

# СУЧАСНИЙ СТАН ТА ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННОЇ МАГНІЄВОЇ СИРОВИНИ

## ПЛАН

1. Характеристика магнію та магнієвих сплавів.
2. Класифікація та характеристика вторинної магнієвої сировини.
3. Особливості плавки, дегазація і модифікування магнієвих розплавів.
4. Переробка вторинної магнієвої сировини в печах з сольовим обігрівом.
5. Способи виплавки магнієвих сплавів.
6. Комплексна переробка вторинної магнієвої сировини.

## 1 Характеристика магнію та магнієвих сплавів

Магній – хімічний елемент другої групи Періодичної системи елементів ім. Д. І. Менделєєва. Його порядковий номер 12, атомна маса 24,305. Кристалічні гратка магнію – гексагональна щільного пакування (з параметрами  $a=0,3207$  нм;  $c=0,5211$  нм;  $c/a=1,625$ ). Алотропічних перетворень не має. У вільному стані (загальна речовина) магній – метал сріблясто-білого кольору.

Атом магнію має конфігурацію  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ . Тому звичайна валентність, яку має магній, є “2+”, рідше при високих температурах – “1+” (так звані субсполуки).

Найважливіші фізико-хімічні властивості магнію:

густина твердого високої чистоти (20 °C), г/см <sup>3</sup>	1,738
густина рідкого (651 °C), г/см <sup>3</sup>	1,572
температура плавлення, °C	651

температура кипіння, °С	1107
теплота плавлення, кДж/моль	8,96±0,21
питома теплоємність (20 °С), Дж/(г·°С)	1,04
питомий електричний опір, мкОм·м	0,0445
електрохімічний еквівалент, г/(А·год.)	0,454
нормальний електродний потенціал, В	-2,38

Металевий магній виготовляють двома промисловими способами: електролітичним і термічним. Електролітичний спосіб виробництва магнію є складним і шкідливим внаслідок участі у процесі газоподібного хлору.

Технологічно простіше та безпечніше отримувати металевий магній прямим відновленням його оксиду (що утворюється під час розкладання магнезитових або доломітових руд) більш активним металом (металотермія) або вуглецем (карбо- або вуглетермія). Як відновник можна використовувати силіцій, феросиліцій, алюміній, силікоалюміній, карбіди кальцію, алюмінію й інших металів, а також вуглецеві відновники.

Електролітичний спосіб отримання магнію є основним. Цей метод передбачає виробництво магнію в декілька стадій, основними з яких є одержання чистого зневодненого хлориду магнію, електроліз розплавленого хлориду магнію та рафінування магнію. Залежно від типу сировини, що переробляється, та способу одержання хлориду магнію можливі варіанти у головній частині технологічної схеми одержання електролітичного магнію.

Близько половини всього отриманого магнію використовується для легування алюмінієвих сплавів, решта магнію витрачається для

виготовлення магнієвих сплавів. Чистий магній має недостатньо високий комплекс механічних властивостей, тому в техніці використовують в основному магнієві сплави. Застосування магнієвих сплавів завдяки їх великій питомій міцності дозволяє зменшити масу деталей машин. У літакобудуванні з магнієвих сплавів виготовляють колеса і вилки шасі, різні важелі, корпуси приладів, насосів, коробок передач, ліхтарі і двері кабін, деталі планера літака. Магнієві сплави успішно використовують у конструкціях вертольотів. З магнієвих сплавів виготовляють корпуси ракет, обтічники, корпуси насосів, паливні і кисневі баки, опорні вузли, стабілізатори. Широко також використовують в електронних і оптичних виробках – ноутбуках, плеєрах, стільникових телефонах, кінокамерах і фотоапаратах.

Із-за високої демпфуючої здатності з магнієвих сплавів виготовляють кожухи для розміщення електронної апаратури керованих снарядів. Із-за малої здатності поглинати теплові нейтрони і практично повної відсутності взаємодії з ураном магнієві сплави застосовують для виготовлення оболонок тепловиділяючих елементів в атомних реакторах.

Магнієві сплави за способом виробництва з них напівфабрикатів і виробів поділяють на дві основні групи: а) деформівні сплави – для виробництва напівфабрикатів різними методами обробки тиском; б) ливарні сплави – для отримання деталей методами фасонного литва.

Магнієві сплави деформівні і ливарні маркують відповідно літерами МА і МЛ (табл.1).

Таблиця 1 – Хімічний склад магнієвих сплавів

Марка	Основні компоненти, % (магній – основа)		
	Al	Zn	Mn
МА2	3,0...4,0	0,2...0,8	0,15...0,5
МА2–1	3,8...5,0	0,8...1,5	0,3...0,7
МА3	5,5...7,0	0,5...1,5	0,15...0,5
МА5	7,8...9,2	0,2...0,8	0,15...0,5
МЛ4	5,0...7,0	2,0...3,5	0,15...0,5
МЛ5	7,5...9,0	0,2...0,8	0,15...0,5
МЛ6	9,0...10,2	0,6...1,2	0,1...0,5

***Деформівні сплави.***

Для виготовлення листів, поковок, штамповок, профілів, прутків і смуг в промисловості застосовують наступні групи деформівних магнієвих сплавів:

- 1) на основі системи магній – манган (МА1, МА8, МА8пч);
- 2) на основі системи магній – алюміній – цинк (МА2, МА2–1, МА3, МА2–1пч, МА5);
- 3) на основі системи магній – цинк – цирконій (МА14, МА15, МА19, МА20);
- 4) на основі системи магній – рідкісноземельний метал (РЗМ) – манган (МА11, МА12, МА17);
- 5) на основі систем магній – ітрій та магній – ітрій – кадмій (ВМД10);
- 6) на основі системи магній – літій (МА18, МА21).

