

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения

*(наименование института полностью)*

Кафедра «Сварка, обработка материалов давлением и родственные  
процессы»

*(Наименование учебного структурного подразделения)*

15.04.01 Машиностроение

*(код и наименование направления подготовки)*

Прогрессивные технологии обработки сплавов на основе магния,  
алюминия и титана

*(направленность (профиль))*

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
(МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)**

на тему Технология формирования и свойства пористых магниевых сплавов

Обучающийся

П.Н. Селянин

*(Инициалы Фамилия)*

*(личная подпись)*

Научный  
руководитель

Д-р. техн. наук, профессор А.И. Ковтунов

*(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)*

Тольятти 2024

## Содержание

Введение .....	3
1 Перспективы производства и применения пористого магния .....	6
1.1 Свойства и применение пористых металлов .....	6
1.2 Производство пористых металлов .....	11
2 Методика исследования процессов формирования пористого магния инфильтрацией жидкого расплава.....	20
2.1 Выбор солей и технология изготовления водорастворимых гранул для формирования пористого магния .....	20
2.2 Исследования процессов литья пористого магния .....	30
2.2.1 Исследование влияния вибрации на инфильтрацию жидкого магния через водорастворимые соли .....	32
2.2.2 Исследование влияния вакуумирования на инфильтрацию жидкого магния через водорастворимые соли .....	34
3 Исследования физико-химических процессов взаимодействия гранул с расплавом магния и раствором для выщелачивания при формировании пористых отливок .....	39
4 Исследование влияния вибрации и предварительного вакуумирования формы на процессы инфильтрации жидкого расплава при формировании пористого магния .....	58
4.1 Влияние вибрационной обработки расплава при заливке на процессы формирования пористого магния .....	58
4.2 Влияние вакуумирования формы на инфильтрацию жидкого магниевого расплава через гранульную засыпку .....	70
Заключение .....	79
Список используемых источников .....	82

## Введение

Невысокие значения плотности, «низкий коэффициент теплопроводности, способность поглощать акустические и электромагнитные колебания, возможность деформироваться при постоянной нагрузке делают пористые металлы перспективными материалами для применения в различных поглотителях механической, звуковой, электромагнитной энергии» [27, 8, 72, 26].

«Пористые металлы интенсивно производятся с 2000 года в Европе, США и Японии. В основном разрабатываются способы производства и применяются пористые металлы на основе алюминия и его сплавов, но в последнее время возрастает интерес и к другим пористым металлам, и сплавам на их основе» [4, 69, 66].

Магний заслуживает особое внимание как основа пористых металлических изделий. Магний «легче алюминия в 1,5 раза и также обладает высокой способностью поглощать энергию удара и вибрационных колебаний. Учитывая более низкую плотность и высокие демпфирующие свойства магния, изделия из пористого магния имеют преимущество при изготовлении различных поглотителей механической, звуковой, электромагнитной энергии. Изделия из пористого магния перспективны в автомобилестроении, авиастроении, железнодорожном транспорте» [64, 23, 74].

В последнее время возрастает интерес к биоразлагаемым металлическим материалам, среди которых интенсивно исследуются магний и его сплавы. Биоразлагаемый магний и его сплавы являются многообещающими материалами для имплантируемых устройств. «Ортопедические имплантаты на основе магния оказывают благотворное влияние на формирование новых кровеносных сосудов и костной ткани. Ионы магния усиливают минерализацию внеклеточного матрикса за счет увеличения выработки коллагена-Х и фактора роста эндотелия сосудов» [3]. Биоразлагаемые магниевые стенты позволяют преодолеть ограничения традиционных

металлических стентов, которые могут поддерживать просвет в течение определенного периода времени, а затем постепенно разрушаться после положительного эффекта ремоделирование сосудов [34]. Пористые магниевые сплавы обладают еще большим комплексом положительных свойств, позволяющим считать их перспективным материалом в медицине для имплантологии, поскольку наличие сквозной пористости позволяет костной ткани прорасти сквозь импланты и надежно фиксировать конструкцию [75, 31, 5].

«В настоящее время пористые металлы получают различными способами, но наиболее применяемыми являются способы, основанные на замешивании в алюминиевый расплав газа (аргона, азота, углекислого газа, водяного пара) или порофора (вещества, которое при нагреве выделяет газы) и формировании пористой структуры в процессе затвердевания алюминиевого расплава» [27, 8, 72, 26]. Нестабильность пор по размерам и расположению и однородности, что, как следствие приводит к нестабильности механических и эксплуатационных свойств пористого материала является основным ограничивающим фактором применения данных технологий.

«Альтернативой являются способы формирования пористой структуры за счет использования растворимых гранул, которыми предварительно заполняют форму, а затем, после заливки формы гранулы выщелачивают» [39, 62, 67, 71]. Возможность управления размером пор, однородность пористости по сечению отливки, а также простота и достаточно высокая производительность процесса являются причинами, делающими этот способ перспективным.

Возможности получения пористых отливок из магния, достижимые толщины формируемых пористых изделий, возможные размеры пор определяются прежде всего тепловыми и гидродинамическими режимами литья пористого магния. Качество магниевых пористых изделий определяется полнотой заполнения магнием гранульной засыпки, наличием незаполненных

объемов слоя, однородностью пористости. Однородность пористости в большей степени зависит от однородности размеров водорастворимых гранул, их формы. Полнота заполнения гранульной засыпки, наличие или отсутствие недоливов в большей степени определяется тепловыми и гидродинамическими режимами литья. Управляя тепловыми и гидродинамическими режимами литья, можно управлять качеством пористого магниевого изделия.

Следовательно, целью работы является расширение области применения пористых магниевых сплавов за счет проведения исследований и разработки технологий производства пористых магниевых изделий инфильтрации жидкого магния через водорастворимые соли.

# **1 Перспективы производства и применения пористого магния**

## **1.1 Свойства и применение пористых металлов**

«Пористые металлы, сохраняя основные достоинства исходного материала, имеют во много раз ниже тепло- и электропроводность, а их звукопоглощение и демпфирующая способность выше, чем у металлов. Кроме того, они нетоксичны, термо- и биостойки, не разрушаются при воздействии горюче-смазочных веществ, растворителей, ультрафиолета и радиации. Для ПМ характерно нелинейное поведение при деформации, свойственное ячеистым структурам. Поэтому пористые металлы используются не только для демпфирования удара, но и для повышения жесткости полых профилей, изготовления негорючих, легких огне- и теплостойких демпфирующих материалов, а также упрочнения анкеров в бетонных стенах» [64].

«Их плотность гораздо меньше даже по сравнению с древесиной, а прочность – гораздо выше. Эти материалы хорошо обрабатываются резанием, их можно легко соединять с другими деталями с помощью крепёжных элементов или склеивать с полимерами, фанерой или стеклом. Этот металл имеет настолько легкий вес, что способен плавать на поверхности водных жидкостей, по прочности при этом превышая в несколько раз обычные металлы, негигроскопичный (не склонный к поглощению воды)» [26].

В настоящее время из пористых металлов получают и применяют в основном алюминий, хотя большое количество разработчиков утверждает о разработанных подходах к производства пористых изделий из цветных металлов и черных сплавов [64,60,48].

«Материалы с открытой пористостью образуют пространственную сетку, т.е. сеть соединенных друг с другом полостей. Материалы с закрытой пористостью в своей структуре имеют поры, которые представляют собой

замкнутую ячейку, в которой заперт газ. По данным автора С. Цукрова, пористость алюминия с открытыми порами, как правило, колеблется в диапазоне от 55 до 67%. Механическое поведение данного материала весьма близко к тому, какое имеют материалы с закрытой пористостью: он обладает высокой жесткостью» [8]. Значения предела прочности при сжатии получаемого пористого материала, соответствует почти тем же значениям, что и у классического пеноалюминия с закрытой пористостью. «Пористый алюминий имеет высокую развитую внутреннюю поверхность, составляющую при плотности  $1,1\text{ г/см}^3$  от 1 до 2  $\text{м}^2/\text{г}$ . Это свойство может быть использовано в компактных теплообменниках. Акустические характеристики несколько хуже, чем у специальных шумогасящих материалов, однако пористый алюминий имеет много других полезных свойств (негорючесть, высокая стойкость к температурным изменениям и др.), которые делают выгодным его применение для шумоглушения» [8].

«Пеноалюминий является материалом с закрытыми порами, размер которых в зависимости от параметров технологии может изменяться от долей миллиметра до 20-30 мм и более. Вспененный алюминий обладает высокой удельной прочностью, эффективно поглощает энергию удара, имеет высокий коэффициент звукопоглощения, пониженную теплопроводность» [8].

Более перспективным пористым материалом чем алюминий является пористый магний. Во-первых: магний относится к числу наиболее распространенных элементов в земной коре. Объем производства магния постоянно увеличивается. Отличительным свойством магния, которое делает магний перспективным материалом для производства пенометаллов, является невысокая плотность. Плотность магния в твердом состоянии (при температуре  $200^\circ\text{C}$ ) равна  $1,738\text{ г/см}^3$ , а в расплавленном (при температуре плавления)  $1,572\text{--}1,650\text{ г/см}^3$ . Таким образом, магний легче железа в 4,5 раза, меди в 5 раз, титана в 2,6 раза и алюминия в 1,5 раза.

Вторым и важным аргументом является способность поглощать энергию удара и вибрационных колебаний. Исходя из того, что одними из основных свойств пенометаллов являются демпфирующие свойства магний может составить конкуренцию алюминию.

В-третьих: магний привлек внимание исследователей благодаря хорошей биосовместимости. Кроме того, способность магния к биорезорбции исключает необходимость повторной операции по удалению имплантата. Механические свойства магния сходны со свойствами нативной кости. Магниево-алюминиевые сплавы с пористой структурой обладают еще большим комплексом положительных свойств, позволяющим считать их перспективным материалом в медицине для имплантологии, поскольку наличие сквозной пористости позволяет костной ткани прорасти сквозь импланты и надежно фиксировать конструкцию [75, 31, 5].

«Применение пористых металлов в большей степени определяется применением пористого алюминия или пеноалюминия. В настоящее время известны такие отрасли применения пеноалюминия, как автомобилестроение, бронетехника, аэрокосмическое производство, строительство. В автомобилестроении из пеноалюминия делают ударопоглощающие вставки в двери и кузов, бампер и облицовку капотов автомобилей; возможно производство разных крышек, поддонов картеров двигателей автомобилей. В бронетехнике пеноалюминий находит применение в форме многослойных кусков для защиты днища бронемашин или других ее частей от подрыва» [8].

«Фирма Neuman Alufoam (Австрия) изготавливает из алюминиевой пены корпусные ненагруженные детали автомобилей и гасители бокового удара, которые закладываются в боковые дверцы. Плотность деталей из пеноалюминия - 0,5-0,6 г/см<sup>3</sup>. Отмечается, что закрытая внешняя оболочка, окружающая пористую структуру, обеспечивает многократно более высокую жесткость, чем структуры с открытой пористостью. Фирма выпускает также детали кузова и ходовой части, работающие на изгиб и кручение для усиления



их жесткости. Кроме того, пеноалюминий может использоваться в качестве литейных стержней. После литья они остаются в готовой фасонной отливке взамен пустот, которые предусмотрены для облегчения автомобиля, что дает определенные преимущества в прочности и уменьшает затраты на удаление обычных песчаных стержней» [64].

«Пеноматериалы фирмы Sumat в виде профилей прямоугольного сечения используются для амортизаторов дверей легковых автомобилей и аварийных перегородок. В отличие от сотовой конструкции алюминиевого материала пеноалюминий изотропен и может противостоять удару под любым углом.

Пеноматериалы применяются в строительстве в виде несгораемых перегородок и облицовочного материала» [64].

«Фирма Alulight International GmbH, созданная недавно путем объединения капиталов ряда немецких и австрийских компаний, предлагает следующие виды изделий из материала alutigtrt, который представляет собой пеноалюминий плотностью от 300 до 1000 кг/м<sup>3</sup>:

- корпусные шумозаглушающие детали;
- электромагнитные экраны в виде настенных и потолочных плит, защищающих от проникновения или излучения электромагнитных волн частотой от 0,1 до 1000 МГц, а также корпуса электронных приборов;
- тепловые экраны;
- легкий строительный материал как несгораемую альтернативу дереву и пластмассам (может поставляться в виде плит с максимальными размерами 625x625 мм, толщиной от 8 до 25 мм);
- гасители удара для автомобильного и рельсового транспорта;
- шумогасители, работающие в тяжелых условиях (высокая температура, влажность, пыль, вибрация), в стерильных или пожароопасных помещениях (самолетах, отелях, универмагах, промышленных зданиях) [64].

На выставке Aluminium'2000 в Эссене была представлена новинка - плита из пеноалюминия с прочностью, подобной прочности армированного бетона. Фирма Alulight указывает следующие возможные области применения таких плит:

- строительство и архитектура (магазины, киоски, стеллажи, столы, мебель, выставочные стенды, внутренние и внешние фасады, разделительные перегородки, потолки и полы);

- транспорт и машиностроение (стенки рельсового транспорта, кораблей, системы безопасности и надстроек для легковых автомашин, авиаконтейнеры, троллеи, фундаменты машин, направляющие элементы, шумозащитные колпаки)» [64].

«Пористые металлы - перспективный материал в авиастроении и аэрокосмической отрасли детали для изготовления картеров коробок передач и редукторов, каркасов кабины экипажа, воздухозаборников и механизмов реверса тяги, работающих в условиях статических нагрузок, низких и повышенных температурах» [27].

«Разработанные сотрудниками университета в г. Бойсе (штат Айдахо, США) и Северо-Западного университета (штат Иллинойс, США) сплавы никеля с марганцем и галлием отличаются крупнопористой структурой. Пористая структура материала и, соответственно, малая плотность, реакция на магнитные поля позволят в перспективе использовать его в таких отраслях, как биомедицинские насосы без движущихся частей, различные устройства для контроля малых перемещений» [64].

Для пористого магния, учитывая сказанное выше, перспективными отраслями использования является автомобилестроении, авиастроении, железнодорожный транспорт и медицина.

## 1.2 Производство пористых металлов

«Одним из традиционных способов получения пеноалюминия является использование газа в качестве загустителя расплава. Пеноалюминий получают замешиванием в расплав алюминия газа (азота, аргона, воздуха, углекислого газа, водяного пара) или высокодисперсного порошка вещества, обладающего температурой плавления более высокой, чем у алюминия, который увеличивает вязкость расплава» [27, 4, 39]. «Особенностью технологии получения пеноалюминия введением газов напрямую в жидкий металл, является то, что в качестве добавок, увеличивающих вязкость расплавленного металла, вводятся SiC или  $Al_2O_3$  (10-15%). Газ (воздух, азот или аргон) вводят в расплав с помощью вращающейся крыльчатки. Таким способом могут быть получены плиты из металлической пены значительных размеров (0,1x1x10 м). При этом пористость материала достигает 80–97%. Алюминиевый пористый материал увеличивается примерно в 5 раз от первоначального объема» [27, 10].

Этот метод используют следующие компании: «NORSKHYDRO» (Норвегия) и «СУМАТ» (Канада), позднее стала использовать данную технологию компания «ALCAN» (Канада). По данной технологии изготавливают и пористые изделия из магния [69].

«Преимуществом способа является низкая стоимость компонентов, возможность получение фасонных изделий, не загрязняет окружающую среду. Недостатком способа является малая дисперсия пузырьков и пористость, обусловленные способом ввода загущающего газа, основанном на относительном движении газа в расплаве, что приводит к неустойчивости системы. Кроме того, загущающий газ выносит на свободную поверхность расплава часть вспенивающего газа, что увеличивает расход порообразующего вещества.

Введением порообразователя в расплав алюминиевого сплава является еще одним широко применяемым способом производства пеноалюминия. Расплав алюминиевого сплава разливают в кристаллизатор скольжения с одновременным введением порообразователя, формируют слиток со скоростью, обеспечивающей затвердевание расплава до начала активного разложения порообразователя, охлаждают его, подвергают горячей деформации с получением формы готового изделия, помещают в форму и подвергают высокотемпературной обработке» [64]. В качестве порообразователя чаще всего применяют гидрид титана, который разлагается при нагревании выше  $465^{\circ}\text{C}$  с образованием газообразного водорода [39, 14].

