе TCW5 показали, что с ростом содержания Ca количество фазы Al_2Ca увеличивается, а фазы $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ — уменьша-

ется (рис. 2). Для расчетов использовали средний состав сплава МЛ5 по ГОСТ 2856-79, %: Al — 8,5, Mn — 0,3, Zn — 0,6, ост. Mg. Полученные результаты согласуются с данными, представленными в литературе [11].

Было изучено распределение фаз $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ и Al_2Ca в структуре сплавов МЛ5 и МЛ5+0,2%Ca в литом и термообработанном состояниях методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. На рис. 3 представлены микроструктура сплава МЛ5 и распределение основных легирующих компонентов в нем. В сплаве МЛ5 по границам дендритных ячеек твердого раствора на основе магния расположена фаза $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Выделения фазы, содержащей марганец, имеют округлую компактную форму и распределены неравномерно по объему. Цинк распределен по всему объему образца с некоторым повышением концентрации в областях залегания интерметаллической фазы.

В литом образце сплава МЛ5+0,2%Ca распределение легирующих компонентов сходно со сплавом МЛ5 (рис. 4). Кальций образует с алюминием

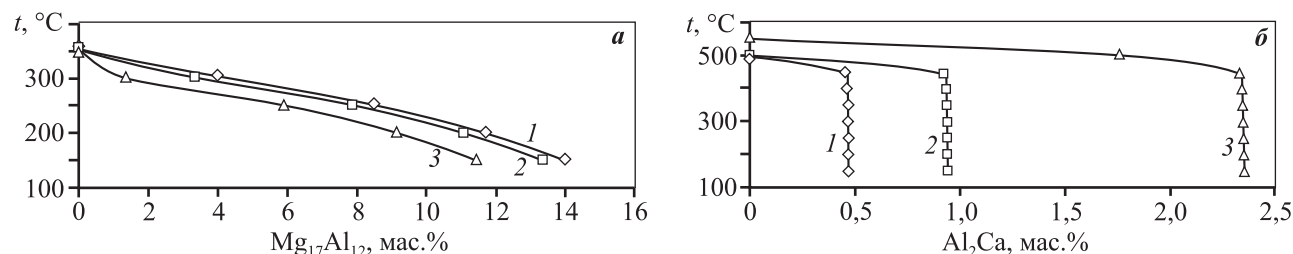


Рис. 2. Зависимость количества фаз $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (а) и Al_2Ca (б) от температуры при различном содержании кальция Ca, мас. %: 0,2 (1), 0,4 (2), 1,0 (3)