***Сплави першої групи.*** Сплави системи магній – манган (МА1, МА8, МА8пч) відрізняються високою корозійною стійкістю, високою

пластичністю в гарячому стані, задовільно зварюються; їх застосовують у відпаленому або нагартванному стані для виготовлення виробів, що не несуть високих навантажень.

**Сплави другої групи.** Сплави системи магній – алюміній – цинк (МА2, МА2–1, МА2–1пч, МА3, МА5) залежно від вмісту алюмінію мають високу міцність або пластичність. Зі збільшенням вмісту алюмінію зростає міцність сплавів і знижується пластичність.

**Сплави третьої групи.** Сплави системи магній – цинк – цирконій (МА14, МА15, МА19, МА20) відрізняються від інших високою міцністю; вони мають хорошу пластичність в гарячому стані і задовільну корозійну стійкість. Їх застосовують для виготовлення середньонавантажених деталей. Ефективність дії цирконію різко знижується у присутності алюмінію, силіцію, мангану, нікелю або сурми. Тому домішки цих елементів допускаються в малих кількостях.

**Сплави четвертої групи.** Сплави системи магній – РЗМ – манган (МА11, МА12, МА17) відрізняються від інших вищими жароміцними властивостями. Так, сплави з церієм достатньо стійко працюють при температурах до 200 °С, а з неодимом – при 250...300 °С.

До **сплавів п'ятої групи** відносяться сплави, леговані ітрієм, зокрема, сплав ВМД10, який відноситься до системи магній – ітрій – кадмій. Сплав відрізняється високою технологічністю і з нього можна отримувати всі види деформівних напівфабрикатів. Сплав ВМД10 належить до високоміцних магнієвих сплавів. Напівфабрикати з цього сплаву за рівнем механічних властивостей

перевершують поширені серійні магнієві сплави. Сплав ВМД10 знаходить достатньо широке застосування для виготовлення масивних виробів, до яких пред'являються підвищені вимоги по тріщиностійкості.

*Сплави шостої групи.* Легування магнію літієм дозволяє створити сплави із щільністю  $1,3...1,6 \text{ г/см}^3$ , що приводить до значного збільшення питомих характеристик механічних властивостей. Так, жорсткість конструкцій з магнієво-літєвих сплавів вище за жорсткість конструкцій з інших матеріалів, в тому числі сталь і титан. До того ж рівень міцності сплавів системи магній–літій можна підвищити додатковим легуванням алюмінієм, цинком, кадмієм, РЗМ. Сплав МА18 відрізняється найменшою щільністю ( $1,6 \text{ г/см}^3$ ) серед магнієвих сплавів. Він має високу пластичність і ударну в'язкість, найвищу технологічність; листове штампування, гнуття і витягування можуть проводитися в холодному стані.

### *Ливарні сплави.*

За хімічним складом ливарні магнієві сплави поділяють на три групи:

- 1) на основі системи магній – алюміній – цинк (МЛ3, МЛ4, МЛ4пч, МЛ5пч, МЛ5он, МЛ6);
- 2) на основі системи магній – цинк – цирконій (МЛ8, МЛ12, МЛ15, МЛ17, МЛ18);
- 3) на основі системи магній – РЗМ (МЛ9, МЛ10, МЛ11, МЛ19).

*Сплави першої групи.* Сплави системи магній–алюміній–цинк (МЛ3, МЛ4, МЛ5, МЛ6) призначені для виробництва високонаван-

тажених виливок, що працюють в атмосфері з великою вологістю. Для підвищення корозійної стійкості в сплави вводять 0,1...0,5 % мангану, а для зниження окислюваності 0,001...0,002 % берилію або 0,5...0,1 % кальцію. Сплави цієї групи відносять до високоміцних. Основним зміцнювачем в них є алюміній, розчинність якого в магнії при евтектичній температурі складає 17,4 %, а при нормальній температурі 2,8 %. Цинк також зміцнює магній, але менш ефективно, ніж алюміній.

**Сплави другої групи.** Сплави системи магній–цинк–цирконій (МЛ8, МЛ12) також відносять до високоміцних. Вони відрізняються від інших груп магнієвих сплавів підвищеними механічними властивостями і доброю оброблюваністю різанням. Легування їх лантаном покращує ливарні властивості, дещо підвищує жароміцність і зварюваність, але знижує міцність і пластичність при нормальній температурі. Ці сплави мають задовільні ливарні властивості, мають подрібнене цирконієм зерно, здатні зміцнюватися при термічній обробці. З них можна отримувати виливки з однорідними властивостями в різних по товщині перетинах.

Сплави другої групи використовують для виготовлення виливок, що працюють при 200...250 °С і високих навантаженнях.