«Для увеличения вязкости расплава его легируют металлическим кальцием при весовом отношении к расплаву 0,2-8% вспенивание расплава замешиванием порошкообразного гидрида титана при весовом отношении 1-3% охлаждение образующего пористого расплава до затвердевания.

Компания «Shinko Wire Company» (Япония) развила данную технологию получения пеноалюминия до промышленных масштабов и назвала полученный материал Alporas. Относительная плотность при производстве в промышленных масштабах составляет 0,2 до 0,07» [69].

Высокая производительность процесса, невысокая стоимость применяемого оборудования и вспомогательной оснастки является серьезным преимуществом данного способа производства пористых металлов.

Малый размер пор, нестабильность их размера и расположения, являются недостатками данного способа, которые предопределяется природой разложения гидрида титана при высоких температурах и особенностями выделения газа при перемешивании. Кроме того, процесс отличается высокой стоимостью материалов: металлического кальция и гидрида титана.

«Частным случаем предложенной технологии является способ получения пеноалюминия, включающий получение расплава алюминиевого сплава путем получения расплава алюминия, введения в него магния в

количестве 45-55% требуемого содержания в готовом сплаве, интенсивного перемешивания полученного расплава в течение 8-10 минут при температуре не выше температуры ликвидуса полученного сплава и введения остальных компонентов и магния, затем проводят непрерывное литье расплава алюминиевого сплава с одновременным введением в него порофора, деформацию слитка и его термообработку. Техническим результатом изобретения является то, что способ получения пеноалюминия, позволяет получить качественный плотный слиток благодаря предотвращению вспенивания расплава до затвердевания слитка, что позволяет эффективно деформировать слиток под давлением. Минусом данного способа является сложность процесса получения пеноалюминия» [37].

Еще одним вариантом данной технологии является способ, основанный на замешивании порофора в алюминиевого расплав и с последующим распылением. «В расплав алюминиевого сплава вводят тугоплавкие частицы керамического материала и сливают в распылитель с одновременным введением в расплав порообразователя. Полученную смесь распыляют с последующим охлаждением. Смешивание, распыление и охлаждение частиц ведётся в течение времени, исключающего термическое разложение порообразователя. Полученные частицы компактируют, обеспечивая требуемую плотность и форму изделия. После распыления частицы засыпают в форму послойно. Каждый последующий слой засыпается на предыдущий после его высокотемпературной обработки и охлаждения [8, 50, 51]. В качестве порообразователя может быть использован порошок гидрида титана [50] или гидрида редкоземельного металла» [51]. Полученные образцы пористого металла металл отличались наличием закрытой пористостью. При этом пористость составляла 60%, а размер пор находился в интервале 20-300 мкм.

«Широкое распространение получила разработанная Институтом Фраунгофера порошковая технология производств пеноалюминия. В качестве

исходного материала используются порошки алюминия или алюминиевых сплавов, которые смешиваются с порофором (веществом, при нагреве выделяющим газовую составляющую), например гидридом титана. Доля порофора незначительна и составляет, как правило, менее 1%» [51].

«В соответствии с патентом Fraunhofer Institute (Pat. DE 4101630 A1 от 12.12.1991) основные операции изготовления панелей из пеноалюминия: смешивание металлического порошка с пенообразователем ( $TiH_2$ ) и подача на стол пресса; горячая прессовка (полосы или прутка); горячая карточная прокатка полосы на лист толщиной 5-6 мм, затем холодная карточная прокатка на тонкий лист (1-3 мм), далее осуществляется вспенивание заготовки. Полученный полуфабрикат подвергается операции вспенивания путем нагрева до температуры, близкой к температуре плавления используемого сплава. В этих условиях выделяющийся в результате термического разложения порофора газ образует в металле пенную структуру. После достижения желаемого увеличения объема процесс заканчивается охлаждением материала, и пенная структура стабилизируется, при этом образуются закрытые поры. Плотность пеноалюминия может составлять от 0,4 до 1 г/см<sup>3</sup>. Технология Fraunhofer Institute (Германия) характерна некоторыми недостатками: сложность и многооперационность технологического процесса; невозможность производства крупногабаритных панелей из пеноалюминия размером более 1000×1000×12-24 мм и ограничение в объемах производства; высокая себестоимость пеноалюминия, что вызвано многостадийностью производства» [26, 43].

Преимуществом указанной технологии получения пористых материалов является универсальность процесса, «возможность получения фасонных изделий из пористого материала, а также возможность использования материала вновь, как в обычных способах литья.

Не менее распространенный способ получения пористых изделий при котором капсулы с наполнителем заливают расплавленным металлом. После

удаления наполнителя остается изделие с открытыми порами, соединенными между собой. Путем выбора наполнителя можно варьировать плотность материала и изменять размер пор в широких пределах» [69].

«Частным случаем предложенной технологии является смешивание в литейной форме песчанно-глинистой смеси и полимерного порошка с последующим выжиганием частичек полимера и наполнение под давлением литейной формы расплавленным металлом. Подобный метод применим для Al, Mg, Ni-Cr и Cu сплавов» [69].

Преимущество указанной технологии является применение недорогих исходных материалов, в том числе и вторичного сырья, возможность повторно использовать наполнитель. Кроме того, данным способом можно получать фасонные изделия в том числе с комбинированием пористой и сплошной структуры.

Недостатком технологии является использование не всегда экологичных материалов, возможные остатки наполнителя в порах и брак по литью: недоливы, не спай и т.д.

К порошковым методам относят и «способ, основанный на смешивание порошков алюминиевого сплава и порообразователя в планетарной мельнице. Порошок отходов алюминиевых сплавов и порошок порообразователя смешиваются и подвергаются высокоэнергетической обработке в планетарной мельнице в инертной атмосфере (аргон, азот). Из полученных частиц получают плотную заготовку прессованием (при температуре ниже температуры солидуса алюминиевого сплава). Затем заготовку размещают в форме, которая позволит сохранить геометрию детали при термообработке. Материал формы выбирают таким образом, чтобы избежать химического взаимодействия с материалом заготовки. Далее форму с заготовкой нагревают до температуры интенсивного разложения порообразователя со скоростью 200-2500°С/мин [8, 11]. С целью повышения механических характеристик высокоэнергетическая обработка может происходить в кислород-содержащей

атмосфере при энергонапряженности 2-8 кВт на 1 дм<sup>3</sup> объема измельчающего устройства до получения от 5 до 20% оксидных фаз» [24].

Полученный материал отличается наличием закрытых пор. Плотность пористого материала составляет 0,6 г/см<sup>3</sup>-1,0 г/см<sup>3</sup>. Указанные способы разрабатывались и применяются для получения пористых материалов из алюминия. Исследования, проведенные по получению пеноалюминия предложенными методами, показали возможность использования отходов для производства изделий и ряд технологических ограничений этого метода. «Для получения качественного пеноалюминия необходимо использовать матричные сплавы с минимальным интервалом кристаллизации. При этом сплавы должны находиться в жидком состоянии при температуре 650°C. Гидрид титана должен иметь размеры около 1-2 мкм при максимальном содержании водорода в частицах. При скорости нагрева менее 200 °C/мин следует получать прекурсоры, при 300-350°C после обработки смесей по методу «вихревого» перемешивания, т. к. именно в этом случае получается однородная по размеру и равномерно распределенная крупная пористость. Для получения мелкой пористости (менее 1 мм) следует использовать механическое легирование в планетарной или вибрационной мельнице» [2].

Методом плавающей зоны получают пористые изделия в виде стержней «из сплавов с высокой степенью растворимости газа в жидкой фазе и низкой степенью растворимости газа в твердой фазе» [8, 7]. «Пористое металлическое тело получают продвижением обрабатываемого материала через нагревательное устройство с применением плавки методом плавающей зоны. Плавку осуществляют в газовой атмосфере с целью растворения газа в получаемой зоне расплавленного металла и постепенным отверждением зоны расплавленного металла при контролируемых температуре и давлении. Полученный материал имеет равномерные микроскопические закрытые поры с диаметром от 10 нм до 10 мкм и менее, расположенные только в продольном направлении. Пористость получаемого материала может достигать 80%.



Материал обладает облегченным весом и высокой удельной прочностью, высокой механической обрабатываемостью, свариваемостью» [7].

Способ, основанный на заполнении жидким металлом формы с его фильтрацией через водорастворимые соли, отличается простотой, высокой производительностью и возможностью управления размером пор, однородностью пористости по сечению отливки [62, 67, 71]. Способ получения пеноматериалов, сущность которого «заключается в том, что перегретый алюминиевый расплав заливают в форму с гранулами из водорастворимых солей. В качестве соли используют хлориды и фториды щелочных и щелочноземельных металлов. После затвердевания алюминиевого расплава изделие извлекают из формы и помещают в воду. Соль растворяется в воде, образуя поры с дисперсностью солевых гранул» [62, 67, 71]. На данный момент уже освоена технология производства пеноалюминия, получены опытные образцы, проведены исследования формирования пеноматериалов, определены оценочные параметры плотности, пористости, теплопроводности, звукопроводности, прочности и демпфирующих свойств опытных образцов. Результаты исследований показали, что исследуемые параметры в сравнении с аналогами имеют сопоставимые значения [18, 21, 35]. Предложенный способ снижает себестоимость пеноалюминия на 20- 30% и позволяет изготавливать изделия любой формы с пористостью до 80% и с регулируемым размером пор.

Предложенная технология, кроме того, позволяет изготавливать композиционные металлические материалы путем последующей металлической пропитки изделий из пеноалюминия [13, 68], или же слоистые материалы за счет предварительной установки слоистой металлической арматуры в литейную форму и создания условий формирования адгезионной связи между слоем пеноалюминия и арматурой [15, 20, 19].

Разработанный подход позволяет получать вспененные материалы не только с алюминия, но и с магния, олова, меди, а также получены образцы пористых материалов из стали и чугуна [64, 23, 74].

Анализ способов производства пористых металлов показывает, что наиболее простым и универсальным является получение пористого магния инфильтрацией жидкого расплава, через водорастворимые соли. Проведенные опытные работы подтверждают перспективность этого способа [23, 74]. Но возможности получения пористых отливок из магния, достижимые толщины формируемых пористых изделий, возможные размеры пор определяются прежде всего тепловыми и гидродинамическими режимами литья пористого магния, которые на данный момент глубоко не исследованы. Кроме того, предложенная технология имеет ограничения связанные с большой площадью контакта жидкого расплавленного металла с твердой солью, что приводит к высокой скорости охлаждения расплавленного металла и органичению по толщине заполнения формы с гранулами. Следствием этого является и сложность получения отливок с размером пор меньше 4мм [74].

Для получения пористого магния с меньшим размером пор необходимо применять внешнее дополнительное физическое воздействие на расплавленный металл в процессе заливки с целью повышения его жидкотекучести и заполняемости формы с гранулами [62, 25, 65]. В качестве такого воздействия при литье успешно применяют вибрационную обработку расплавленного металла [45, 32], а также предварительное вакуумирование формы. Создание перепада давлений между поверхностью расплава и формой (вакуумирование формы с гранулами) так же позволит увеличить глубину проникновения расплава в гранульную засыпку (глубину пропитки) и увеличить толщину получаемых пористых отливок, а также позволит получать изделия из пористых металлов с меньшим размером пор [62, 25].

Таким образом, исходя из цели проекта задачами работы явилось:

- разработать методики исследования особенностей получения пористого магния пропиткой жидкого расплава засыпки из водорастворимых солей;
- разработать рекомендацию по использованию солей для получения гранул при производстве пористого магния;
- исследовать влияния вибрационной обработки расплава и предварительного вакуумирования формы на процессы инфильтрации и формирования пористого магния.

## **2 Методика исследования процессов формирования пористого магния инфильтрацией жидкого расплава**

### **2.1 Выбор солей и технология изготовления водорастворимых гранул для получения пористого магния**

Анализирую особенности способа получения пористого магния жидкофазной пропиткой требования к солям, применяемым для изготовления водорастворимых гранул, можно определить как:

- температура плавления соли должна быть выше температуры заливки сплавов, то есть выше температуры плавления магния или магниевых солей 651°C;
- плотность соли при температуре заливки должна быть больше плотности алюминиевого и магниевого расплава  $\rho > 1,75 \text{ г/см}^3$ .
- соль не должна вступать в химическое взаимодействие с расплавом;
- соль должна обладать максимальной растворимостью в воде;
- раствор соли в воде не должен реагировать с магнием;
- соль должна быть не дефицитна и недорогой.

Учитывая физико-химические свойства магния в качестве солей могут быть использованы соли следующих металлов: Na, Ca, K, Mg, Ba [30, 28, 29, 63, 33, 40, 41, 49].

Проанализировав указанные металлы можно сделать вывод, что наиболее целесообразно применять их бромиды, хлориды, иодиды и фториды (таблица 1). По критерию плотности наиболее подходит иодид бария, наименее – хлорид магния.

При анализе выбора солей и определения некоторых свойств и признаков такие как: цвет, молекулярную массу, показатель преломления и кристаллическую форму, были приняты некоторые сокращения, которые приведены ниже в таблице 2.

Таблица 1 - Свойства солей для изготовления пористого магния

Наименование	Формула	Плотность, г/см <sup>3</sup>	T <sub>пл</sub> , °C	Растворимость в г на 100 г	
				Холодной воды	Горячей воды
Бромид бария	BaBr <sub>2</sub>	4,781	847	90	149
Бромид калия	KBr	2,75	730 735	52,8	104,8
Бромид кальция	CaBr <sub>2</sub>	3,353	760 765	142	312
Бромид магния	MgBr <sub>2</sub>	3,72	700	101	125,4
Бромид натрия	NaBr	3,21	750 755	94,6	121,2
Иодид бария	BaI <sub>2</sub>	4,92 5,15	740	166,7	246,6
Иодид калия	KI <sub>2</sub>	3,115-3,13	680-686	127,8	206,4
Иодид магния	MgI <sub>2</sub>	4,24-4,43	700	120,8	185,7
Хлорид бария	BaCl <sub>2</sub>	3,917 4,0 3,27	960	31,2	57,1
Хлорид кальция	CaCl <sub>2</sub>	2,512	772 782	74,5	159
Хлорид магния	MgCl <sub>2</sub>	2,41	708 714	54,6	73,4
Хлорид натрия	NaCl	2,165	800	356	391
Хлорид калия	KCl	1,98-1,99	768-770	34,2	56,2
Фторид калия	KF	2,48-2,50	857	96	150
Сульфат натрия	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,698	884-890	52,9	42,5
Карбонат натрия	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,509	857 (разложение выше 1000°C)	29,4	45,1
Карбонат калия	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,428	891	111	155
Фосфат калия	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,564	1340	98,5	175,8

Каждая из выбранных солей имеет свой цвет, молекулярную массу, показатель преломления и кристаллическую форму [30, 28, 29, 63, 33, 40, 41, 49]. Все эти признаки и свойства приведены в таблице 2. Исходя из стоимости распространенности и не дефицитности наиболее приемлемые для изготовления гранул соли натрия: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; NaCl; NaHCO<sub>3</sub> (таблица 1).

Таблица 2 – Свойства солей

Наименование	Молекулярный вес	Температура кипения, °С
Бромид бария	297,16	-
Бромид калия	119,01	1380; 1435
Бромид кальция	199,90	806-812
Бромид магния	184,13	-
Бромид натрия	102,90	1392
Иодид бария	391,15	-
Иодид калия	166,01	1323
Иодид магния	278,12	-
Хлорид бария	208,25	1830
Хлорид кальция	110,99	>1600
Хлорид магния	95,22	1412; 1417
Фторид калия	58,10	1500±3
Сульфат натрия	142,04	-
Карбонат натрия	105,99	разлагается
Карбонат калия	138,21	разлагается

Анализируя технологии производства пористых металлов, можно отметить, что для производства пористого алюминия широко применяются гранулы из хлорида натрия [62, 18]. Плотность указанных солей натрия выше плотности расплавленного магния. Все они растворимы в воде и наибольшая растворимость у хлорида натрия при комнатной температуре. Растворимость в горячей воде (80°С) значительно выше (таблица 1). Температура плавления хлорида натрия выше 800°С. Хлорид натрия слабогигроскопичен, которая резко повышается в присутствии примесей. Плавится и кипит без разложения [29].