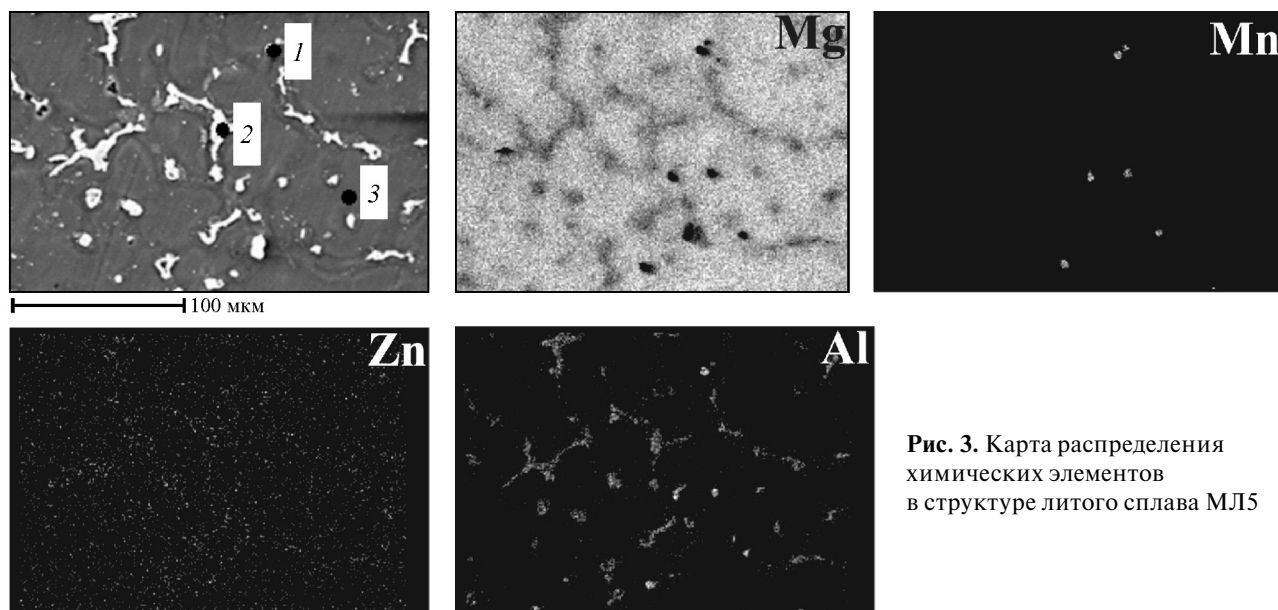


Рис. 3. Карта распределения химических элементов в структуре литого сплава МЛ5

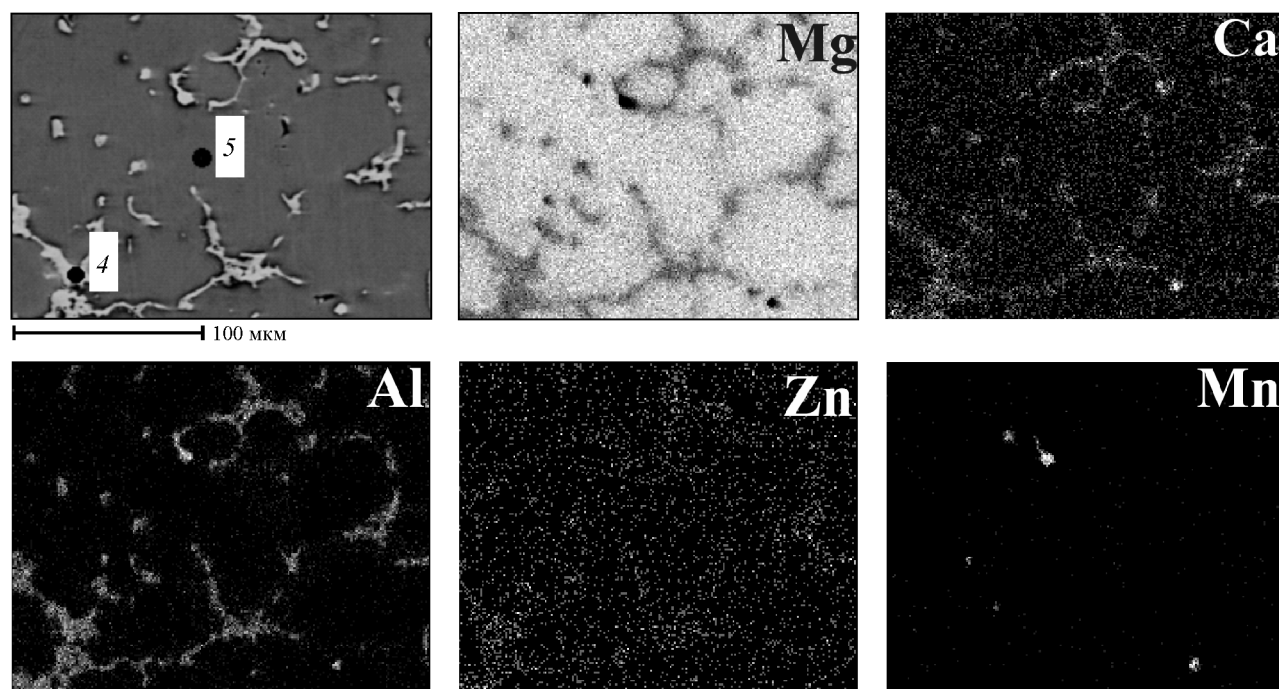


Рис. 4. Карта распределения химических элементов в структуре литого сплава МЛ5+0,2%Са

Таблица 1

Содержания элементов, % (мас./ат.), в различных областях структуры литого сплава МЛ5

Область (см. рис. 3 и 4)	Mg	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ca
1	1,3/2,1	37,7/54,2	—	58,2/41,1	0,9/1,2	1,8/1,2	—
2	64,8/68,8	30,7/29,4	4,3/1,7	—	—	—	—
3	94,8/95,4	4,9/4,5	0,2/0,1	—	—	—	—
4	58,9/63,5	34,0/33,0	4,5/1,8	—	—	—	2,4/1,6
5	95,1/95,6	4,9/4,4	—	—	—	—	—

соединение Al_2Ca , которое распределено по границам зерен в местах залегания фазы $Mg_{17}Al_{12}$. Количество фазы $Mg_{17}Al_{12}$ уменьшается из-за расходования части алюминия на образование фазы Al_2Ca .