**Сплави третьої групи.** Сплави системи магній–РЗМ –цирконій (МЛ10, МЛ11, МЛ19) мають високу жароміцність і добру корозійну стійкість. Вони призначені для тривалої роботи при 250...350 °С і короткочасної роботи при 400 °С. Ці сплави мають хороші ливарні властивості, високу герметичність, малу схильність до утворення мікрорихлості і усадкових тріщин, високі і однорідні механічні

властивості в перетинах різної товщини. Сплави з РЗМ застосовують для виготовлення виливок, що працюють під впливом статичних і утомних навантажень.

Для виготовлення виливок частіше за інших використовують сплави першої групи. З них кращі ливарні властивості мають сплави МЛ5 і МЛ6. З них виготовляють високонавантажені виливки, що працюють у важких атмосферних умовах (висока вологість).

## **2 Класифікація та характеристика вторинної магнієвої сировини**

Магнієві відходи та брухт, що надходять на переробку, за ДСТУ 3211-95 (ГОСТ 1639-93) залежно від вмісту магнію розділяють на чотири сорти:

- 1 сорт – відходи магнієвих сплавів, які утворюються при виготовленні деталей, з вмістом магнію та магнієвих сплавів не менше 98 %;
- 2 сорт – брухт з вмістом магнію і магнієвих сплавів не менше 85 %;
- 3 сорт – брухт з вмістом магнію та магнієвих сплавів не менше 55 %;
- 4 сорт – брухт і відходи з вмістом магнію та магнієвих сплавів не менше 40 %.



Відходи першого сорту (обрізки листового магнію і сплавів, стружка, брак прокату та ін.) безпосередньо переплавляють на відповідні марки магнієвих сплавів.

Магнієві відходи інших сортів попередньо відокремлюють від приробок інших металів спільним переплавленням у печах з сольовим обігрівом.

Спільне переплавлення відходів 2-го, 3-го, 4-го сортів приводить до деякого завищення собівартості вторинного сплаву, що отримується, наприклад, з відходів 4-го сорту.

Під час переплавлення мідь, нікель та інші метали встигають частково розчинитися в магнієвому сплаві та забруднити його. Тому одержані вторинні магнієві сплави використовується як проміжні сплави для підшихтування до рідкого магнію для виробництва стандартних магнієвих сплавів.

У відходах, що поступають на заводи, нерідко переважає 4-й сорт, отже, простим переплавленням або підшихтуванням до магнію вдається переробити лише частину відходів.

Потрібно з вторинної сировини отримувати сплави, що близькі по складу і властивостям до первинних сплавів, використовуючи для підшихтування тільки той брухт і відходи магнієвих сплавів, які дозволяють отримувати саме високоякісні сплави.

### **3 Особливості плавлення, дегазація і модифікування магнієвих розплавів**

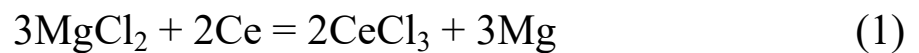
Плавлення магнію та магнієвої сировини зв'язано з низкою труднощів. Розплави легко окислюються і поглинають багато водню. На відміну від алюмінієвих на поверхні магнієвих розплавів утворюється рихла оксидна плівка, що не захищає його від подальшого окиснення і загоряння. Окиснення сповільнюється в атмосфері сірчастого і вуглекислого газів. Протягом плавки магній і його сплави вступають у взаємодію з азотом, утворюючи нітрид, та інтенсивно поглинають водень. Оксиди і нітрид, знаходячись у зваженому стані, не розчиняються в металі і є причиною погіршення механічних властивостей сплаву і утворення мікропористості у виливках. Вміст водню в магнієвих сплавах (МЛ4, МЛ5, МЛ6) досягає  $34 \text{ см}^3$  на 100 г металу.

Легування магнію церієм, лантаном, неодимом, літієм або ітрієм підсилює окиснення. Різке зниження окислюваності досягається введенням в розплав 0,002...0,005 % берилію. При вищому вмісті берилію в сплавах другої групи спостерігається зростання зерна і зниження технологічних властивостей.

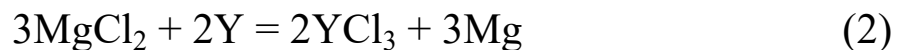
Для захисту від окиснення при плавленні застосовують флюси, що складаються з хлоридних і фторидних солей лужних і лужноземельних металів. Основою більшої частини флюсів є карналіт ( $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$ ). Хлорид барію вводять у флюс як обважнювач, сприяючий кращому відділенню флюсу від сплаву. Фторид кальцію підвищує в'язкість і збільшує рафінуючу здатність флюсу. Оксид

магнію додають як загусник, що полегшує утворення кірки при перегріві.

На металургійних заводах широко застосовують флюси ВІ2 і ВІ3 (табл. 2). Вони мають хороші захисні та рафінуючі властивості при плавці більшості магнієвих сплавів. Флюс, що складається з хлориду і фториду літію, використовують при виплавці магнієво-літієвих сплавів. Під час плавки сплавів з рідкісноземельними металами і ітрієм використовують флюси, що не містять хлориду магнію, оскільки в результаті обмінних реакцій:



та



мають місце значні втрати (до 20 %) рідкісноземельних елементів і ітрію.