Карбонат натрия хорошо растворяется в воде, гигроскопичен, создает сильнощелочную среду. Карбонат натрия разлагается при температуре выше 1000°С по реакции:

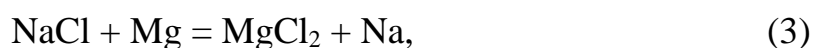


Гидрокарбонат натрия растворим в воде, при слабом нагревании разлагается. Кристаллогидратов не образует. Гидрокарбонат натрия разлагается при температуре 200-300 °С по реакции:



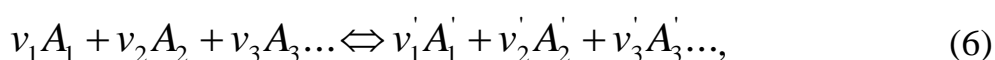
«Сульфат натрия плавится выше 884°C и претерпевает ряд фазовых переходов при температурах 180-200°C; 240°C; 570-600°C» [63]. «Растворимость сульфата натрия в воде с повышением температуры от 32,84°C до 120°C уменьшается, а затем возрастает, а выше 233°C резко снижается, приближаясь к нулю при критической температуре воды 365°C. Процесс растворения безводного сульфата натрия в воде сопровождается выделением теплоты вследствие гидратации, а растворение мирабилита (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O) протекает с поглощением теплоты, затрачиваемой на разрушение гидратных связей» [63].

Возможность применения той или иной соли для изготовления гранул определяется еще и протеканием химического взаимодействия соли с расплавленным магнием, которое определяется направлением возможных при этом реакций:



Направление реакций 2.3 – 2.5 определяется изменением энергии Гиббса и константой равновесия реакции [12]. «Если  $\Delta G_T < 0$ , т.е.  $K_p > 1$ , реакция идет самопроизвольно при температуре T в направлении образования продуктов реакции. На практике для расчета изменения термодинамических функций применяются методы Темкина-Шварцмана, Владимирова и Мора, энтропийный метод, метод последовательных приближений, метод высокотемпературных составляющих, метод приведенной энергии Гиббса  $\Phi_T$ » [12, 6, 52].

Наименее трудоемким является последний метод, который основывается на том, что любая химическая реакция типа [52-54]



где  $\nu_1$  – число молей вещества  $A_1$ ,

связана с  $\Delta G$  и  $\lg K$  уравнением:

$$RT \lg K = -\Delta G(A_i T) = -\left(\sum v_i' G_{\text{кон}} - \sum v_i G_{\text{нач}}\right), \quad (7)$$

где  $\Delta G(A_i T)$  – изменение энергии Гиббса,  $R$  – газовая постоянная.

Так как:

$$G_T = H_T - TS_T, \quad (8)$$

то

$$R \ln K_T = \Delta S_T - \frac{\Delta H_T}{T}. \quad (9)$$

При этом значение  $\Delta H_T$  рассчитываются из выражения:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta(H_T - H_0) \quad (10)$$

или:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298,15} + \Delta(H_T - H_{298,15}). \quad (11)$$

Отсюда приведенная энергия Гиббса  $\Phi_T$ :

$$\Phi_T = -\frac{G_T - H_0}{T} = S_T - \frac{H_T - H_0}{T} \quad (12)$$

$$\text{и } \Phi_T' = -\frac{G_T - H_{298,15}}{T} = S_T - \frac{H_T - H_{298,15}}{T} = \Phi_T + \frac{H_{298,15} - H_0}{T}. \quad (13)$$

Откуда:

$$-R \ln K_T = \frac{\Delta H_{T1}}{T} + \sum \left( n_i \left( \frac{G_T^0 - H_{T1}^0}{T} \right)_i \right) \quad (14)$$

или

$$-R \ln K_T = \Delta \Phi_T - \frac{\Delta H_0}{T}, \quad (15)$$



откуда:

$$\lg K_T = \frac{\Delta\Phi_T}{2,3026R} - \frac{\Delta H_T}{2,3026RT} = \frac{\Delta\Phi_T}{19,144} - \frac{\Delta H_0}{19,144T}. \quad (16)$$

Термодинамические свойства солей приводятся в виде таблиц в справочной литературе [12, 6, 52, 54, 55, 56, 58, 59, 44, 61, 57].

Для экспериментальной оценки химического взаимодействия магния и гранул при заливке из солей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{NaCl}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NaHCO}_3$  изготавливали цилиндрические образцы диаметром 30 мм и высотой 5 мм. На поверхность образцов укладывалась навеска магния 1,2 гр, засыпалась флюсом ВИЗ, который рекомендуется и используется в качестве покровного флюса при плавке магниевых сплавов (рисунок 1) [38, 9]. Образцы с магнием выдерживались при температурах заливки 700 - 800°C в течение 15 минут.

При удалении гранул из пористой отливки в воде гранулы растворяются в воде, и магниевая пористая структура взаимодействует с раствором солей. Для оценки коррозионных потерь при выщелачивании магниевые образцы цилиндрической формы диаметром 8,5мм и длиной 30мм (рисунок 2) выдерживали в растворе хлорида, карбоната и сульфата натрия с содержанием соли 2;14;8;12; 24; 36 гр. на 100 мл. воды, что примерно соответствовало концентрации соли 2; 3,8; 7,4; 10,7; 19,3; 26,5%, а в раствора гидрокарбоната натрия с содержанием соли 3; 16; 29 гр. на 100мл. воды, что соответствовало концентрации 2,9; 5,7; 8,2% в течение 1; 10; 24; 48; 120 часов. Раствор готовили из расчета 300мл воды (рисунок 2). При этом оценивалась потеря массы или увеличение массы образцов на единицу площади поверхности в соответствии с ГОСТ 9.908-85. Исследования влияния температуры солевого раствора на коррозионную стойкость магния проводили при подогреве растворов до температур 50°C; 75°C; 90°C.



Рисунок 1 – Образцы из солей гранул с навеской из магния и с флюсом ВИЗ



Рисунок 2 – Образцы для определения коррозионной стойкости магния в солевых растворах

Для удаления продуктов коррозионного взаимодействия магния с растворами солей было предложено обрабатывать пористые отливки в растворе уксусной кислоты, которая широко применяется при подготовке поверхностей магниевых изделий перед пайкой [36]. Исследования влияния уксусной кислоты на коррозионную стойкость магния при обработке проводили в 10%; 20%; 30%; 40% растворе.

Для получения гранул была предложена технология, сущность которой заключалась в выдавливание шнеком через перфорированную плиту (рисунок 3) солевой массы. Бесконечный стержень разрезался на цилиндры из соли специальным ножом, монтируемым на валу шнека. Диаметр гранул соответствовал размеру отверстий в перфорированной плите. Для формирования гранул в размолотую соль вводили воду и связующее. В качестве связывающих веществ рекомендую применять, спирт, сахарный сироп, раствор желатина и 5% крахмальный клейстер. Необходимое количество связывающих веществ было установлено опытным путем.

Проведенные исследования показали, что наилучший результат обеспечило применение раствора желатина. При этом технология гранулирования включала операцию размола в шаровой мельнице до размера менее 50 мкм, смешивание компонентов, непосредственно гранулирования и сушки гранул. Обычно операции смешивания и равномерного увлажнения порошкообразной смеси различными гранулирующими растворами совмещают и проводят в одном смесителе. Смешивание обеспечивается за счет энергичного принудительного кругового перемешивания частиц и сталкивания их друг с другом. Процесс перемешивания для получения однородной по составу смеси длится 3 - 5 минут. После перемешивания компонентов солевую массу загружают в шнековый пресс. Перфорированная плита и нож обеспечивают получение гранул в виде цилиндров необходимого размера.

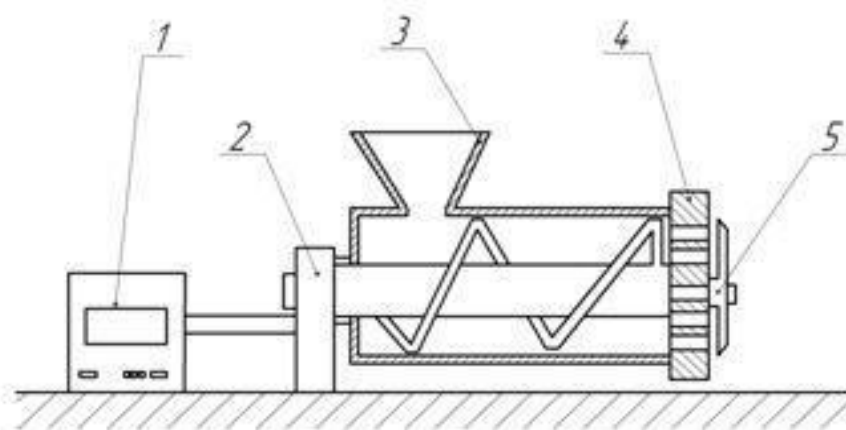


Рисунок 3 – Схема шнекового пресса: 1- привод с блок питания установки; 2- шнек; 3-загрузочное устройство; 4-перфорированная плита; 5-нож

Для получения равномерной пористости в изделиях необходимо по возможности использовать гранулы по форме максимально приближенные к сферическим. Поэтому после шнекового пресса гранулы отправляются в тарельчатый гранулятор. Гранулятор состоит из блока управления, привода с редуктором и тарелки (рисунок 4). Такой вариант производства гранул обеспечивает высокую производительность процесса и форму гранул близкую к сферической. Гранулы после окомкователя сепарируются через набор сит (рисунок 5) на фракции (рисунок 6) и сушатся в течение 24 часов при температуре 120-150<sup>0</sup>С.



Рисунок 4 – Внешний вид лабораторного тарельчатого гранулятора



Рисунок 5 – Набор сит для сепарирования гранул



Рисунок 6 – Гранулированная соль сепарированная по фракциям

Гранулометрический состав используемых гранул определяет площадь проходного сечения засыпки. Проходное сечение определяет время затвердевания расплава и, следовательно, определяет глубину проникновения расплава в солевую засыпку. Однородность гранул, уменьшает пористость засыпки. Использование разнородных гранул увеличивает объемную долю

гранул в засыпке, что уменьшает приведенную площадь проходного сечения и глубину пропитки.

## 2.2 Исследования процессов литья пористого магния

Для приготовления магниевого расплава использовали магний чушковый Мг 90 ГОСТ804-93 (таблица 3), который плавил в графитовом тигле под слоем флюса ВИ2 или флюс ВИ3 с использованием индукционной установки СЭЛТ-001-15/44-Т. Температуру заливки изменяли в интервале  $T_{зал}=680-900^{\circ}C$ , а температуру формы с гранулами  $T_{ф}=25-700^{\circ}C$ .

Для приготовления сплавов МЛ 5 по ГОСТ 2856-79(таблица 4) в расплав магния вводили алюминий А7 по ГОСТ 11069-2019 и ГОСТ 11070-2019 (таблица 5) и цинк Ц2 по ГОСТ 3640-94 (таблица 6).

Для приготовления сплавов МЛ12 предложено легировать магниевый цирконием при помощи дугового или электрошлакового переплава циркониевой проволоки среде аргона на зеркале магниевого расплава (рисунок 7) [16, 22]. Цинк вводили в расплав после легирования цирконием с целью уменьшения потерь последнего при приготовлении расплава.

Таблица 3 – Химический состав магния Мг90 (ГОСТ 804-93)

Марка	Магния, не менее, %	Массовая доля примесей, не более, %							Любого другого элемента
		Fe	Si	Ni	Cu	Al	Mn	Сумма оговоренных примесей	
Мг 90	99,90	0,040	0,009	0,0010	0,0040	0,020	0,030	0,1	0,010

Таблица 4 – Состав магниевых литейных сплавов (ГОСТ 2856-79)

Марка сплава	Содержание элементов, %			
	Mn	Al	Zn	Zr
МЛ15	0,15-0,5	7,5-9,0	0,2-0,8	-
МЛ12	-	-	4,0-5,0	0,6-1,0

Таблица 5 – Химический состав алюминия первичного А7 (ГОСТ 11069-2019)

Марка	Алюминия, не менее, %	Массовая доля примесей, не более, %								
		Fe	Si	Ti	Cu	Mg	Mn	Zn	Ga	Прочие примеси
А7	99,70	0,16	0,15	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,03	0,02

Таблица 6 – Химический состав цинка первичного Ц2 (ГОСТ 3640-94)

Марка	Цинк, не менее, %	Массовая доля примесей, не более, %							
		Fe	Pb	Gd	Cu	Sn	As	Al	Всего
Ц2	99,70	0,05	1,0	0,2	0,005	0,002	0,01	0,010	1,3

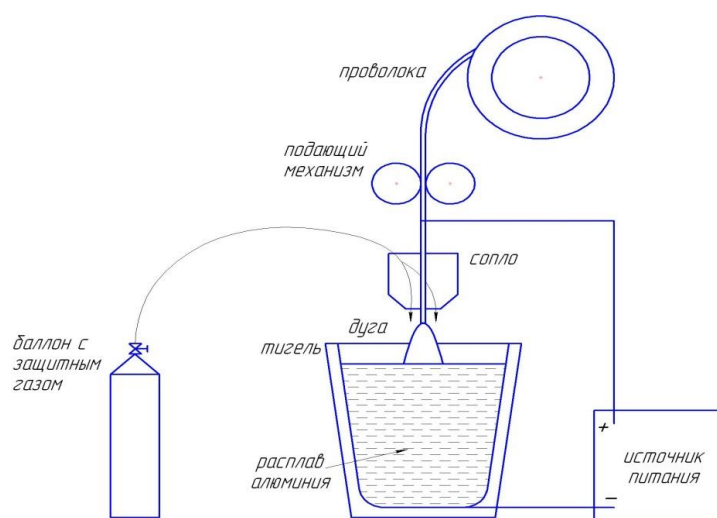


Рисунок 7 – Схема процесса легирования магния цирконием при подаче легирующего компонента в виде плавящегося электрода

Из-за низких литейных свойств магния и магниевых сплавов пористость получаемого пористого магния, как показали экспериментальные исследования, при гравитационной заливке составляет не меньше 4-5мм [23]. Для получения пористого магния с меньшим размером пор необходимо применять внешнее дополнительное физическое воздействие на расплавленный металл в процессе заливки с целью повышения его жидкотекучести и заполняемости формы с гранулами. В качестве такого воздействия при литье успешно применяют вибрационную обработку расплавленного металла

### **2.2.1 Исследование влияния вибрации на инфильтрацию жидкого магния через водорастворимые соли**

Исследования влияния вибрации на жидкотекучесть магния проводили с использованием U-пробы. Из стояка U-образной пробы диаметром 14 мм изготавливали шлифы для металлографического анализа и исследования влияния вибрации на структуру магниевых отливок. На образцах, вырезанных из стояка U-пробы, испытывали твердость магниевых отливок и устанавливали влияние вибрации на твердость магния.

«Пробу устанавливали и фиксировали на лабораторном вибростоле и сравнивали жидкотекучесть при литье без вибрации и с вибрационной обработкой расплава в процессе заливки и кристаллизации (рисунок 8). Лабораторный вибростол состоял из вибратора ИВ-99Б (1), плиты (2) и быстросъемных форм (3), которые устанавливались и фиксировались на плите (рисунок 8). Частота колебаний задавалась частотой вращения электродвигателя вибратора и регулировалась частотным преобразователем Delta модель VFD004EL21A. Частота колебаний изменялась в пределах 0-60Гц» [14].

Влиянии вибрации на величину объемной усадки оценивали по размеру усадочной раковины заливочной воронки U-пробы. Для оценки пористости образцы подвергали радиографическому контролю. Радиографический контроль проводили с применением рентгеновского аппарата «МАРТ-250» и комплекса цифровой радиографии «Цифракон 2532». Режимы просветки: напряжение на трубке - 130 кВ; фокусное расстояние 800 мм; экспозиция - 8 кадров по 3,2 секунды.





Рисунок 8 – Лабораторный вибростол с быстросъемными формами

Для исследования влияния вибрации на механические свойства магниевых образцы отливали в металлическую форму, которую устанавливали на вибростоле (2). При механических испытаниях образцов контролировали предел прочности при растяжении на гидравлической испытательной машине Р-500-А-1. Твердость испытывали на универсальном твердомере ИТБРВ-187,5-А.