С помощью микрорентгеноспектрального анализа было проведено исследование химического состава фазовых составляющих образцов сплавов МЛ5 и МЛ5+0,2%Са. Содержание элементов в этих сплавах в литом состоянии в отмеченных на рис. 3 и 4 областях представлено в табл. 1. В области 4 залегают интерметаллидная фаза $Mg_{17}Al_{12}$ и фаза Al_2Ca , в которых также концентрируется Zn. Область 5 идентифицируется как твердый раствор легирующих компонентов в магнии.

Также были исследованы сплавы МЛ5 и МЛ5+0,2%Са после прохождения термической

обработки (ТО), которая способствует растворению избыточных фаз и повышению пластичности и прочности сплава [17]. Литейные магниевые сплавы, содержащие кальций, подвергались ТО по режиму Т4 (ГОСТ 2856-79). На рис. 5 представлена микроструктура сплава МЛ5 после ТО. Можно заметить, что фаза $Mg_{17}Al_{12}$ растворилась, остались только мелкие включения алюминиево-марганцевой фазы.

На рис. 6 показана микроструктура термообработанного сплава МЛ5 с 0,2 % Са. Заметно, что кальций и алюминий сконцентрированы по границам твердого раствора и не до конца растворились в твердом растворе на основе магния в процессе ТО.

В табл. 2 приведены содержания элементов в отмеченных на рис. 5 и 6 областях. Область 8 иден-

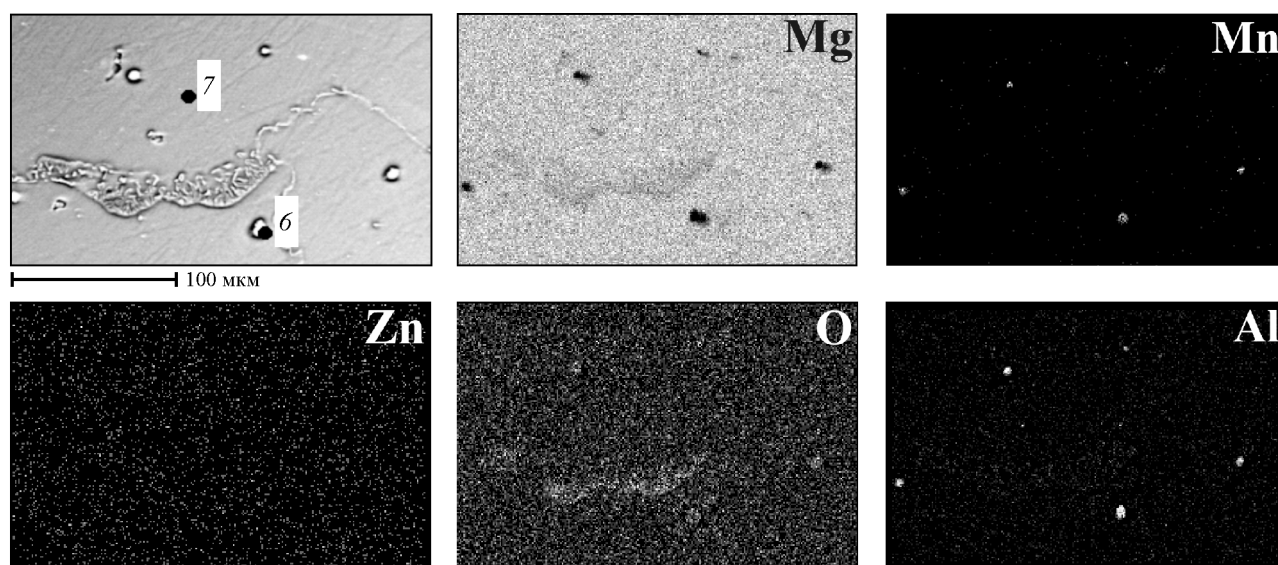


Рис. 5. Карта распределения элементов в термообработанном сплаве МЛ5
Видно включение оксидной пленки