Таблиця 2 – Склад флюсів для виплавки магнієвих сплавів

Флюс	Хімічний склад, %							
	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub>	інші елементи
ВИ2	38...46	32...40	–	10	5...8	3...5	–	до 1,5 MgO; до 3 H <sub>2</sub> O
ВИ3	30...40	25...35	–	до 7	–	15–20	–	7...10 MgO; до 3 H <sub>2</sub> O
1	–	–	–	–	–	–	–	20 LiF; 80 LiCl
2	–	–	14...21	47...51	26...29	2...5	–	до 2 H <sub>2</sub> O
3	–	22...26	17...20	35...39	19...23	2...5	–	до 2 H <sub>2</sub> O
4	–	55	–	28	15	2	–	–
ФЛ1	–	–	–	–	–	13	40	32 MgF <sub>2</sub> ; 15 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ФЛ5	25...42	20...36	–	–	4...8	0,5...10	3...14	3...11 MgF <sub>2</sub> ; 1,8 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ВИАМ1	–	–	–	–	–	3,5	23,5	40 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 33 Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>
ВИАМ5	–	–	–	–	–	17,5	15,0	17,5 MgF <sub>2</sub> ; 50 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Примітка	Покривно-рафінуючий флюс ВИ2 застосовується для плавлення у стаціонарних печах і тиглях; покривно-рафінуючий флюс ВИ3 – для плавлення у виймальних тиглях; флюс покривний №1 – для сплавів магнію з літієм; покривні флюси №2 і №3 – для сплавів магнію з РЗМ; покривний флюс №4 – для сплавів магнію з торієм і цирконієм; ФЛ1 і ФЛ5 – безхлоридні покривно-рафінуючі флюси; ВИАМ1 і ВИАМ5 – рафінуючі флюси.							

Надходження флюсів в розплав (а згодом і у виливок) приводить до утворення вогнищ інтенсивної корозії через їх високу гігроскопічність. Тому в даний час розроблена технологія безфлюсового плавлення. Захист розплавів від інтенсивного окиснення при цьому здійснюється введенням в пічну атмосферу 0,1 % SF<sub>6</sub>.

Для підвищення корозійної стійкості і механічних властивостей магнієвих сплавів розроблено декілька способів обробки їх в рідкому стані, наприклад спосіб послідовної обробки ванни рідкого сплаву кальцієм і гексахлоретаном. Вказану обробку здійснюють за наступною технологією. Кальцій в кількості 0,1 % додають у сплав після його рафінування при температурі 750 °С. Наважку кальцію за допомогою “дзвоника” занурюють у розплав на 2/3 глибини тигля. Через 10 хвилин після завантаження кальцію сплав обробляють гексахлоретаном при температурі 750...780 °С. Наважку гексахлоретану в кількості 0,07...0,10 % від маси шихти завертають в алюмінієву фольгу або тонкий папір і накривають “дзвоником”, який занурюють також на 2/3 глибини тигля. Після закінчення реакції з поверхні сплаву знімають шлак, сплав покривають шаром флюсу залежно від тигля, що застосовується (стаціонарний або виймальний). Послідовна обробка магнієвого сплаву кальцієм і гексахлоретаном підвищує щільність виливок і дозволяє підвищити їх механічні властивості.

Магнієві сплави протягом плавлення і розливання поглинають більшу кількість водню порівняно з будь-яким зі сплавів кольорових металів. Наприклад, якщо в алюмінієвих сплавах вміст водню складає

1...5 см<sup>3</sup> на 100 г сплаву, то в магнієвих сплавах вміст водню може досягати 20...30 см<sup>3</sup> на 100 г сплаву.

Найбільш поширеним способом дегазації магнієвих сплавів є продування через розплав інертних газів (гелію, аргону), а також хімічно активних газів (хлору, азоту).

#### *Дегазація інертним газом.*

Продування сплаву інертним газом проводять при температурі 740...750 °С. Швидкість продування встановлюється такою, щоб досягти інтенсивного перемішування розплаву та уникнути виплесків сплаву на стінки печі. Тривалість продування для зменшення вмісту водню в магнієвому сплаві до 8...10 см<sup>3</sup> на 100 г сплаву складає 15...30 хвилин. Витрата газу складає 0,3..0,5 м<sup>3</sup>/т сплаву.

#### *Дегазація активними газами.*

Дія азоту при дегазації магнієвих сплавів аналогічна дії інертного газу. Проте під час проходження бульбашок азоту через сплав відбувається часткова взаємодія сплаву з газом і утворюється нітрид магнію, що приводить до деякого забруднення сплаву неметалевими включеннями. Продування магнієвих сплавів азотом здійснюється при температурі 660...685 °С. Під час продування сплаву в цьому інтервалі температур не відбувається інтенсивної хімічної реакції. При більших температурах (понад 700 °С) відбувається активне утворення нітриду магнію. Після закінчення дегазації сплав переливають в роздавальні тиглі, очищують дзеркало сплаву, рафінують і модифікують. Перед операцією модифікування можливе проведення додаткової дегазації сплаву при температурі 740...760 °С продуванням хлору зі швидкістю, що спричиняє

невелике перемішування сплаву. Продування здійснюють протягом 3...5 хвилин при невеликому надлишку хлору.

Іноді дегазація хлором поєднується з операцією модифікування сплаву. В цьому випадку через сплав при температурі 690...710 °С продувають газову суміш, що містить 1,0...1,5 % хлору і 0,25 % чотирьохлористого вуглецю.