«Исследования влияния вибрации на процессы пропитки формы с гранулами при формировании пористых магниевых изделий проводили с использованием металлической формы (рисунок 8) с внутренним диаметром 20 мм и высотой 100 мм, заполненной водорастворимыми соевыми гранулами из хлористого натрия. Диаметр гранул составлял: 4-5 мм средний диаметр  $D_{ср}=4,5\text{мм}$ ; 3-4мм -  $D_{ср}=3,5\text{мм}$ ; 2-3мм -  $D_{ср}=2,5\text{мм}$ . Высота засыпки гранул в форме оставалась постоянной и составляла 60-65мм. Для оценки влияния вибрации сравнивалась средняя глубина проникновения (глубина

пропитки) магниевого расплава в гранульную засыпку при заливке с вибрацией и без вибрационного воздействия.

Магний МГ90 предварительно плавил в графитовом тигле индукционной плавильной установки под слоем защитного флюса ВИЗ. Температуру заливки изменяли в интервале  $T_{\text{зал}}=680-800^{\circ}\text{C}$ , а температуру формы с гранулами  $T_{\text{ф}}=25-700^{\circ}\text{C}$ .

Для визуализации поведения гранул при вибрационной обработке в процессе заливки проводили с применением стеклянной формы (3), заполненной гранулами, устанавливаемой на вибростоле. В качестве модельной жидкости использовали окрашенный расплавленный парафин» [14].

### **2.2.2 Исследование влияния вакуумирования на инфильтрацию жидкого магния через водорастворимые соли**

Для вакуумирования формы с гранулами при оценке влияния глубины вакуума на глубину пропитки гранульной засыпки использовали лабораторную установку, «состоящую из цилиндрической металлической формы (2), вакуумного насоса (6) с ресивером (5) (рисунок 9). Ресивер соединен с металлической формой, через запорный клапан (3). Степень разряжения воздуха в ресивере оценивали с помощью вакуумметра (4). Металлическая форма с внутренним диаметром 40 мм и высотой 120 мм предварительно заполнялась водорастворимыми гранулами (1). Диаметр гранул составлял 5-6мм, 3-4 мм, 2-3 мм; 1-2 мм. Высота засыпки гранул в форме оставалась постоянной и составляла 70 мм. Для оценки влияния вакуумирования на глубину пропитки сравнивалась средняя глубина проникновения магниевого расплава в гранульную засыпку при заливке с

вакуумированием и без вакуумирования. Глубина пропитки позволяет судить о возможной толщине получаемых пористых изделий с однородной пористостью» [17].

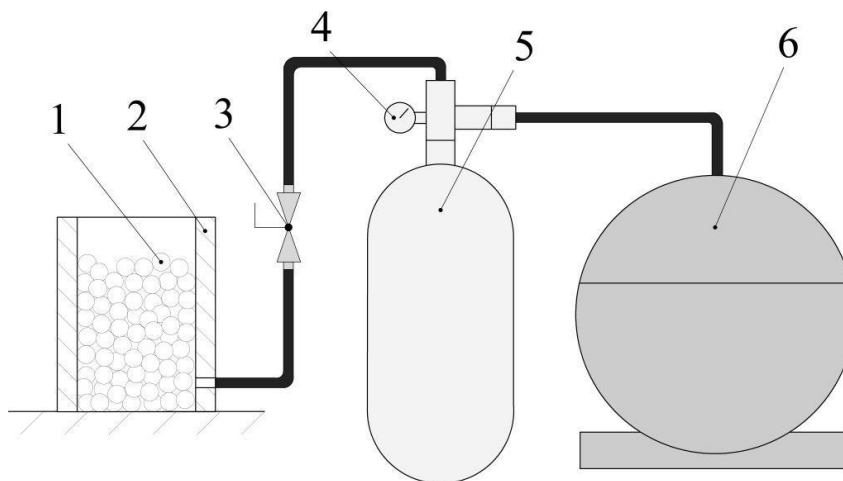
«Магний Mg90 плавил в графитовом тигле индукционной плавильной установки под слоем защитного флюса ВИ2. Температуру заливки составляла  $T_{\text{зал}} = 670-750^{\circ}\text{C}$ . Для исследования влияния температуры гранул на глубину пропитки при вакуумировании формы гранулы подогревали до 150; 300 и 450 $^{\circ}\text{C}$ . Перед заливкой ресивер предварительно вакуумировали до глубины 0,2-0,8 кгс/мм<sup>2</sup>. Клапан, соединяющий форму и ресивер, открывали одновременно с началом заливки расплава в форму. После заливки и затвердевания для удаления гранул магниевые образцы выщелачивали в воде» [17].

«Для исследования тепловых условий формирования отливок из пористого магния в цилиндрическую форму устанавливали три хромель-алюмелевые термопары (ТХА) с расстоянием между ними 15мм (рисунок 10а). Регистрацию температуры осуществляли при помощи цифрового многоканального самописца S-Recorder выпускаемым ООО «ADClab» и модуля усилителя термопары на базе быстродействующего усилителя AD620. Цифровой многоканальный самописец S-Recorder имеет аналоговые входы по напряжению и может регистрировать сигналы, поступающие с источника постоянного или переменного напряжения в широком диапазоне частот.

Данный программный продукт обеспечивает управление и настройку программно-аппаратных комплексов, предоставляет удобный пользовательский интерфейс для сбора, просмотра, сохранения, экспорта в Excel и структуризации данных, получаемых от них в процессе сбора данных.

Модуль усилителя термопары выполнен на базе высокоточного прецизионного быстродействующего усилителя AD620 с высоким коэффициентом передачи. В зависимости изменения выходного сигнала,

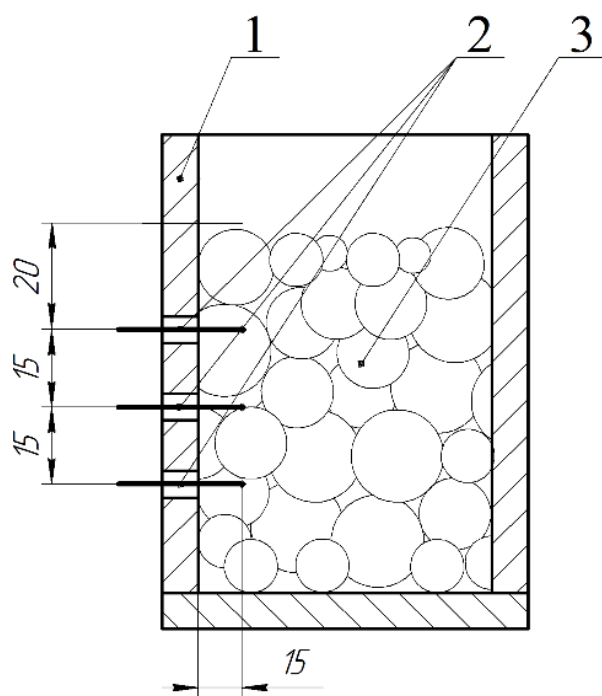
снимаемого термопарой, данный модуль формирует аналоговый сигнал, изменяющийся в пределах от 0 до 5 вольт.



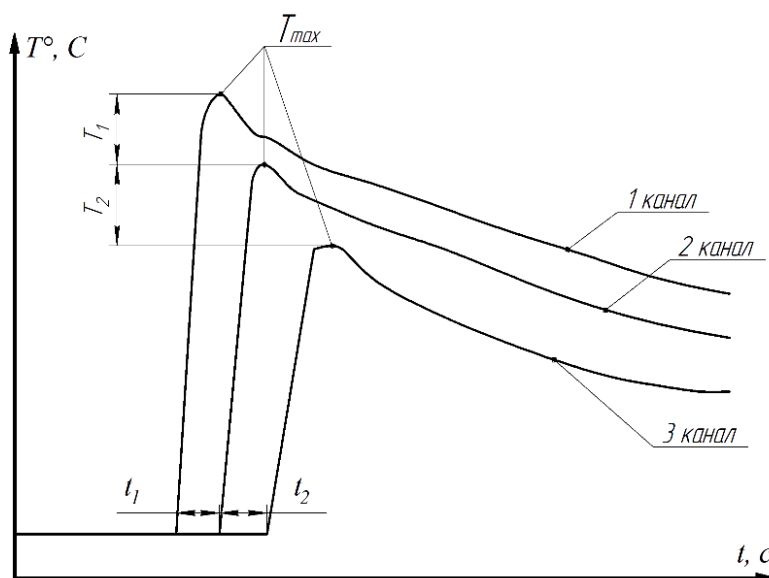
- 1 – водорастворимые гранулы;
- 2 – металлическая форма;
- 3 – запорный клапан;
- 4 – вакуумметр;
- 5 – ресивер;
- 6 – вакуумный насос.

Рисунок 9 – Схема заливки формы с гранулами с предварительным вакуумированием, где:

Предложенная схема позволяла определить не только изменение температуры в форме, но и оценить влияния вакуумирования на время и скорость заполнения формы жидким расплавом, фиксируя моменты резкого повышения температуры в форме при достижении расплавом сая термопар (рисунок 10.б)» [17].



а)



б)

1 – металлическая форма; 2 – термопары – ТХА; 3 – водорастворимые гранулы (а) и график термического цикла заполнения формы

Рисунок 10 – Схема измерения температуры, где:

Плотность пористых отливок рассчитывали по известным значениям магния массы пористой детали и ее объема (ГОСТ 18898—89):

$$\rho = m/V, \quad (17)$$

где  $m$  – масса пористого магния;

$V$  – объем пористого.

Общую пористость образца ( $\Pi$ ) вычисляли в процентах по формуле (ГОСТ 18898—89):

$$\Pi = (1 - \rho/\rho_T) \cdot 100, \quad (18)$$

$\rho$  - плотность, пористого изделия по формуле (1);

$\rho_T$  – плотность магния.

Методами визуально-измерительного контроля определяли глубину проникновения расплава при вакуумировании в засыпку гранул, оценивали наличие или отсутствие остатков солей, применяемых для производства гранул. Структура пористых образцов исследовалась на макрошлифах, вырезанных из отливок.

### **3 Исследования физико-химических процессов взаимодействия гранул с расплавом магния и раствором для выщелачивания при формировании пористых отливок**

Инфильтрация жидкого магниевого расплава для получения пористой структуры в магниевых отливках сопряжена с высокотемпературным взаимодействием магния с солями. При этом возможно протекания химических реакций между ними, приводящим к насыщению отливки продуктами взаимодействия. Расчёты, проведенные для реакций 2.3 - 2.5, показывают, что изменение энергии Гиббса реакций  $\Delta G_T < 0$  при применении хлорида натрия для изготовления гранул и при использовании сульфата натрия при температурах 680-950°C (рисунок 11).  $\Delta G_T > 0$  при реакции взаимодействия магния с карбонатом натрия и с сульфатом натрия при температурах выше 950°C. Таким образом, при применении хлорида натрия и сульфата натрия для изготовления гранул при формировании пористой магниевой структуры может привести к восстановлению натрия из его солей и насыщению магния натрием. При применении карбоната натрия, исходя из изменения значений энергии Гиббса, реакция восстановления натрия не происходит, что и делает карбонат натрия более предпочтительным материалом гранул.

Проведенные экспериментальные исследования процессов высокотемпературного взаимодействия расплавленного магния с солями показали, что при температурах 700-800°C заметного химического взаимодействия магния с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NaCl}$ ;  $\text{NaHCO}_3$  (продуктами разложения) не наблюдается, что связано с быстротечностью процесса заливки и высокой скорости охлаждения расплава. Магний не растекается по поверхности образцов. В местах контакта флюса ВИЗ с образцами из хлористого натрия наблюдалось контактное оплавление поверхности солевого образца при температуре 800°C (рисунок 12).

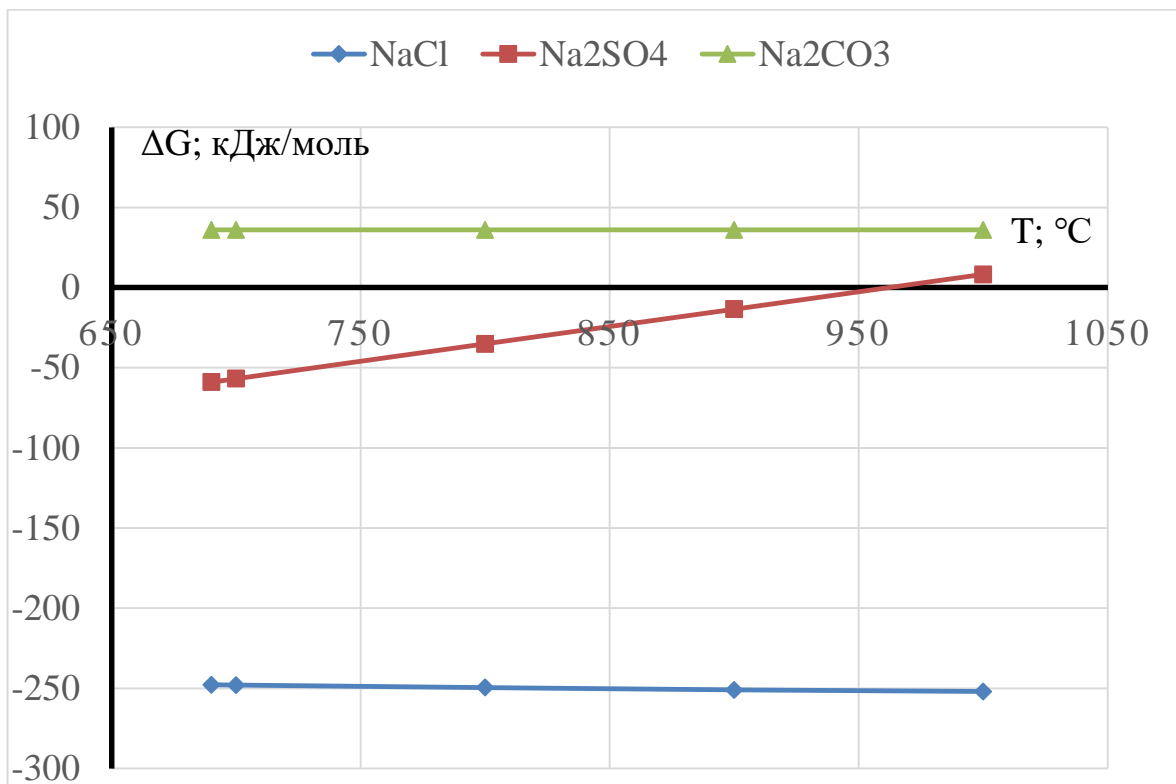


Рисунок 11 – Изменение энергии Гиббса при взаимодействии магния с натриевыми солями

Заметного взаимодействия не наблюдалось и при использовании карбоната натрия и карбоната калия (рисунок 12). Заметно разрушались образцы из хлорида кальция и фторида калия (рисунок 12). При повышении температуры с этими солями более активно оплавливались соли и уменьшался размер магниевой навески.

Высокотемпературного взаимодействия и не фиксировалось при изготовлении образцов из бромида бария, но в местах контакта с защитным флюсом солевые образцы оплавливались (рисунок 13).





Рисунок 12 – Образцы солей после взаимодействия с расплавом магния при  $800^{\circ}C$



Рисунок 13 – Образцы из бромида бария после взаимодействия с расплавом магния (справа  $800^{\circ}C$ , слева  $700^{\circ}C$ )

Проведенные исследования коррозии пористого магния при выщелачивании солей показали, что наиболее активно изменяется вес при взаимодействии магния с раствором хлористого натрия (рисунок 14). Из полученных зависимостей следует, что максимальная потеря массы образцов

наблюдалась при концентрации соли с 2 до 11%. Потеря массы при 120 часовой выдержке и концентрации хлорида натрия 7,4% составила 320 мг/см<sup>2</sup>, а при 48 часовой выдержке более 100 мг/см<sup>2</sup>. В растворе при этом наблюдается нерастворимый остаток продуктов коррозии, а образцы сильно уменьшили свой размер (рисунок 15). При концентрации хлорида натрия в растворе более 11% потеря массы значительно снижалась и не превышала 15 мг/см<sup>2</sup> при выдержке в течение 120 часов, не более 5 мг/см<sup>2</sup> при 24 часовой выдержке.