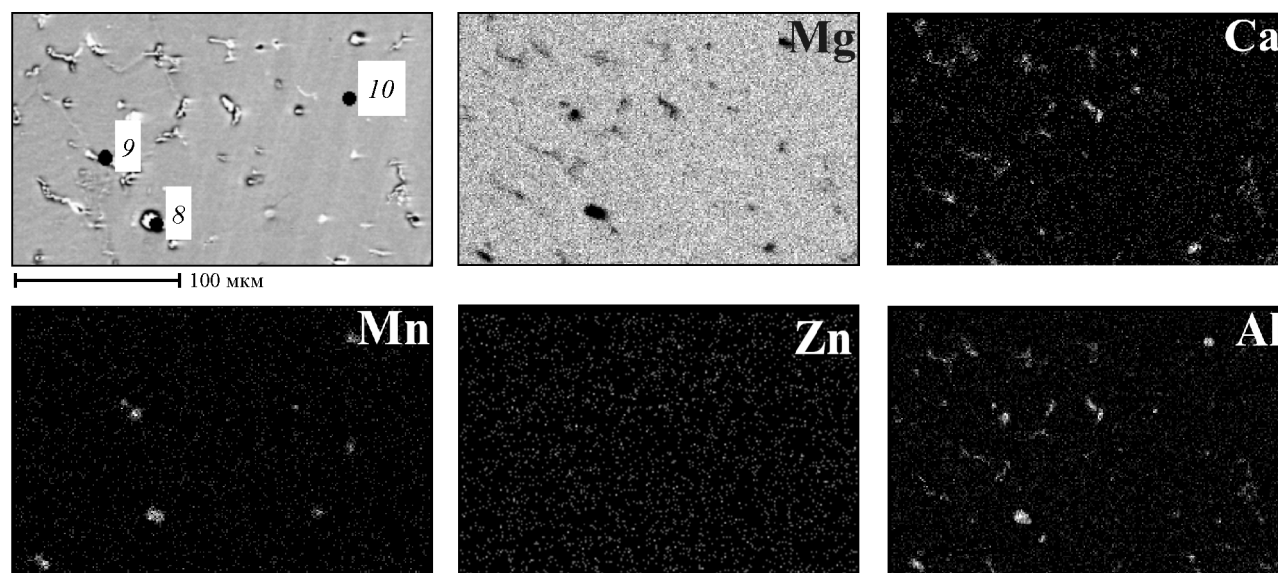


Рис. 6. Карта распределения элементов в термообработанном сплаве МЛ5+0,2%Ca

Таблица 2

Содержания элементов, % (мас./ат.),

в различных областях термообработанных сплавов МЛ5 и МЛ5+0,2%Ca

Области (см. рис. 5 и 6)	Mg	Al	Zn	Mn	Ca	Fe
6	7,8/10,6	53,7/66,1	—	36,6/22,1	—	1,8/1,0
7	90,2/91,1	9,7/8,8	—	—	—	—
8	2,6/3,7	54,7/69,6	—	41,6/26,0	—	0,9/0,6
9	71,9/76,5	19,0/18,3	2,7/1,0	—	6,4/4,1	—
10	91,2/91,9	8,8/8,0	—	—	—	—

тифицируется как алюминиево-марганцевая фаза Al_4Mn ; 9 — фаза, содержащая Mg, Al, Zn и Ca; 10 — твердый раствор легирующих компонентов в магнии.

Из проведенного анализа структур сплавов МЛ5 и МЛ5+0,2%Ca можно утверждать, что кальций в кристаллизующемся сплаве концентрируется по границам дендритных ячеек и зерен. Было установлено [18], что это является причиной ограничения их роста при кристаллизации и, соответственно, приводит к измельчению литой структуры металла.

Влияние кальция на механические свойства сплава МЛ5

Измельчение структурных составляющих литого металла должно способствовать улучшению механических свойств полученного изделия, однако в магниевом сплаве, содержащем кальций,