Для подрібнення зерна і підвищення механічних властивостей магнієві сплави, що містять алюміній, модифікують перегрівом, додаванням речовин, що містять вуглець, і хлорного заліза.

Для подрібнення зерна перегріванням розплав після рафінування нагрівають в сталевому тиглі до 850...925 °С, витримують при цій температурі 10...15 хвилин і потім швидко охолоджують до температури розливання 680...720 °С. Припускають, що утворення великої кількості тонкодисперсних частинок  $FeAl_3$ , які є центрами кристалізації, приводить до подрібнення зерна сплавів у виливках. Недоліком способу є зниження продуктивності печей, підвищений угар металу, велика витрата тиглів і палива. Модифікування перегріванням відбувається успішно, якщо в сплаві міститься не менше 0,001 % заліза і 0,2 % мангана.

## 4 Переробка вторинної магнієвої сировини в печах з сольовим обігрівом

Брухт і відходи магнієвих сплавів переплавляють в печі з сольовим обігрівом, що являє собою сталевий циліндричний кожух, футерований шамотом (рис. 1).

У кладці сольової ванни встановлено шість сталевих електродів: три працюючих і три резервних. На електроди подається напруга 26...61 В від трифазного трансформатора потужністю 485 кВА, сила струму до 4630 А. Розплавлений електроліт, що містить 29...34 %  $MgCl_2$ , 35...40 %  $KCl$ , 5...8 %  $NaCl$ , 10..15 %  $BaCl_2$ , є опором печі.

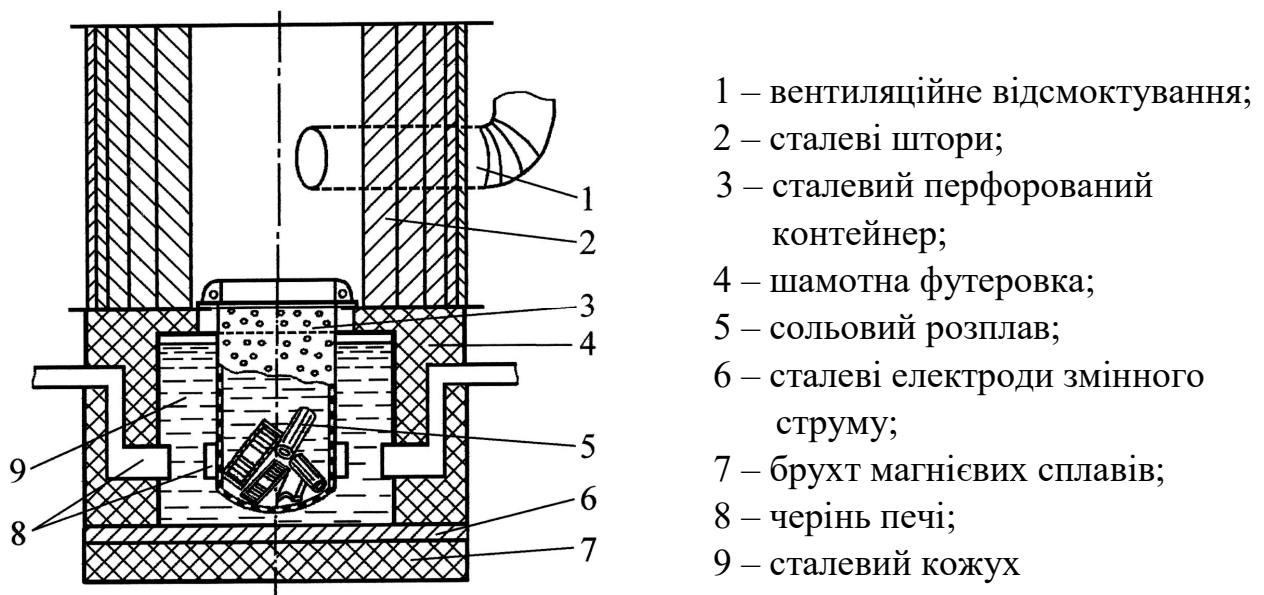


Рисунок 1 – Піч з сольовим обігрівом

Вторинну магнієву сировину завантажують у перфоровану сталеву реторту і після прогріву над дзеркалом електроліту протягом



15...20 хвилин занурюють у розплав, що має температуру 700...720 °С. Після розплавлення деталей з магнієвих і алюмінієвих сплавів реторту зі сталевими деталями (приробками), що не розплавилися, швидко витягають мостовим краном з ванни, охолоджують і очищують. Магнієвий сплав з поверхні електроліту вичерпують спеціальним ковшем зі стопорним пристроєм і переливають у тигельні печі СМТ-3.

На черені печі з сольовим обігрівом збирається алюмінієвий сплав, що періодично видаляють відцентровим насосом у короби. Приблизний склад “донного металу”, %: 25...30 Al; 1,0...1,2 Zn; 0,2...0,3 Mn; до 2 Si; 4...6 Cu; 0,15...0,25 Ni. Донний метал містить багато корисних складових. Однак у даний час відсутні технічно і економічно доцільні способи його переробки.

Надалі за даними хімічного аналізу розраховують шихту. На підставі вмісту в розплавах вторинного сплаву шкідливих домішок, а також цинку, алюмінію і мангана, певну кількість твердого вторинного сплаву підшихтовують до рідкого магнію для одержання стандартних сплавів МА8Ц, МА8Цон або М85, а також сплавів МГЦ-1 і МГЦ-2 за технічними умовами деяких заводів-споживачів.