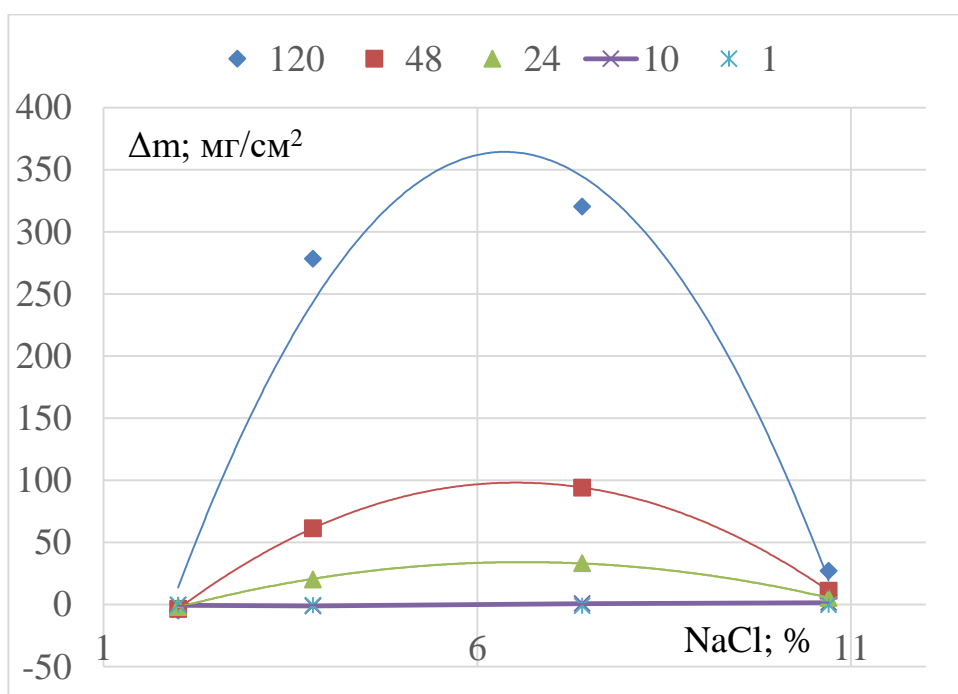


Рисунок 14 – Зависимость потери массы образцов на единицу площади поверхности в растворе хлорида натрия от концентрации раствора



Рисунок 15 – Образца магния после выдержки в растворе хлорида натрия в течение 48 часов

Потеря массы образцов в растворе сульфата, гидрокарбоната и карбоната натрия была значительно ниже. В растворе карбоната натрия скорость коррозии увеличивается с повышением концентрации соли в растворе и увеличении времени выдержке (рисунок 16). Заметно повышается потеря массы образцов при концентрации карбоната натрия выше 8%. При содержании концентрации карбоната натрия 10,7% и выдержке 48 часов потеря массы составляет 4,3 мг/см<sup>2</sup>. При концентрации 2% в течении всех 48 часов испытаний наблюдалось увеличение веса образцов. При этом продукты коррозии заметно не растворялись в воде и не выпадали в шламовый осадок (рисунок 17).

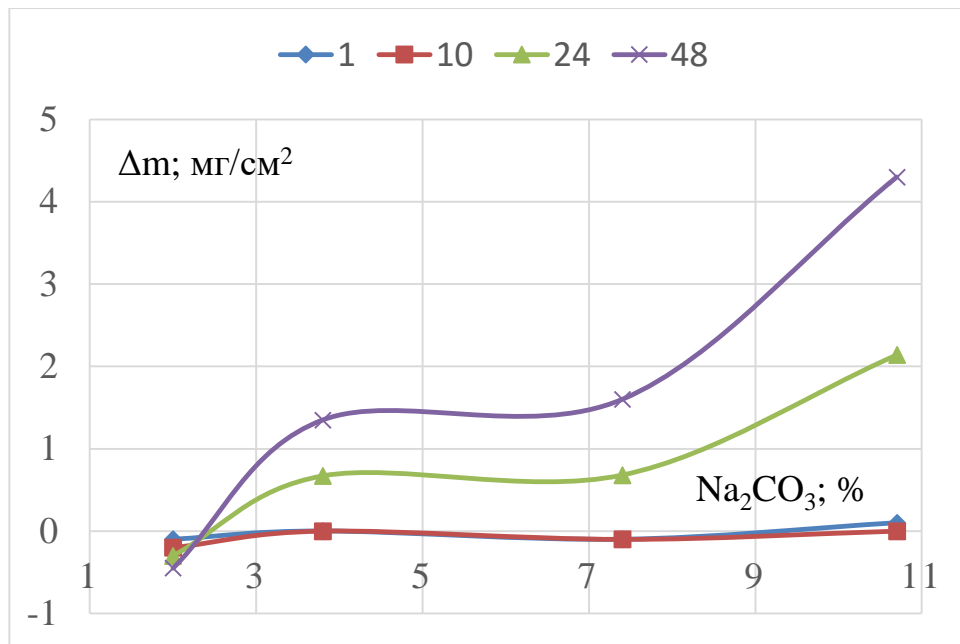
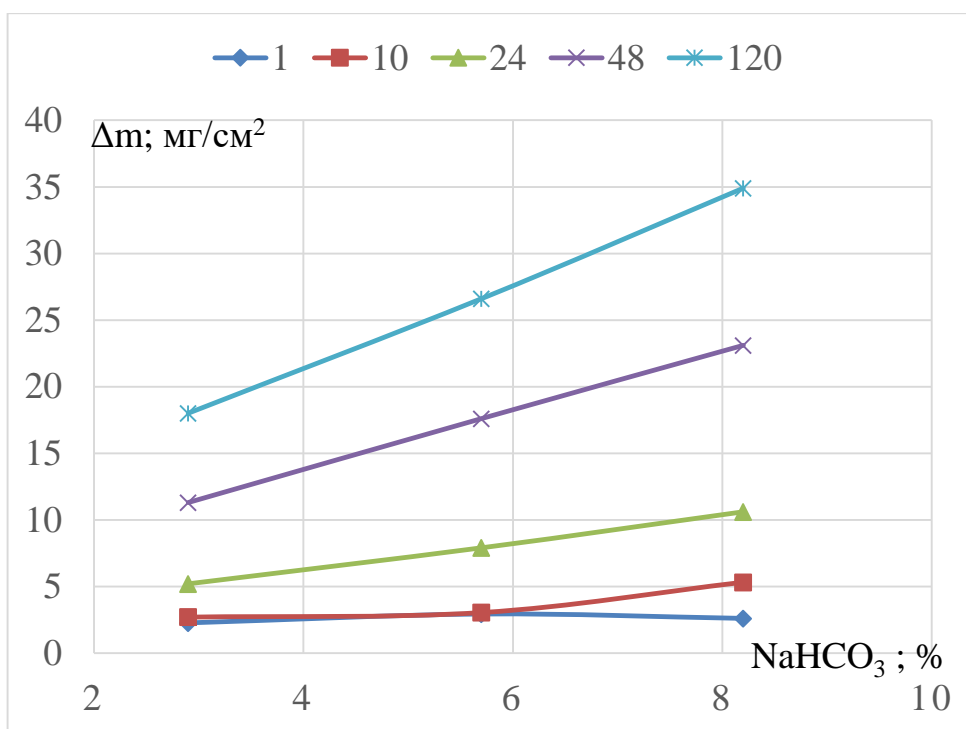


Рисунок 16 – Зависимость потери массы образцов на единицу площади поверхности в растворе карбоната натрия от концентрации раствора



Рисунок 17 – Образца магния после выдержки в растворе карбоната натрия в течение 48 часов

В растворе гидрокарбоната натрия потеря массы образцов была выше, чем в растворе карбоната натрия (рисунок 18). Потеря массы на единицу площади поверхности увеличивалась при увеличении концентрации и длительности выдержки образцов в водном растворе гидрокарбоната натрия. Так при концентрации гидрокарбоната 2,9% и времени выдержки 48 часов потеря массы составляет 11,3 мг/см<sup>2</sup>, а при 120 часовой выдержке 18 мг/см<sup>2</sup>. При увеличении содержания гидрокарбоната натрия в растворе до 8,2% потеря массы составила при указанном времени 23,1 мг/см<sup>2</sup> и 34,9 мг/см<sup>2</sup>. При выдержке образцов больше 48 часов скорость коррозии заметно уменьшается. На поверхности образцов формируется темный слой (рисунок 19).



a)

Рисунок 18 – Зависимость потери массы образцов на единицу площади поверхности в растворе гидрокарбоната натрия от концентрации раствора



Рисунок 19 – Образца магния после выдержки в растворе гидрокарбоната натрия в течение 48 часов

В растворе сульфата натрия потеря массы образцов определялась концентрацией и временем выдержки. При концентрации сульфата натрия 2 и 3,8% наблюдалось увеличение веса образцов, что вероятно связано с плохой отделяемостью продуктов коррозии магния и их незначительной растворимостью (рисунок 20). В интервале этих концентраций с увеличением времени выдержки наблюдалось увеличение веса образцов. При концентрации соли 7,4 и 10,7% потеря массы была незначительна в пределах  $1,2 \text{ мг/см}^2$ . С увеличением времени значения потери массы при этих концентрациях раствора изменялись незначительно.

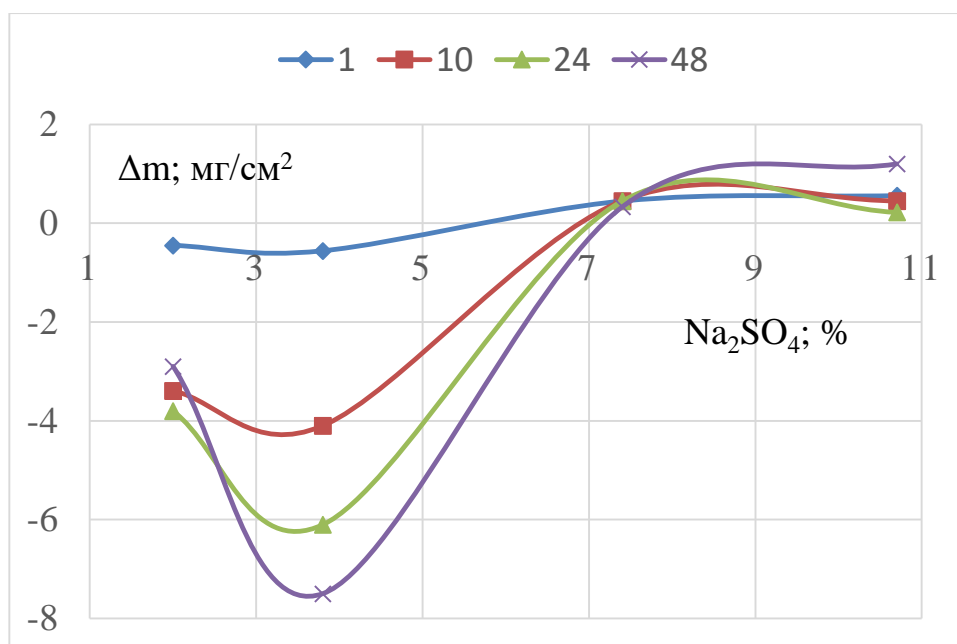


Рисунок 20 – Зависимость потери массы образцов на единицу площади поверхности в растворе сульфата натрия от концентрации раствора

Увеличение температуры раствор хлорида натрия, что возможно при выщелачивании, привело к значительному увеличению потери массы образцов (рисунок 21). При выдержке в течение 24 часов в растворе с содержанием хлорида натрия 8гр/100мл потеря массы при повышении температуры раствора с 25 до 90°С увеличилась в 5 раз. Изменения потери массы образцов магния при увеличении температуры раствора карбоната натрия были незначительны, а в растворе гидрокарбоната натрия при повышении температуры раствора потеря массы незначительно снижается.

Проведенные исследования показали, что максимальная коррозионная стойкость пористого магния при выщелачивании будет наблюдаться при изготовлении гранул из карбоната натрия, а минимальная из хлорида натрия.

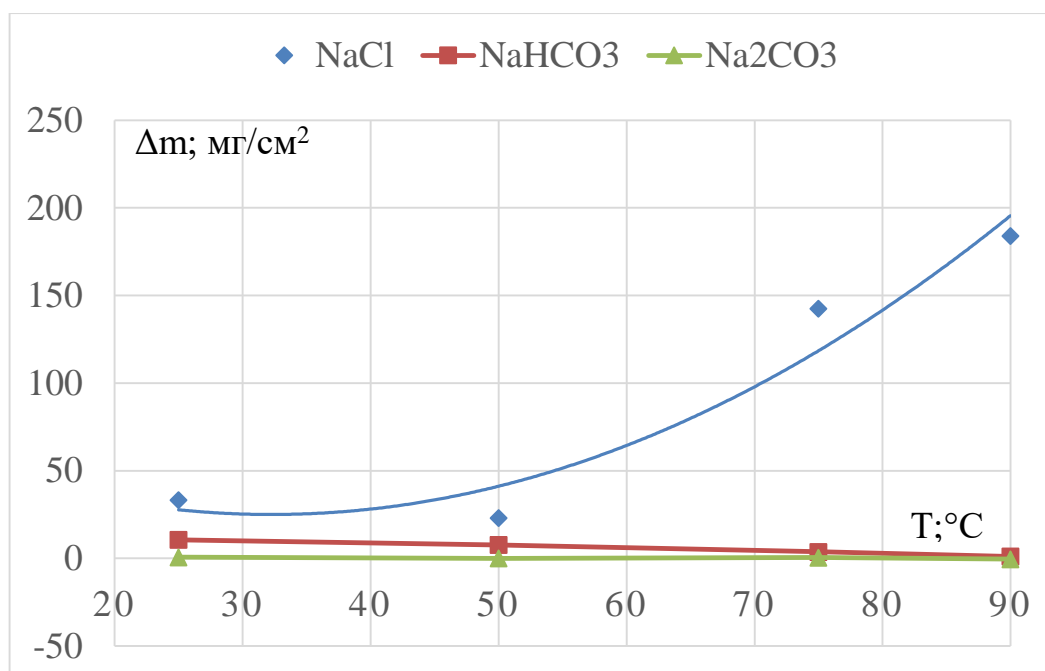
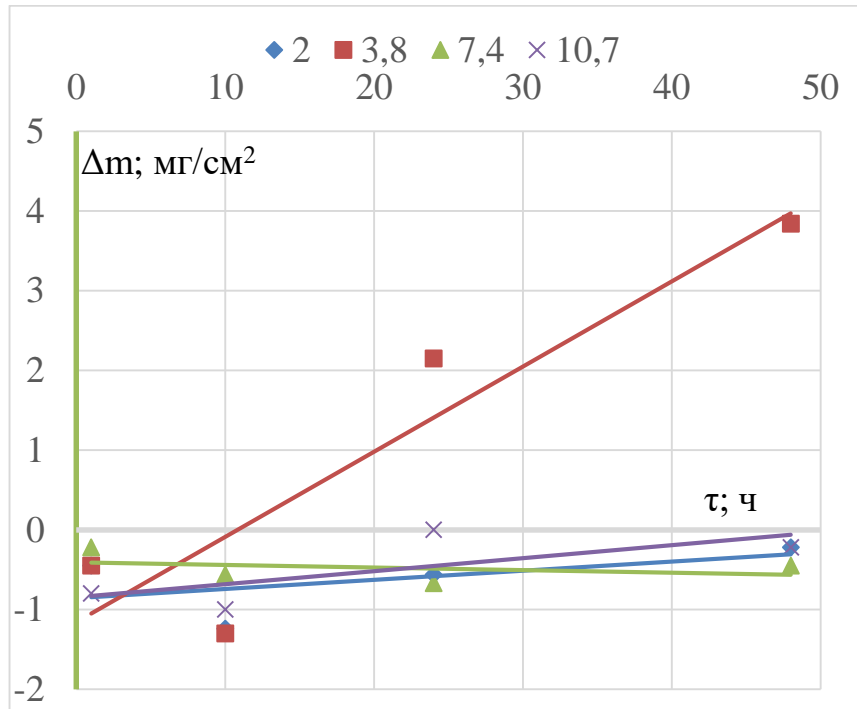


Рисунок 21 – Зависимость потери массы образцов на единицу площади поверхности от температуры раствора при 24 часовой выдержке и концентрации хлорида, карбоната натрия в растворе 7,4%; гидрокарбоната натрия – 8,2%

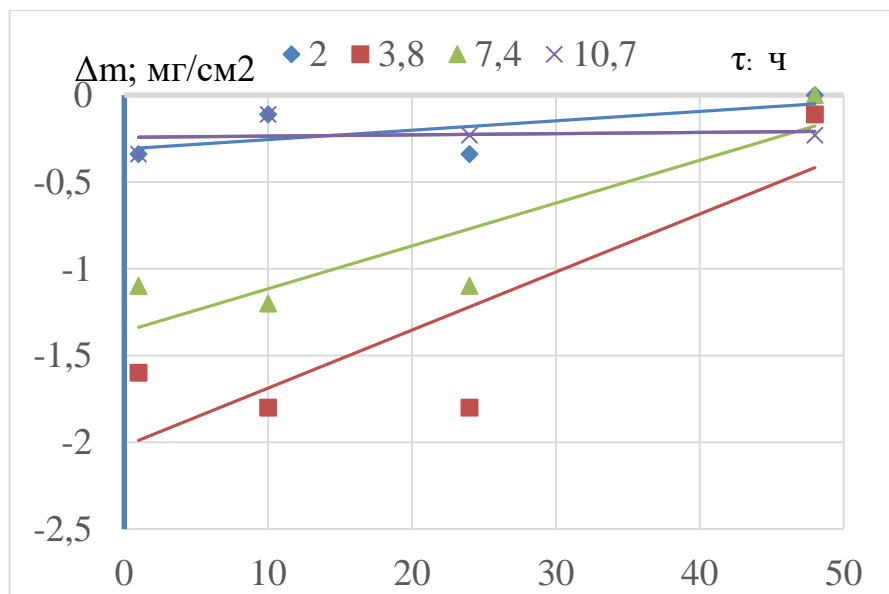
Эти результаты хорошо согласуются с данными показывающими, что скорость коррозии магниевых сплавов существенно снижается при увеличении pH среды [53, 1]. Значения pH растворов хлорида натрия составляет около 7, гидрокарбоната натрия - 9, а карбоната натрия – 11-12. Скорость коррозии магния в растворах с pH 12 близка к нулю [70].