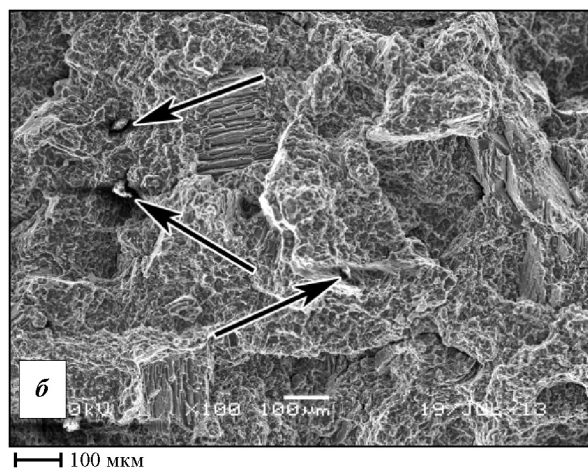
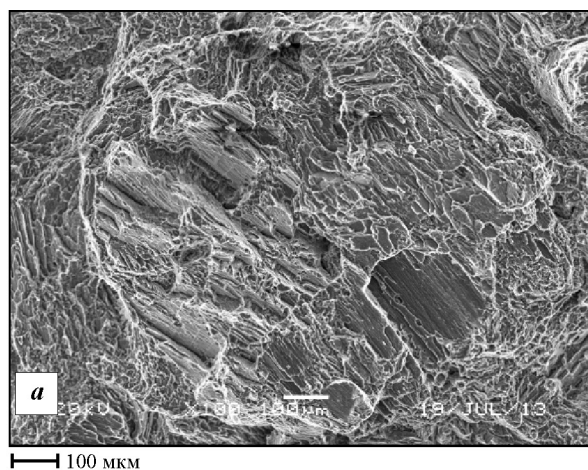


Рис. 7. Структура излома сплавов МЛ5 (а) и МЛ5+0,2%Ca (б)
Стрелками показаны неметаллические включения

этого не происходит, поскольку в процессе плавки часто наблюдается загрязнение расплава неметаллическими включениями, в основном оксидами кальция. При сравнении структуры изломов образцов, полученных в одинаковых условиях из сплавов МЛ5 и МЛ5+Ca, можно отметить увеличение количества и размера неметаллических включений в сплаве с кальцием (рис. 7). Поэтому выплавка и литье сплавов, содержащих кальций, требуют изменения технологического процесса для предотвращения загрязнения металла грубыми включениями.

Влияние кальция на окисляемость литейного магниевых сплава МЛ5

Было исследовано влияние добавок кальция на склонность сплава МЛ5 к окислению и возгоранию на воздухе. Установлено, что малые добавки кальция (до 1 мас.%) повышают температуру возгорания и снижают окисляемость сплава при повышенных температурах (до 715 °С). Это происходит за счет улучшения защитных свойств поверхностной пленки, в которой накапливаются оксиды кальция.

На рис. 8 представлена зависимость температуры возгорания сплава типа МЛ5 от количества кальция.

Образцы из сплава МЛ5, не содержащего кальция, начинали активно окисляться уже при $t = 450-480$ °С, не достигнув температуры солидуса. Образец еще находился в твердом состоянии, когда его поверхность была полностью покрыта очагами интенсивного окисления, и при $t = 590$ °С началось активное горение.

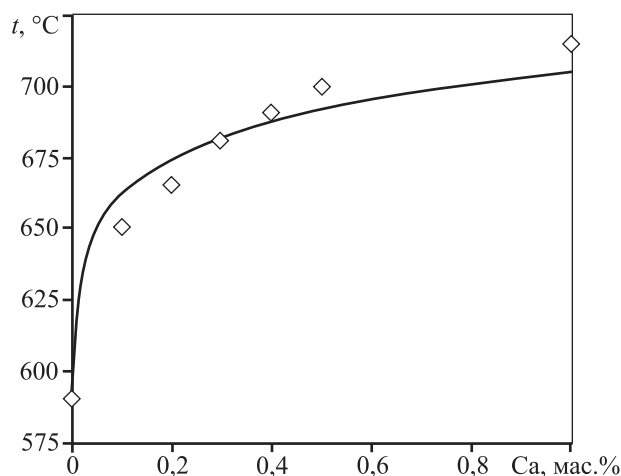
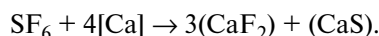


Рис. 8. Зависимость температуры возгорания сплава типа МЛ5 от содержания кальция

Все образцы, имеющие в составе кальций от 0,1 мас.%, были в твердо-жидком либо жидком состоянии, когда начинали появляться очаги окисления и возгорания. Также у сплавов с добавками кальция наблюдалось меньшее количество очагов возгорания по сравнению с образцами из сплава МЛ5 без кальция. Сплав, содержащий 1,0 % Ca, был устойчив к возгоранию при $t = 715^\circ\text{C}$ в течение 20 мин.