Магнієві сплави, що йдуть на невідповідальні деталі (внаслідок їх зниженої опірності корозії і знижених механічних властивостей), містять, %: 12 Al; 1 Mn; 1,5 Zn; домішки (0,4...0,5 Si; 0,3...0,5 Cu; до 0,1 Fe; до 0,01 Ni), решта Mg. Для підшихтування вдається використовувати (з врахуванням випуску стандартних сплавів) близько половини вторинного сплаву.

Сплав у тигельних печах нагрівають до 720 °С, рафінують, перемішуючи 10 хвилин з добавкою барієвого флюсу (10...15 кг на 1 т сплаву), відстоюють протягом 20 хвилин і розливають на конвейєрі. При цьому порядок виконання технологічних операцій той же, що і при розливанні магнію і первинних сплавів.

В зв'язку з розширенням сфер застосування магнієвих сплавів ускладнюються деталі, що виготовляються з них, і збільшується кількість приробок з інших металів, а отже, знижується сортність брухту і відходів цих деталей. Ручне розбирання відходів для розділення різнорідних металів і сплавів економічно не вигідне. Все це вимагає пошуку раціональних шляхів переробки (крім підшихтування) майже половини брухту і відходів магнієвих сплавів.

Найбільш перспективні наступні способи переробки магнієвого брухту і відходів: застосування вторинних сплавів для десульфурзації чавуну, виробництво протекторних сплавів технічної чистоти, створення нових композицій сплавів для конструкційних цілей з підвищеним вмістом цинку, міді і силіцію.

## **5 Способи виплавки магнієвих сплавів**

Магнієві сплави плавлять у тигельних, відбивних і індукційних печах промислової частоти, футерованих магнезитом. Широко використовують сталеві тиглі.

Залежно від масштабу виробництва і маси виливок застосовують три способи виплавки магнієвих сплавів:

- у стаціонарних і виймальних тиглях, дуплекс-процес (відбивна і тигельна печі або індукційна і тигельна печі).

*Плавку в стаціонарних тиглях* використовують в масовому або великосерійному виробництві дрібних виливок. Сталевий литий тигель нагрівають до 500 °С і завантажують в нього флюс ВИ2 до 10 % від маси шихти. Флюс розплавляють, а потім невеликими порціями завантажують підігріті до 150 °С шихтові матеріали. Після розплавлення шихти розплав нагрівають до 700...720 °С і проводять рафінування і модифікування. Після витримки розплаву протягом 10...15 хвилин відбирають проби на злам, хімічний і спектральний аналізи, а потім невеликими ковшами метал розливають по формах. Залишок металу (25...30 % об'єму розплаву в тиглі), забруднений неметалевими включеннями і флюсом, зливають після кожної плавки і використовують для приготування підготовчих сплавів. Під час переплавлення сплав рафінують флюсом.

При виготовленні крупних виливок плавку проводять під шаром флюсу ВИ3 у виймальних зварних сталевих тиглях з перегородкою і дуплекс-процесом. Цей флюс має меншу щільність, ніж флюс ВИ2, тому спливає на поверхню розплаву і під час заливки форм утримується в тиглі перегородкою. Для заповнення форм використовують 2/3 об'єму розплаву. Залишок розплаву, забруднений флюсом і неметалевими включеннями, направляють на переплавку і рафінування. Після проведення всіх операцій рафінування і

модифікування тигель виймають з печі і транспортують до місця заливання.

Інтенсивна взаємодія магнієвих розплавів з пічними газами, футеровкою і вологою супроводжується збагаченням їх оксидами і воднем, тому їх завжди піддають рафінуванню.

Найпростіший спосіб відділення неметалевих включень – відстоювання. Основою його є процес седиментації. Стосовно магнієвих сплавів відстоювання зазвичай проводять при 750 °С. Зі збільшенням температури і часу витримки ефективність очищення зростає. Проте цей спосіб малопродуктивний, особливо у разі відділення дрібних включень. Ефективнішим способом очищення є обробка розплаву флюсами. Основою цього способу є процес адсорбції включень рідкими солями. Ефективність очищення визначається величиною поверхні контакту металу з флюсом і зростає у міру погіршення змочуваності включень металом в середовищі флюсу і зменшення міжфазного натягу на межі метал–флюс.

При плавці в стаціонарному тиглі для рафінування використовують флюс ВІ2, при *плавці у виймальному тиглі* – легший флюс ВІ3. Перед рафінуванням розплав нагрівають до 700 °С, видаляють покривний флюс і вводять в сплав 0,001...0,002 % берилію або 0,5 % кальцію для захисту від загоряння. Рафінування здійснюють засипкою на поверхню розплаву порції флюсу (близько 1 % маси розплаву), розплавленням і замішуванням його в розплав на 2/3 висоти тигля протягом 5...6 хвилин. Після цього видаляють використаний флюс і наносять свіжий. Хлорид магнію, що входить до

складу флюсу, змочує неметалеві включення, збільшує їх розміри і сприяє їх осадженню або спливанню.

Повніше видалення оксидних плівок може бути досягнуто пропусканням розплаву через рідкі флюси (табл. 3.2).