Потеря массы образцов из самого распространенного литейного магниевое сплава МЛ5 была значительно ниже (рисунок 22). Потери массы образцов из сплава МЛ5 были значительно ниже, чем образцов из магния. Максимальные значения при этом составляли около 4 мг/см<sup>2</sup> при 48ч выдержке в 3,8% растворе. Для образцов из магния эти значения при той же концентрации были больше 50 мг/см<sup>2</sup>. Для растворов карбоната натрия увеличение массы образцов было не более 2 мг/см<sup>2</sup> и это наблюдалось в первые часы выдержки, что, вероятно, связано с адсорбцией влаги в порах образца.





а)



б)

Рисунок 22 – Зависимость потери массы образцов на единицу площади поверхности от времени выдержки в растворе:  
а) хлорида натрия; б) карбоната натрия

Проведенные исследования по коррозионной стойкости магния в растворах хлорида калия, хлорида кальция и карбоната калия показали,

наиболее значительно теряют массу образцы магния в хлористых растворах. В растворе хлорида калия максимальная потеря массы фиксировалась при концентрации 3,8%, а в растворах с концентрацией 7,4 и 10,7% потери массы были практически аналогичны (рисунок 23). Скорость коррозии магния в растворе хлорида калия ниже, чем в растворе хлорида натрия. Еще ниже значения потерь массы в растворе хлорида кальция (рисунок 24). Максимальные значения потери массы 25 мг/см<sup>2</sup> наблюдались при 48 часовой выдержке при концентрации раствора 10,7%, что в 2 раза меньше максимальных значений в растворе хлорида калия.

В растворе карбоната кальция потери массы образцов магния были значительно меньше, чем в растворах хлоридов и незначительно меньше, чем в растворе карбоната натрия (рисунок 25).

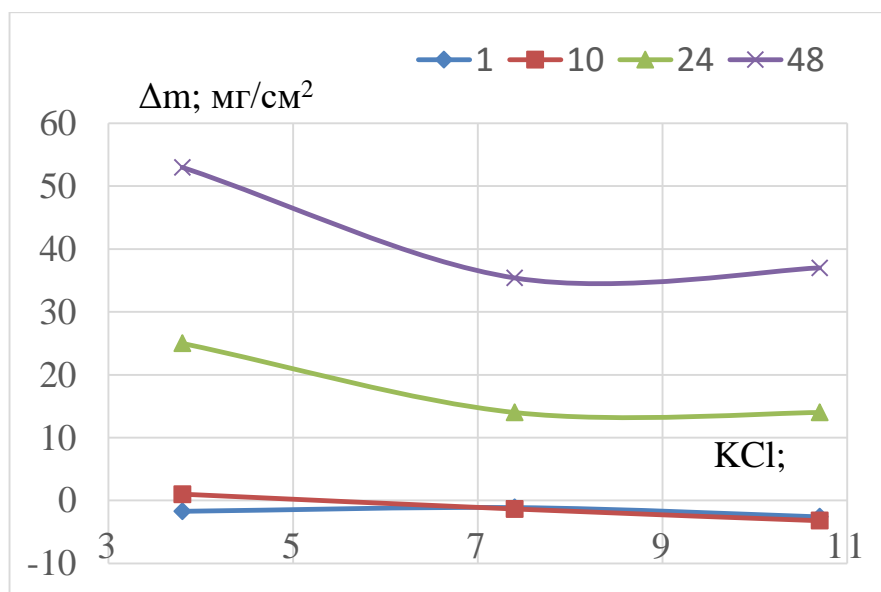
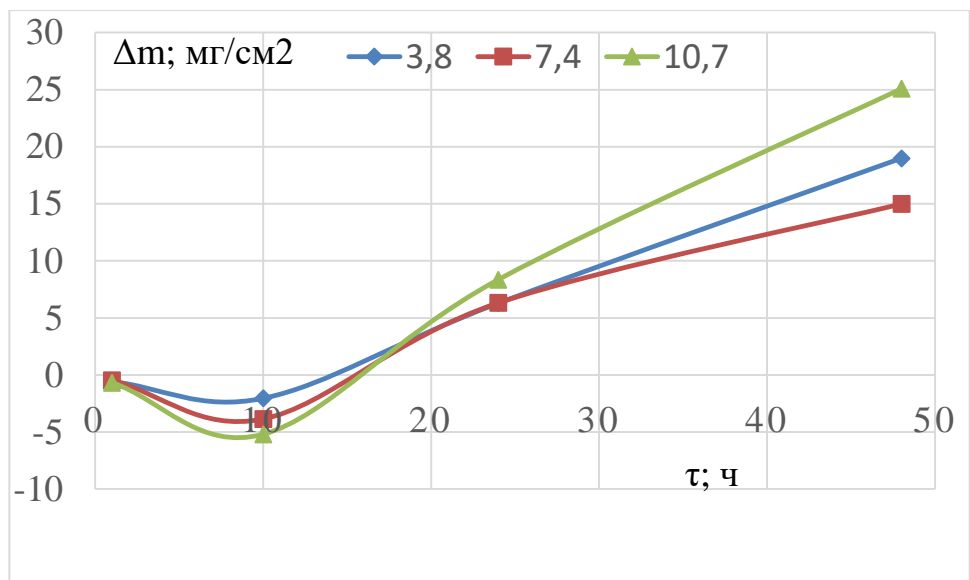
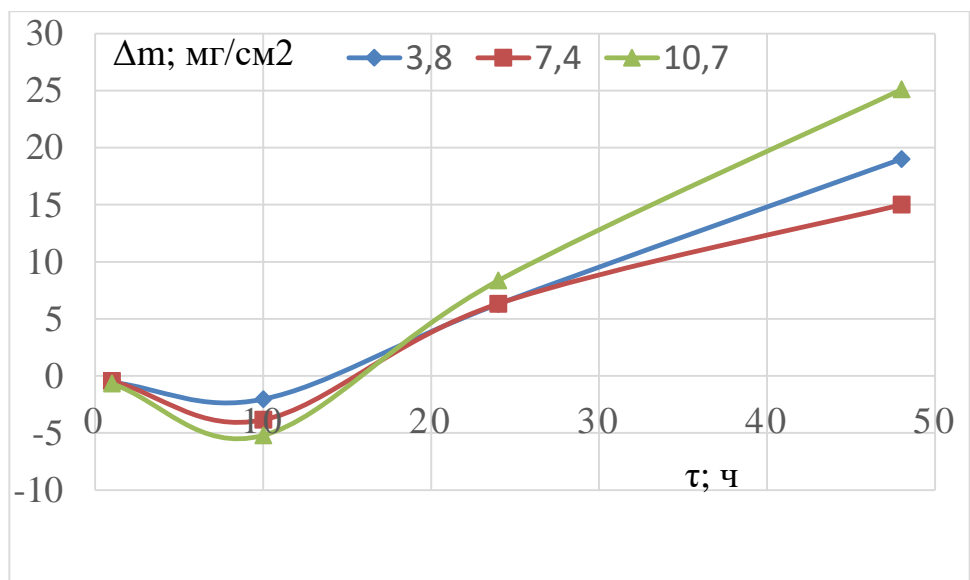


Рисунок 23 – Зависимость потери массы образцов на единицу площади поверхности в растворе хлорида калия от концентрации раствора



а)



б)

Рисунок 24 – Зависимость потери массы образцов на единицу площади поверхности в растворе хлорида кальция от:  
 а) концентрации раствора; б) времени выдержки

Несмотря на более высокую коррозионную стойкость магния в растворах солей калия и кальция предпочтение следует оставить за солями натрия в связи с их более широким применением и более низкой стоимостью.

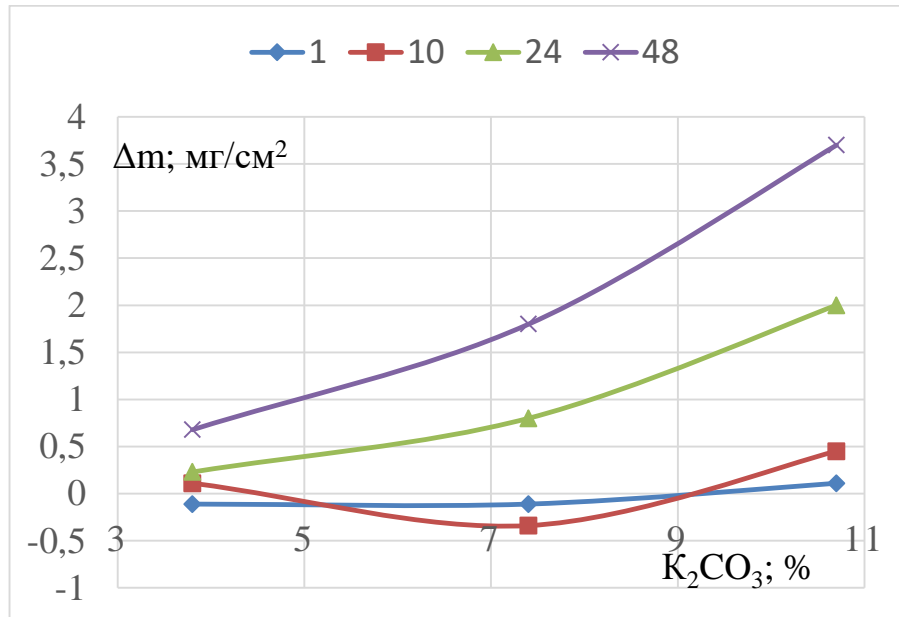


Рисунок 25 – Зависимость потери массы образцов на единицу площади поверхности в растворе карбоната калия от концентрации раствора

Изготовление пробных пористых магниевых отливок с применением гранул из указанных солей, полученных прессованием с последующим обкатыванием в грануляторе показало, что соли карбоната натрия и сульфата натрия менее технологичны, прессования при этом очень затруднено. Получаемые гранулы имеют сложную, неоднородную форму (рисунок 25). Изготовление гранул с использованием хлорида натрия и карбоната натрия не вызывает технологических затруднений. Гранулы имели близкую к сферической форму поверхности (рисунок 26).

Гранулы из гидрокарбоната натрия перед заливкой предварительно прокаливались выше температуры разложения. Гидрокарбонат натрия разлагается при температуре 200-300°C по реакции:



При заливке магниевым расплавом гранулы, соответственно будут разлагаться, а газообразные продукты реакции вызывать пироэффект, что и подтвердилось при опытной заливке.



а)

б)



в)

Рисунок 26 – Гранулы из: а) карбоната натрия; б) хлорида натрия; в) гидрокарбоната натрия

Предварительная прокалка при температурах выше  $300^{\circ}\text{C}$  обеспечивает разложение гидрокарбоната натрия и позволяет его использовать для изготовления гранул.

При выщелачивании отливок с гранулами из хлорида натрия заметно корродирует поверхность магниевой пористой отливки. При выдержке в воде для удаления остатков соли в течении суток отливка, полученная с применением гранул из хлорида натрия, была разрушена коррозией по всему сечению (рисунок 27). На образцах, полученных из гранул на основе карбоната и гидрокарбоната натрия поверхность пористой отливки заметно не с корродировала (рисунок 27).

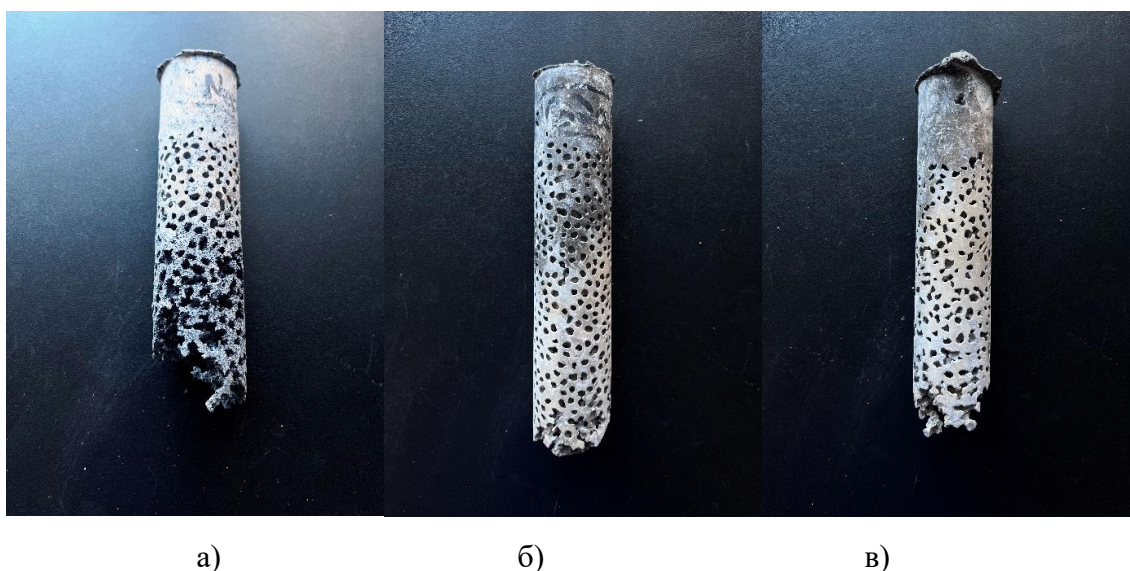


Рисунок 27 – Образцы пористого магния, полученные с гранулами: а)  $\text{NaCl}$ ; б)  $\text{NaHCO}_3$ ; в)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и выдержанные для выщелачивания 24 часа

Учитывая полученные результаты по исследованию коррозионной стойкости магния в растворах солей натрия и результаты опытного изготовления гранул и пористых отливок с применением этих гранул оптимальным технологическим решением будет изготовление гранул из гидрокарбоната натрия, прокалка этих гранул при температурах выше температуры разложения соли. После прокалки в результате разложения

гидрокарбоната натрия основой гранул будет карбонат натрия, что обеспечивает минимальную коррозию пористого магния в растворе при выщелачивании. При получении пористого магния из сплава МЛ5 можно использовать в качестве соли и хлорид натрия, так как скорость коррозии этого сплава в растворе хлорида 10 раз меньше, чем магния.