В ранних работах была затронута проблема потери кальция при плавке [19]. С помощью термодинамических расчетов в программе «HSC Chemistry 6» были рассчитаны вероятные продукты взаимодействия компонентов магниевых сплавов, содержащих кальций, с защитной атмосферой в печи, состоящей из аргона, элегаза, кислорода и азота. Вероятно, процесс угара кальция происходит по следующей реакции:



На рис. 9 представлены расчетные данные по количеству образующихся соединений в процессе бесфлюсовой плавки в среде аргона и элегаза из расчета на 1 кг расплава.

Логарифмы константы равновесия для реакций взаимодействия магния и кальция с элегазом соответственно равны 124,51 и 148,51 при температуре 700°C .

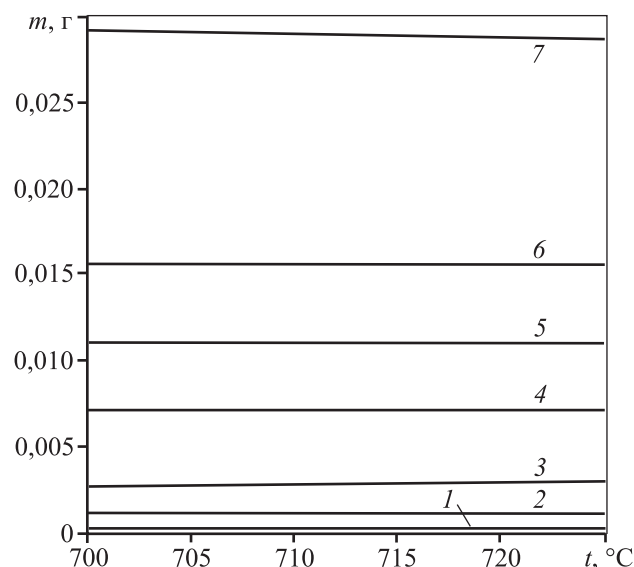


Рис. 9. Термодинамический расчет в программе «HSC Chemistry 6» вероятных продуктов взаимодействия магниевых сплавов МЛ5+0,2%Ca с защитной атмосферой, состоящей из аргона с добавкой (%) 0,5 SF_6 , 0,5 O_2 и 0,5 N_2
1 – MgS , 2 – Ca , 3 – MgF_2 , 4 – MgO , 5 – CaS , 6 – Mg_3N_2 , 7 – CaF_2

Очевидно, что угар кальция связан с его взаимодействием с элегазом. Поэтому для обеспечения приемлемого угара кальция в магниевом сплаве под защитной атмосферой, содержащей элегаз, требуется наличие минимально необходимой для образования защитной пленки концентрации SF_6 в газовой смеси [20].

Наблюдение за процессом разлива расплава, приготовленного в условиях бесфлюсовой плавки, показало, что магниевый сплав склонен к возгоранию на воздухе при разливе и затвердевании. Кальций при добавлении в магний значительно уменьшает вероятность возгорания металла. При этом при заполнении формы металлом на его поверхности образуется достаточно плотная оксидная пленка желтоватого оттенка, защищающая металл от контакта с воздухом. Однако при увеличении длительности выдержки металла в печи перед заливкой плотность этой пленки значительно снижается из-за угара кальция, что визуально различимо.

Выводы

1. Методами энергодисперсионной спектроскопии и расчетами в программе «ThermoCalc» установлено, что в структуре сплава типа МЛ5 кальций по большей части концентрируется в эвтектике в виде фазы переменного состава, которая при понижении температуры вырождается в соединение Al_2Ca , концентрирующееся по границам дендритов твердого раствора на основе магния.

2. Кальций препятствует растворению интерметаллической фазы при повышенной температуре, что ведет к необходимости увеличения времени термообработки сплавов.

3. Термические исследования и расчеты в программах «ProCast» и «ThermoCalc» показали, что при добавлении кальция в количестве 0,2–1,0 % в сплав МЛ5 увеличивается его равновесный и неравновесный интервал кристаллизации на величину от 5 до 37°C .

4. В процессе бесфлюсовой плавки наблюдается угар кальция, связанный с его активным взаимодействием с SF_6 . Поэтому при длительной выдержке металла в печи требуется подшихтовка его кальцием. Необходимо ограничивать концентрацию SF_6 количеством, минимально необходимым для образования защитной пленки (~0,5 об.%), и уменьшать время плавки.