Найбільш високого рівня очищення від неметалевих включень досягають фільтруванням магнієвих розплавів через зернисті фільтри з магнезиту. Досвід тривалого використання магнезитових фільтрів показав, що фільтрування дозволяє майже повністю ліквідувати брак виливок по оксидних плівках і флюсових включеннях. Ефективність очищення зростає у міру зменшення розміру зерен фільтру і збільшення товщини шару, що фільтрує. Технологію фільтрування і розташування фільтрів при литті магнієвих сплавів приймають такими ж, як і при литті алюмінієвих сплавів.

Якість рафінування оцінюють відношенням площі зламу технологічної проби  $F_m$ , зайнятої неметалевими (темними) включеннями, до загальної площі зламу  $F_{зл}$ , тобто коефіцієнтом ураженості зламу  $K_n$ :

$$K_n = F_m / F_{зл}. \quad (3)$$

Первинні магнієві сплави переважно готують в *електричних печах опору* СМТ. Тигель з рідким магнієм-сирцем поміщають в піч, захищають його поверхню свіжим покривним флюсом і розігрівають магній до 760...770 °С. Далі встановлюють механічну мішалку-турбінку, що забезпечує при її роботі інтенсивну циркуляцію в товщі розплавленого металу. З легуючих компонентів першим вводять манган. Для цього при безперервному перемішуванні магнію наважку

роздрібненого мангана, що розрахована за верхню межею вмісту в сплаві, змішують з флюсом у співвідношенні 1:1, і вводять невеликими порціями протягом 5...7 хвилин. Далі метал інтенсивно перемішують протягом 20 хвилин, присипаючи його поверхню флюсом. Далі вводять розраховану кількість алюмінію і цинку, і знов перемішують розплав у тиглі протягом 10 хвилин без відключення печі. Потім відбирають пробу сплаву на експрес-аналіз. У разі задовільних даних аналізу додають на поверхню покривного флюсу в тиглі приблизно 250...300 г борної кислоти для створення твердішої кірки флюсу. Піч вимикають, тигель зі сплавом витримують (відстоюють) в печі до 710...690 °С, після чого направляють на розливання.

Дуже трудомісткою операцією при приготуванні сплавів системи Mg–Zn–Zr є легування цирконієм. Додавання металевого цирконію в магній приводить до великих втрат і цирконію, і магнію внаслідок спалаху магнію. Труднощів вдається уникнути при завантаженні цирконію у вигляді магнієво-цирконієвої лігатури, приготованої заздалегідь.

Технологія виробництва лігатури Mg–Zr складається з такої послідовності операцій: завантаження кристалевого фторцирконату калію  $K_2ZrF_6$  в розплав карналіту при перемішуванні з певною швидкістю; додавання рідкого магнію для відновлення цирконію з утворенням в сольовому середовищі осаду лігатури Mg–Zr, що містить 50...70 % цирконію; зливання рідкої солі з осаду “багатої” лігатури; розбавлення “багатої” лігатури розплавом магнію до отримання складу, що містить 10...20 % цирконію; усереднююче

перемішування і розливання в чушки на ливарному конвеєрі.

Хороші результати отримують також при використанні цирконієвого флюсу – розплаву хлоридів лужних і лужноземельних металів, що містять  $ZrCl_4$  і нижчі хлориди цирконію. Протікання металотермічних реакцій в товщі металу при його інтенсивному перемішуванні забезпечує швидке і рівномірне легування сплаву цирконієм.

Сплави системи Mg–Al–Zn–Mn можна приготувати в печі безперервного рафінування дзвонового типу. В магній-сирець, залитий в “дзвін” печі, завантажується рідкий сплав системи Al–Zn, приготований окремо, а потім завантажується манган у вигляді чушкової лігатури Mg–Mn, що містить 2 % мангана. Кондукційний електромагнітний насос здійснює перемішування сплаву, перекачуючи метал з ливарної камери в рафінувальну. Щільність сольового розплаву, що використовується, при 700 °C має бути декілька вищою за щільність сплаву, що готується. Основними труднощами при приготуванні сплавів в печі дзвонового типу є дуже тривале перемішування розплаву, що знаходиться в “дзвону” печі, необхідність частого очищення печі від шламу і металевих осадів і ін.

*Дуплекс-процес.* Приготування магнієвих сплавів дуплекс-процесом передбачає застосування тигельних печей для виплавки сплаву без флюсу (або з мінімальною його витратою) і багатокамерної сольової печі для рафінування і відстоювання сплаву. Таким чином, при дуплекс-процесі технологічний цикл отримання сплавів розділяється на два процеси, що здійснюються в різних печах. Такий спосіб отримання сплавів забезпечує сприятливіші

температурні й інші умови здійснення процесів плавлення та рафінування, і одночасно збільшує продуктивність агрегату.

Плавильний агрегат складається з 2...3 тигельних печей місткістю 0,5...5,0 т і багатоканальної сольової печі місткістю 10...25 т для безперервного рафінування сплавів, забезпечує виготовлення до 100 т чушок магнієвих сплавів за добу.