Рисунок 28 – Образцы пористого магния: а) после выщелачивания; б) после обработки в растворе уксусной кислоты

Для удаления продуктов коррозионного взаимодействия магния с растворами солей было предложено обрабатывать пористые отливки в растворе уксусной кислоты [36]. Обработка в растворе уксусной кислоты, как показали исследования, эффективно удаляет продукты коррозии на поверхности пористого магния (рисунок 28). Однако выдержка образцов магния в уксусной кислоте приводит к значительным коррозионным потерям магния. При 25 минутной выдержке образцов в 10-40% растворе уксусной кислоты с содержанием хлорида натрия 10,7% потеря массы образцов на единицу площади поверхности составляла 300-400 мг/см<sup>2</sup>, а в растворе с

карбонатом натрия 30-200 мг/см<sup>2</sup>. Потеря массы образцов в растворах уксусной кислоты без солей составляла 100-300 мг/см<sup>2</sup>. Поэтому обработка в растворе уксусной кислоты должна быть минимальна по времени (1-2 мин) после выщелачивания гранул с последующей промывкой в воде.

### **Выводы по главе 3:**

- при изготовлении пористых магниевых отливок инфильтрацией жидкого раствора через водорастворимые гранулы, для изготовления гранул, исходя из стоимости и распространенности, целесообразно использовать натриевые соли;
- исходя из изменения сводной энергии Гиббса установлено, что при заливке возможно химическое взаимодействие магния с хлоридом и сульфатом натрия, реакция между магнием и карбонатом натрия при заливке в температурном интервале 680-1000°С не протекает. Проведенные экспериментальные исследования показали, что заметного взаимодействия при заливке расплавленного магния и указанных натриевых солей не наблюдается;
- при выщелачивании в воде гранул из солей хлорида, карбоната и гидрокарбоната натрия после заливки и затвердевания пористых отливок наблюдается коррозия магния. Исследования показали, что наибольшая потеря массы образцов на единицу площади поверхности наблюдается при использовании гранул хлорида натрия, а наименьшая – карбоната натрия;
- учитывая сложности изготовления гранул из карбоната натрия предложено использовать гидрокарбонат натрия с последующей прокалкой выше температуры разложения. В процессе прокалки гранул гидрокарбонат раслагается с образованием карбоната натрия, который



при выщелачивании обеспечивает минимальную коррозию пористого магния в водных растворах из рассмотренных натриевых солей;

- при получении пористых отливок из наиболее распространенных сплавов системы Mg-Al-Zn потеря массы образцов значительно ниже, чем из магния, поэтому в качестве солей для изготовления гранул можно успешно применять хлористый натрий;

- для удаления продуктов коррозии после выщелачивания пористых магниевых отливок эффективно их обрабатывать в 10-40% растворе уксусной кислоты. Учитывая значительное разложение магния в растворе время обработки должно составлять несколько минут (1-2 мин). При этом остатки хлорида натрия ускоряют процесс разложения магния, а карбоната натрия замедляют.

#### **4 Исследование влияния вибрации и предварительного вакуумирования формы на процессы инфильтрации жидкого расплава при формировании пористого магния**

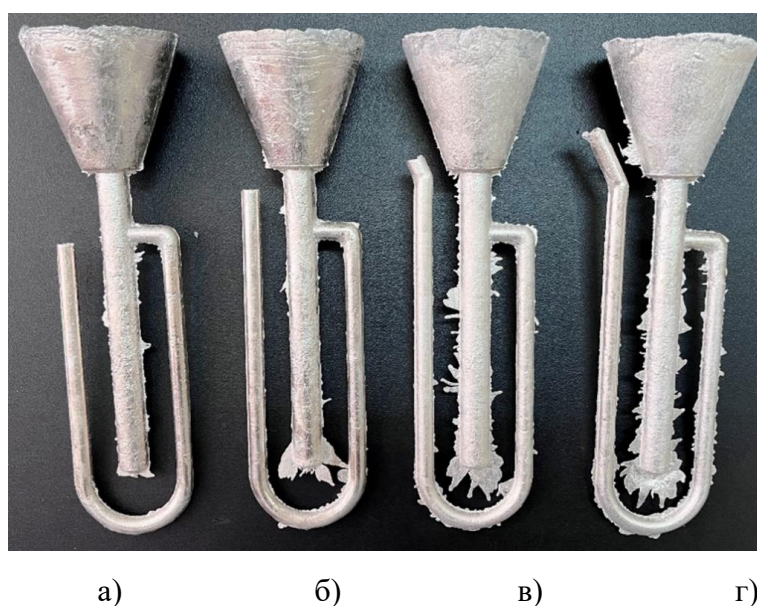
Низкие литейные свойств магния и магниевых сплавов и особые гидравлические и тепловые условия литья изделий из пористого магния приводят к тому, что пористость получаемого пористого магния, как показали экспериментальные исследования, при гравитационной заливке составляет не меньше 4-5мм [23]. Для получения пористого магния с меньшим размером пор необходимо применять внешнее дополнительное физическое воздействие на расплавленный металл в процессе заливки с целью повышения его жидкотекучести и заполняемости формы с гранулами. В качестве такого воздействия при литье успешно применяют вибрационную обработку расплавленного металла и вакуумирование формы, обеспечивающее заполнение инфильтрацию под действием перепада давлений в форме с атмосферой.

##### **4.1 Влияние вибрационной обработки расплава при заливке на процессы формирования пористого магния**

Вибрационная обработка расплава позволяет повысить технологические и механические свойства литейных сплавов. Поэтому обработка в процессе инфильтрации жидкого расплава должна решить две главные проблемы при формировании пористого магния гравитационной заливкой: во-первых увеличить глубину проникновения расплава в гранульную засыпку, что позволяет увеличивать толщину проектируемых изделий из пористого материала; во-вторых - получить изделия с меньшим размером пор, а значит увеличить номенклатуру получаемых изделий из пористого магния.

Проведенные исследования подтвердили положительное влияние вибрационной обработки на жидкотекучесть расплавленного металла. Жидкотекучесть магниевого расплава по U-пробе при температуре 680°C увеличивается на 5-13% в зависимости от частоты вибрации (таблица 7) (рисунок 29). Заметного повышения жидкотекучести при частоте вибрации до 15 Гц не наблюдалось. При вибрационной обработке сплавов системы Mg-Al-Zn (МЛ15) и сплавов системы Mg-Zn-Zr (МЛ12) величина жидкотекучести была значительно ниже и положительного влияния вибрации на жидкотекучесть не фиксировалось, что вероятно связано с влиянием широкого интервала кристаллизации сплавов на их жидкотекучесть (рисунок 29).

Вибрационная обработка магниевого расплава способствовала повышению объема усадочной раковины и уменьшению пористости отлитых образцов. На образцах, полученных без вибрации в верхней части отливок, наблюдалось скопление пор и микрорыхлоты (рисунок 30), что не было зафиксировано в образцах, подвергнутых вибрационной обработке (рисунок 4.2). Кроме того, на переходе с заливочной воронки к стояку в U-пробе образовывалась трещина (рисунок 31), а при вибрационной обработке расплава в процессе заливки и кристаллизации трещины не наблюдались.





д)

е)

ж)



з)

и)

Рисунок 29 – Пробы на жидкотекучесть магниевых сплавов при температуре заливки 680°С, где: а) Мг90 без вибрационной обработки; б) Мг90 с обработкой при частоте вибрации: 25Гц; в) Мг90 - 35Гц; г) Мг90 - 45Гц; д) МЛ5 без вибрации; е) МЛ5-35Гц; ж) МЛ5 – 45Гц; з) МЛ12 без вибрации; и) МЛ12- 35Гц

Испытания механических свойств показали, что при вибрационной обработке магниевого расплава в процессе заливки и кристаллизации повышается твердость отливок, предел прочности при растяжении (таблица 7).

Таблица 7 – Влияние вибрации на жидкотекучесть и механические свойства магния Mg90

Частота вибрации, Гц	Жидкотекучесть, мм	Твердость, НВ2,5/31,35/15	$\sigma_b$ , МПа
Без вибрации	361	31,1	112
25	380	31,5	123
35	392	32,4	117
45	408	34,5	117

Вибрационной обработка способствовала измельчению структуры магниевых отливок. Структура образцов, полученных без вибрации, была представлена столбчатыми кристаллами, расположенными перпендикулярно поверхности теплоотвода и достигающими до середины отливки (рисунок 32). При вибрационной обработке зона столбчатых кристаллов значительно уменьшилась. В середине образца наблюдалась зона мелких равноосных кристаллов.

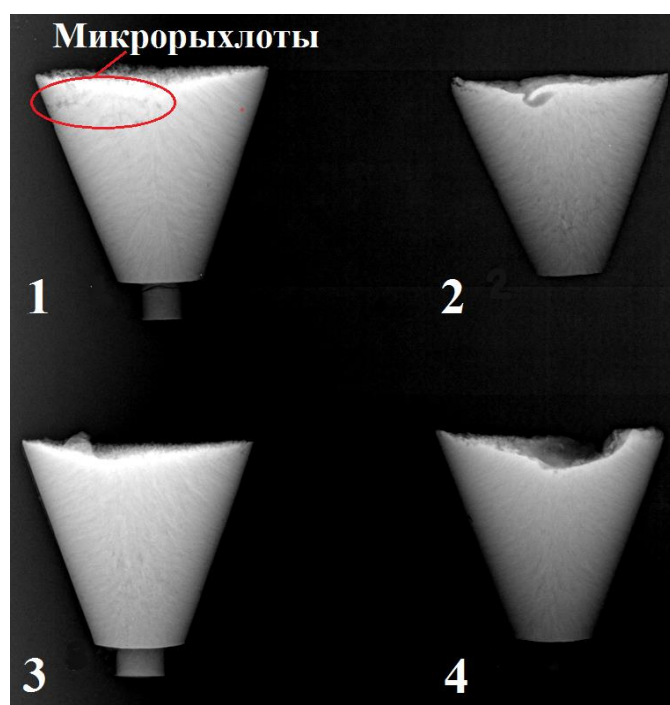
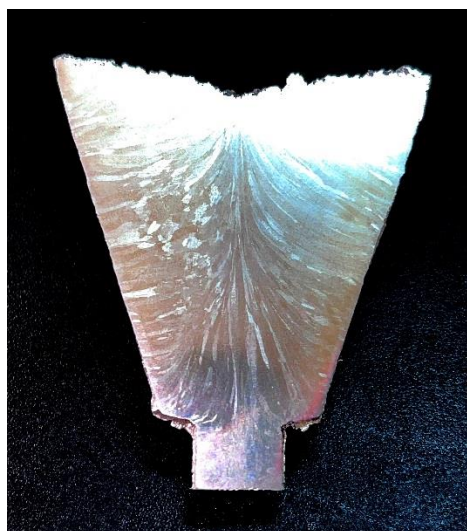


Рисунок 30 – Результаты радиографического контроля магниевых образцов при температуре заливки 680°C без вибрационной обработки (1); с обработкой при частоте вибрации: 25Гц (2); 35Гц (3); 45Гц (4)



Рисунок 31 – Трещина в U-пробе



а)



б)

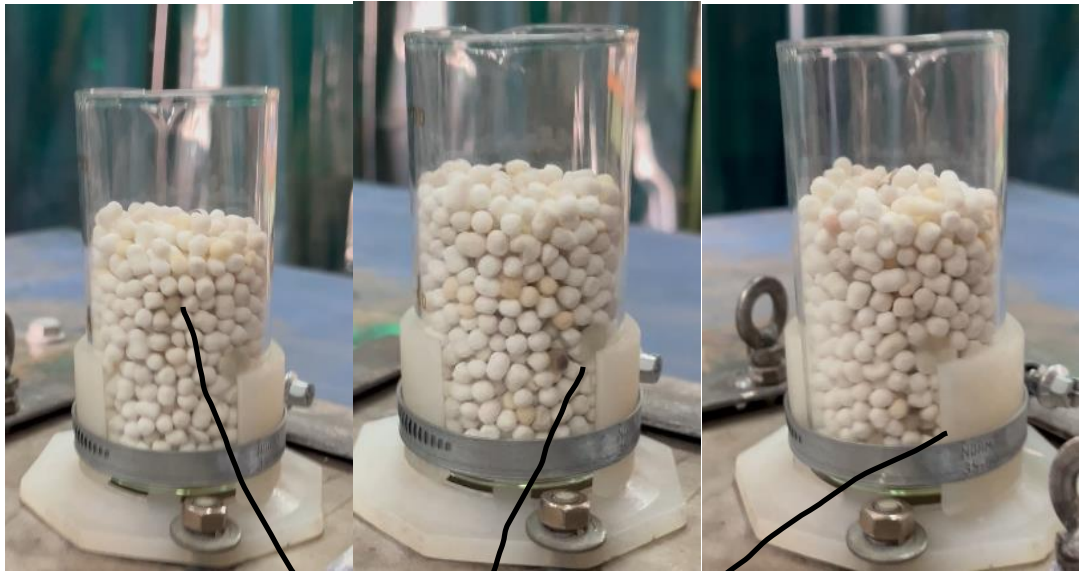
Рисунок 32 – Структура заливочной воронки U-пробы:  
а) без вибрационной обработки; б) с вибрационной

Исследования влияния вибрации на глубину пропитки показали, что при вибрационной обработке гранульной засыпки в процессе заливки формируются пористые изделия с наличием закрытых пор, из которых в процессе выщелачивания не удается удалить остатки солей. Кроме того, часть гранул всплывает на поверхность формы, что не наблюдалось при заливке формы без вибрации (рисунок 33).



Рисунок 33 – Образцы пористого магния, полученные с вибрационной обработкой

Моделирование поведения гранул при вибрации формы за счет использования меченых гранул (рисунок 34) показало, что они совершают колебательные движения и активно перемещаются по вертикали, а верхние гранулы какое-то время находятся во взвешенном состоянии. Моделирующие заливки жидкого парафина в стеклянную форму, заполненную гранулами, подтвердили, что в процессе вибрации гранулы активно перемещаются в форме, а верхний слой гранул в жидкости находится во взвешенном



*положение меченой гранулы при вибрации формы*

Рисунок 34 – Моделирование поведения гранул в форме при вибрационной обработке. Время с начала включения вибростола:  
а) 5с; б) 10с; в) 15с

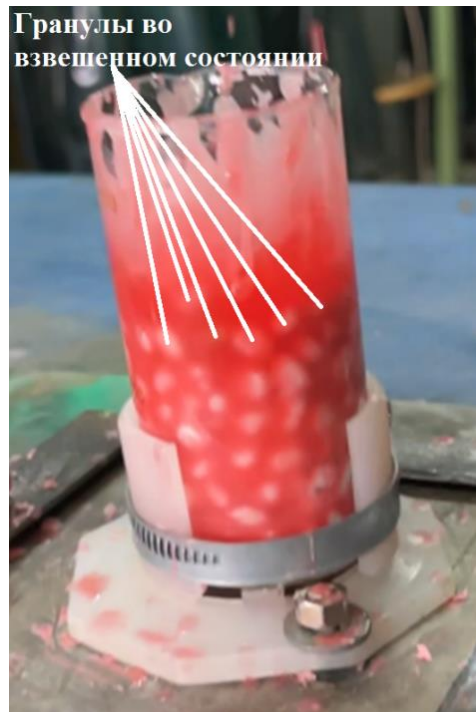


Рисунок 35 – Моделирование заливки формы с гранулами при вибрационной обработке



состоянии, что и является причиной отсутствия контакта между гранулами и приводит к образованию закрытых пор, заполненных остатками соли (рисунок 35).

Для получения сплошной открытой пористой структуры при дальнейших исследованиях было предложено фиксировать гранулы, предотвращая их перемещение относительно формы и между собой, применяя для этого металлическую сетку из аустенитной стали с размером ячейки 2 – 2,5 мм и толщиной проволоки 0,5 мм (рисунок 36). При фиксировании гранулы находились в неподвижном состоянии относительно формы и относительно соседних гранул при вибрации, что подтвердили модельные заливки с мечеными гранулами (рисунок 36). При вибрационной заливке сверху изменяется характер заполнения формы. Поток жидкой фазы более равномерно перемещается через засыпку.

Наличие фиксирующей сетки позволило формировать структуру магниевых отливок с полностью открытой пористостью, без остатков соли в теле отливки, а также предотвратить всплывание гранул (рисунок 37).