Литература

1. Рохлин Л.Л. Актуальные проблемы в области применения магниевых сплавов // Цвет. металлы. 2006. No. 5. С. 62—66.
2. Рохлин Л.Л. Будущее магния и магниевых сплавов // Технол. легких сплавов. 2004. No. 3. С. 55—60.
3. Hossein Bayani, Ehsan Saebnoori. Effect of rare earth elements addition on thermal fatigue behaviors of AZ91 magnesium alloy // J. Rare Earths. 2009. Vol. 2. No. 27. P. 255—258.
4. Rzychoń T., Kielbus A. Effect of rare earth elements on the microstructure of Mg—Al alloys // J. Achiev. Mater. Manufact. Eng. 2006. No. 17. P. 149—152.
5. Moreno I.P., Nandy T.K., Jones J.W., Allison J.E., Pollock T.M. Microstructural stability and creep of rare-earth containing magnesium alloys // Scr. Mater. 2003. No. 48. P. 1029—1034.
6. Alan A. Luo. Magnesium casting technology for structural applications // J. Magn. Alloys. 2013. No. 1. P. 2—22.
7. Fan Jianfeng, Yang Changlin, Xu Bingshe. Effect of Ca and Y additions on oxidation behavior of magnesium alloys at high temperatures // J. Rare Earths. 2012. No. 30. P. 497—502.
8. Cheng Su-ling, Yang Gen-cang, Fan Jian-feng, Li You-jie, Zhou Yao-he. Effect of Ca and Y additions on oxidation behavior of AZ91 alloy at elevated temperatures // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2009. Vol. 19. P. 299—304.
9. Cho J., Kim R., Lee K.-W., Son Ch. Low-voltage characteristics of MgO—CaO films as a protective layer for AC plasma display panels by e-beam vaporation // J. Mater. Sci. 1999. No. 34. P. 5055—5059.
10. Полмеар А.С. Легкие сплавы от традиционных до нанокристаллов. М.: Просвещение, 2009. С. 264—327.
11. Kondori B., Mahmudi R. Effect of Ca additions on the microstructure, thermal stability and mechanical properties of a cast AM60 magnesium alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2010. No. 527. P. 2014—2021.
12. Чухров М.В. Модифицирование магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1972. С. 16—17.
13. Ravi Kumar N.V., Blandin J.J., Suery M., Grosjean E. Effect of alloying elements on the ignition resistance of magnesium alloys // Scr. Mater. 2003. No. 49. P. 225—230.
14. You B.-S., Park W.-W., Chung I.-S. The effect of calcium additions on the oxidation behavior in magnesium alloys // Scr. Mater. 2000. No. 42. P. 1089—1094.
15. Aljarraha M., Medraj M., Wang X., Essadiqi E., Muntasar A., Denes G. Experimental investigation of the MgAlCa system // J. Alloys Compd. 2007. No. 436. P. 131—141.
16. Cao H., Zhang C., Zhu J., Cao G., Kou S., Schmid-Fetzer R.,

Chang Y.A. A computational/directional solidification method to establish saddle points on the Mg—Al—Ca liquidus // Scr. Mater. 2008. No. 58. P. 397—400.

17. Manping Liu, Qudong Wang, Zili Liu, Guangyin Yuan, Guohua Wu, Yanping Zhu, Wenjiang Ding. Behavior of Mg—Al—Ca alloy during solution heat treatment at 415 °C // J. Mater. Sci. Lett. 2002. No. 21. P. 1281—1283.
18. Колтыгин А.В., Плисецкая И.В. О поведении кальция в литейных магниевых сплавах системы Mg—Al—Zn—Mn // Литейн. пр-во. 2010. No. 8. С. 2—6.
19. Колтыгин А.В., Базлова Т.А., Плисецкая И.В. Влияние кальция на процесс получения и структуру магния, выплавленного в условиях бесфлюсовой плавки // Metallovedeniye i term. obrab. metall. 2012. No. 10(688). С. 50—54.
20. Колтыгин А.В., Плисецкая И.В. Перспективы развития магниевых литейных сплавов, связанные с применением кальция в качестве легирующей добавки // Литейщик России. 2012. No. 1. С. 38—41.