Рідкий магній-сирець при температурі 680...700 °С вакуумним ковшом витягується з електролізерів і зливається в тигель шахтної електропечі опору (СМТ), де тверда шихта (Al, Zn, Mn) сплавається з рідким магнієм-сирцем за участю захисного флюсу. Отриманий попередній сплав при температурі 660...680 °С з тигля печі СМТ подається в заливальну камеру печі безперервного рафінування сплавів (ПНРС). В печі ПНРС сольовий розплав, що складається з хлоридів натрію і калію з додаванням 5...10 %  $MgCl_2$  і 25...35 %  $CaCl_2$ , є одночасно гріючим і рафінуючим середовищем для магнію. По пересувних каналах печі ПНРС розплав послідовно перетікає із заливальної камери в рафінувальну і далі у ливарну камери. При цьому сплав очищається від неметалевих домішок (оксидів, нітридів, галогенідів) і тугоплавких інтерметалідів ( $Fe_xMn_y$ ,  $Fe_xTi_y$  і т.п.). З ливарної камери рафінований магнієвий сплав за допомогою насоса-дозатора подається на розливання.



## **6 Комплексна переробка вторинної магнієвої сировини**

В зв'язку з високими безповоротними втратами магнію під час переробки відходів магнієвих сплавів у печах з сольовим обігрівом виникла необхідність розробки технології комплексної переробки брухту і відходів магнієвих сплавів (рис.2).

Раціональна переробка брухту і відходів магнієвих сплавів забезпечить видалення всіх шкідливих домішок і отримання такого продукту переробки, який можна направляти на приготування стандартних магнієвих сплавів без витрати первинного магнію на підшихування.

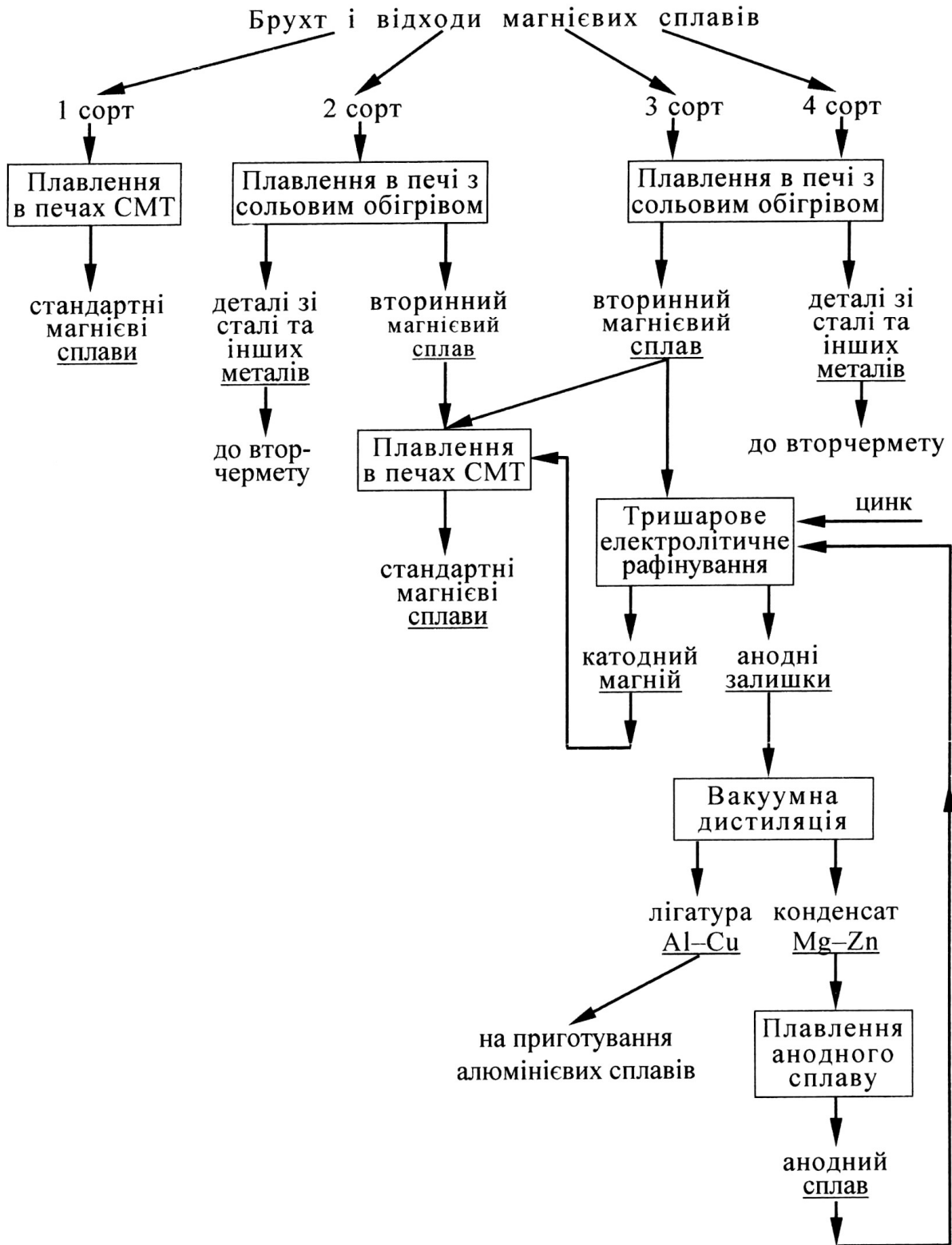


Рисунок 2 – Технологічна схема комплексної переробки вторинної магнієвої сировини