References

1. Rokhlin L.L. Aktual'nye problemy v oblasti primeneniya magnievyykh splavov [Current problems in the application of magnesium alloys]. *Tsvetnye metally*. 2006. No. 5. P. 62—66.
2. Rokhlin L.L. Budushchee magniya i magnievyykh splavov [Future of magnesium and magnesium alloys]. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2004. No. 3. P. 55—60.
3. Hossein Bayani, Ehsan Saebnoori. Effect of rare earth elements addition on thermal fatigue behaviors of AZ91 magnesium alloy. *J. Rare Earths*. 2009. Vol. 2. No. 27. P. 255—258.
4. Rzychoń T., Kielbus A. Effect of rare earth elements on the microstructure of Mg—Al alloys. *J. Achiev. Mater. Manufact. Eng*. 2006. No. 17. P. 149—152.
5. Moreno I.P., Nandy T.K., Jones J.W., Allison J.E., Pollock T.M. Microstructural stability and creep of rare-earth containing magnesium alloys. *Scr. Mater*. 2003. No. 48. P. 1029—1034.
6. Alan A. Luo. Magnesium casting technology for structural applications. *J. Magn. Alloys*. 2013. No. 1. P. 2—22.
7. Fan Jianfeng, Yang Changlin, Xu Bingshe. Effect of Ca and Y additions on oxidation behavior of magnesium alloys at high temperatures. *J. Rare Earths*. 2012. No. 30. P. 497—502.
8. Cheng Su-ling, Yang Gen-cang, Fan Jian-feng, Li You-jie, Zhou Yao-he. Effect of Ca and Y additions on oxidation behavior of AZ91 alloy at elevated temperatures. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2009. No. 19. P. 299—304.
9. Cho J., Kim R., Lee K.-W., Son Ch. Low-voltage charac-

- teristics of MgO—CaO films as a protective layer for AC plasma display panels by e-beam vaporation. *J. Mater. Sci.* 1999. No. 34. P. 5055—5059.
10. Polmear A.S. Legkie splavy ot traditsionnykh do nanokristallov [Light alloys from traditional to nanocrystals]. Moscow: Prosveshchenie, 2009. P. 264—327.
11. Kondori B., Mahmudi R. Effect of Ca additions on the microstructure, thermal stability and mechanical properties of a cast AM60 magnesium alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2010. No. 527. P. 2014—2021.
12. Chukhrov M.V. Modifitsirovanie magnievykh splavov [Modification of magnesium alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1972. P. 16—17.
13. Ravi Kumar N.V., Blandin J.J., Suery M., Grosjean E. Effect of alloying elements on the ignition resistance of magnesium alloys. *Scr. Mater.* 2003. No. 49. P. 225—230.
14. You B.-S., Park W.-W., Chung I.-S. The effect of calcium additions on the oxidation behavior in magnesium alloys. *Scr. Mater.* 2000. No. 42. P. 1089—1094.
15. Aljarraha M., Medraj M., Wang X., Essadiqi E., Muntasar A., Denes G. Experimental investigation of the MgAlCa system. *J. Alloys Compd.* 2007. No. 436. P. 131—141.
16. Cao H., Zhang C., Zhu J., Cao G., Kou S., Schmid-Fetzer R., Chang Y.A. A computational/directional solidification method to establish saddle points on the Mg—Al—Ca liquidus. *Scr. Mater.* 2008. No. 58. P. 397—400.
17. Manping Liu, Qudong Wang, Zili Liu, Guangyin Yuan, Guohua Wu, Yanping Zhu, Wenjiang Ding. Behavior of Mg—Al—Ca alloy during solution heat treatment at 415 °C. *J. Mater. Sci. Lett.* 2002. No. 21. P. 1281—1283.
18. Koltygin A.V., Plisetskaya I.V. O povedenii kal'tsiya v liteinykh magnievykh splavakh sistemy Mg—Al—Zn—Mn [The behavior of calcium in casting magnesium alloys of the Mg—Al—Zn—Mn]. *Liteinoe proizvodstvo.* 2010. No. 8. P. 2—6.
19. Koltygin A.V., Bazlova T.A., Plisetskaya I.V. Vliyanie kal'tsiya na protsess polucheniya i strukturu magniya, vypavlennogo v usloviyakh besflyusovoi plavki [Effect of calcium on the process of production and structure of magnesium melted by flux-free method]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov.* 2012. No. 10(688). P. 50—54.
20. Koltygin A.V., Plisetskaya I.V. Perspektivy razvitiya magnievykh liteinykh splavov, svyazannye s primeneniem kal'tsiya v kachestve legiruyushchei dobavki [Development prospects of magnesium casting alloys connected with application of calcium as an alloying element]. *Liteishchik Rossii.* 2012. No. 1. P. 38—41.