Глубина пропитки, определялась как тепловыми условиями литья: температура формы с гранулами, температура магниевого расплава, так и размером гранул, и частотой вибрации (рисунок 35). Без вибрации при размере гранул меньше 4 мм получить пористую структуру практически не удавалось. Причина этого низкие литейные свойства магниевых сплавов, кроме того, узкие каналы между гранулами, которые не смачиваются расплавом препятствуют пропитке вследствие сил поверхностного натяжения и наличие на поверхности оксидной пленки. Глубина пропитки была сравнима с размером гранул.

При вибрационной обработке глубина пропитки значительно увеличилась (рисунок 4.10.а) и при прочих равных условиях заливки зависела от частоты вибрации.



а)

б)

Рисунок 36 – Моделирование заливки формы с гранулами при вибрационной обработке с сеткой. Время с начала заливки: а)3с; б)5с

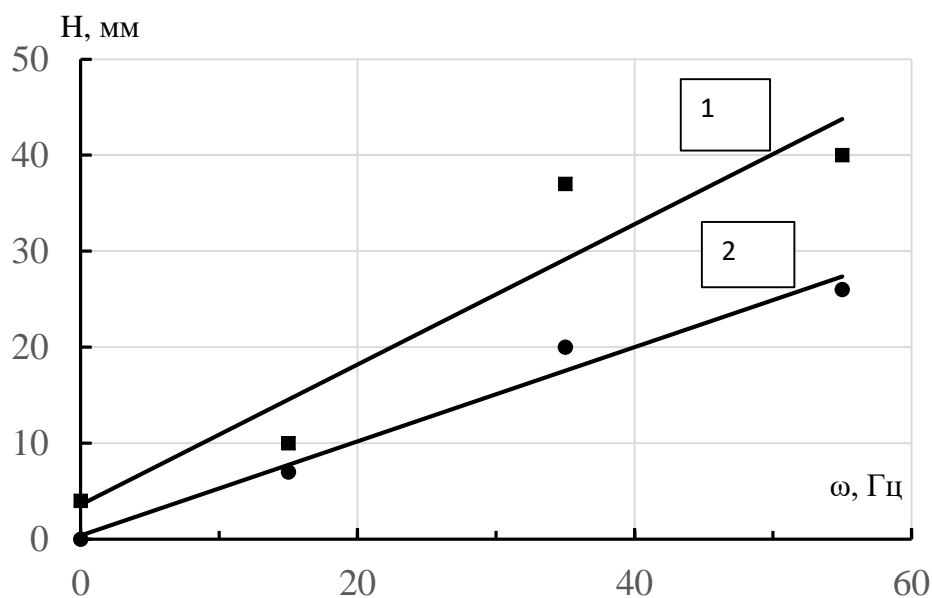


Рисунок 37 – Образцы пористого магния, полученные с вибрационной обработкой и с фиксирующей сеткой

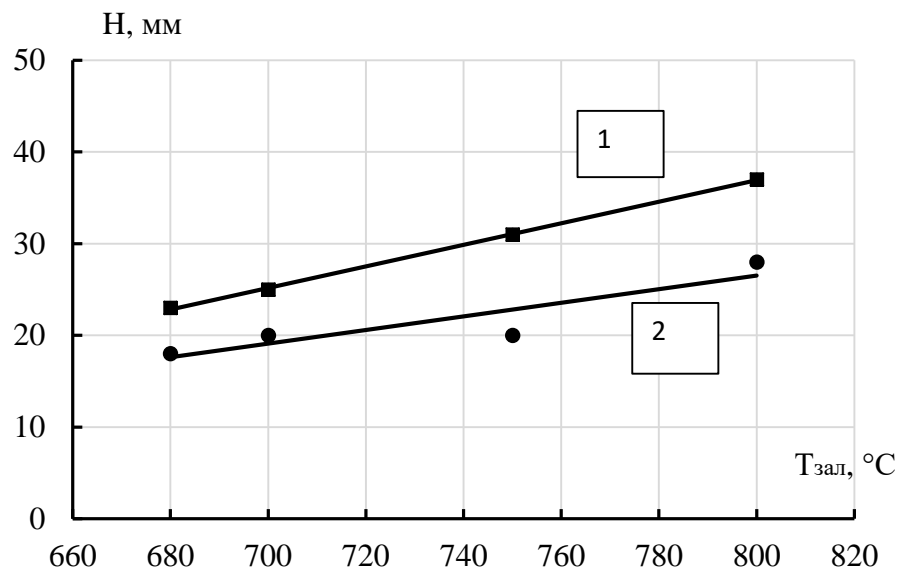
Повышение частоты вибрации в исследуемых диапазонах увеличивало глубину пропитки. Так при частоте вибрации 15 Гц,  $T_f=300^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{зал}}=750^\circ\text{C}$  и размере гранул 3-4 мм глубина пропитки составляла 10 мм, а при 55 Гц 40-42 мм (рисунок 38.а).

Повышение температуры формы и температуры магниевого расплава способствовало увеличению глубины пропитки (рисунок 4.10. б, в). При этом для повышения глубины пропитки и получения магниевых изделий с пористой структурой целесообразно увеличивать именно температуру формы с гранулами. При температуре формы 600-700 $^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{зал}}$  более 750 $^\circ\text{C}$  и частоте вибрации более 35 Гц при размере гранул 3-4 мм удалось заполнить форму расплавом полностью, то есть обеспечить глубину пропитки 60-65 мм.

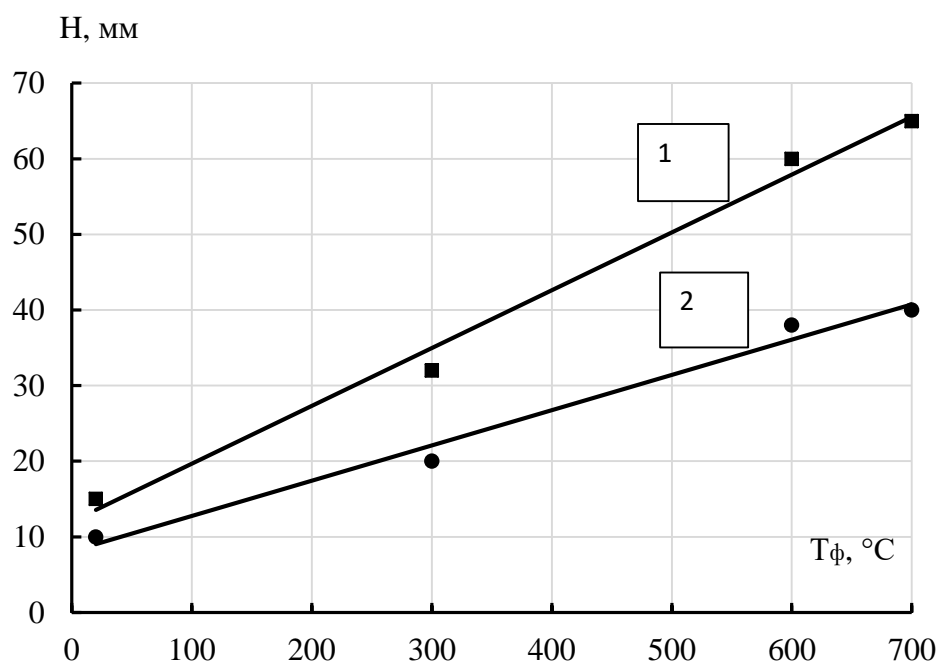
Увеличение размера гранул увеличивает проходное сечение гранульной засыпки, что приводит к увеличению глубины пропитки (рисунок 38.г).



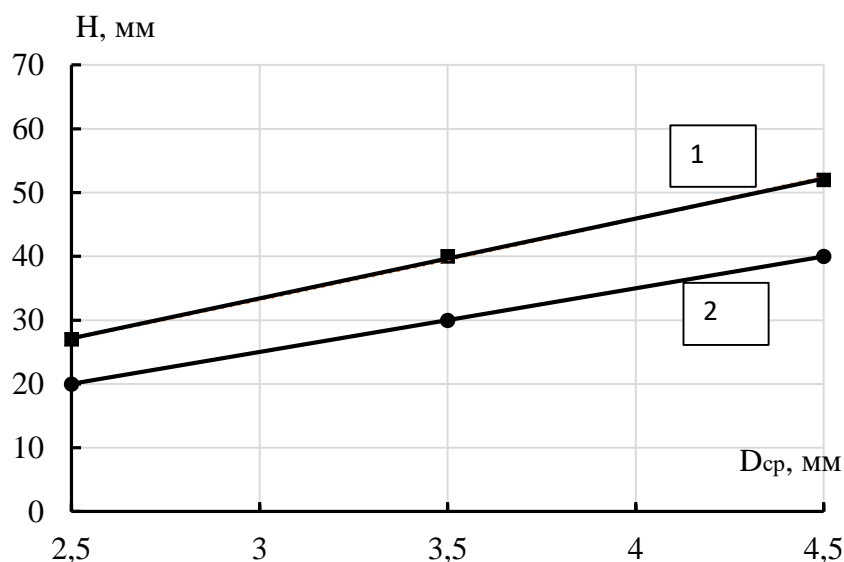
а)



б)



в)



г)

Рисунок 38 – Зависимость глубины пропитки от: а) частоты вибрации при  $T_{зал}=750^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{ф}=300^{\circ}\text{C}$ , где 1- $D_{cp}=3,5\text{мм}$ ; 2-  $D_{cp}=2,5\text{мм}$ ; б) температуры заливки  $T_{зал}$  при  $\omega=35\text{Гц}$ ,  $T_{ф}=300^{\circ}\text{C}$ , где 1- $D_{cp}=3,5\text{мм}$ ; 2-  $D_{cp}=2,5\text{мм}$ ; в) температуры формы  $T_{ф}$  при  $\omega=35\text{Гц}$ ,  $T_{зал}=750^{\circ}\text{C}$ , где 1- $D_{cp}=3,5\text{мм}$ ; 2-  $D_{cp}=2,5\text{мм}$ ; г) среднего диаметра гранул  $D_{cp}$  при  $T_{зал}=750^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{ф}=300^{\circ}\text{C}$ , где 1- $\omega=55\text{Гц}$ ; 2- $\omega=35\text{Гц}$ .

«Как показали проведенные эксперименты, вибрационная обработка при заливке и затвердевании расплава позволяет значительно повысить глубину пропитки и при заливке магниевых сплавов МЛ15 и МЛ12. Увеличение частоты колебания обеспечивает увеличение глубины пропитки (рисунок 39). Кроме того, как показали проведенные эксперименты, вибрационная обработка при формировании магниевых сплавов с пористой структурой позволяет получать изделия с пористостью до 2 мм» [14].

Плотность полученных магниевых образцов с пористой структурой составляла  $0,65-0,75\text{ г/см}^3$ . Более низкие значения плотности пористых образцов наблюдались при использовании гранул с размером 2-3 мм. Пористость образцов, исходя из плотности, составляет 57-63%.

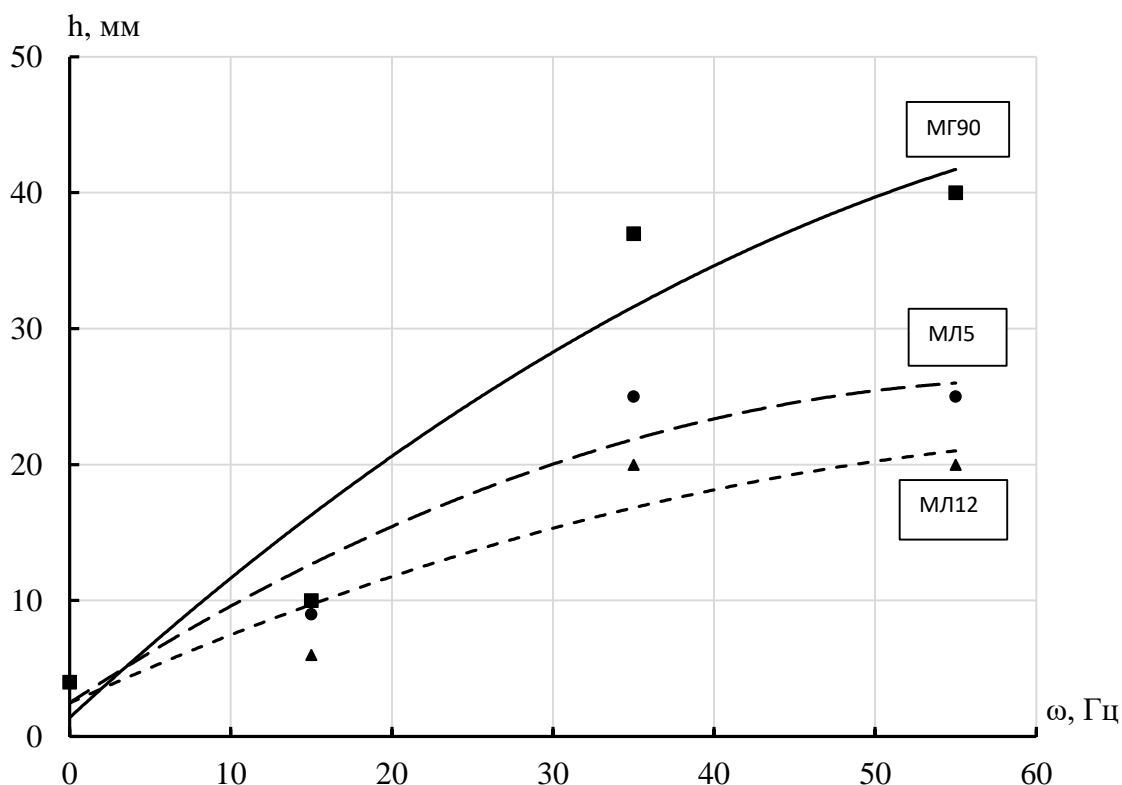


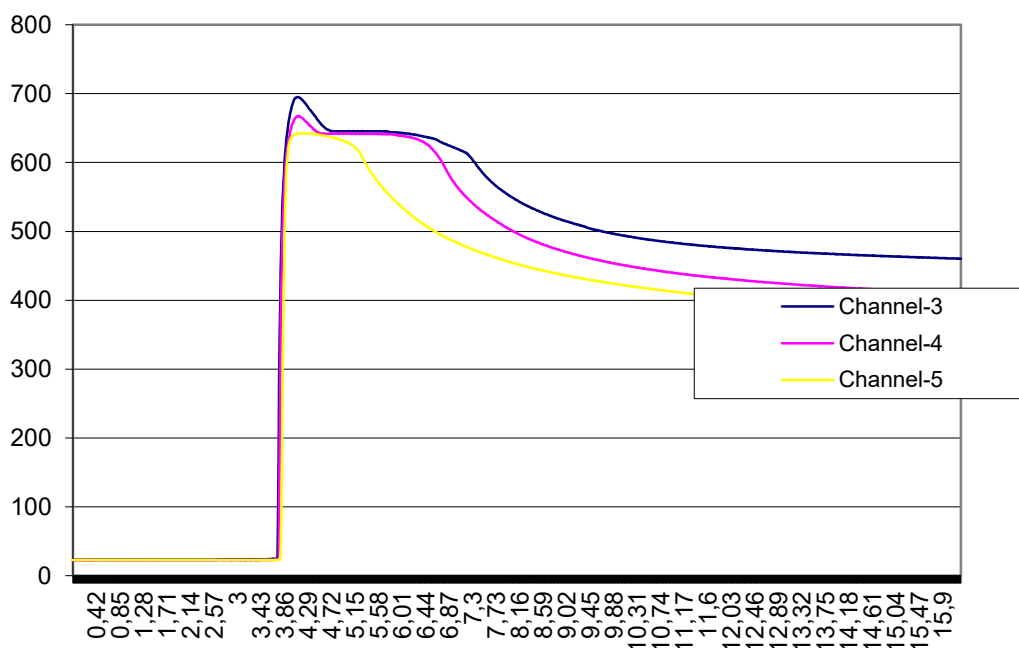
Рисунок 39 – Зависимость глубины пропитки для магниевых сплавов от частоты вибрации при :  $T_{зал}=750^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{ф}=300^{\circ}\text{C}$ , где  $l-D_{ср}=3,5\text{мм}$

#### 4.2 Влияние вакуумирования формы на инфильтрацию жидкого магниевого расплава через гранульную засыпку

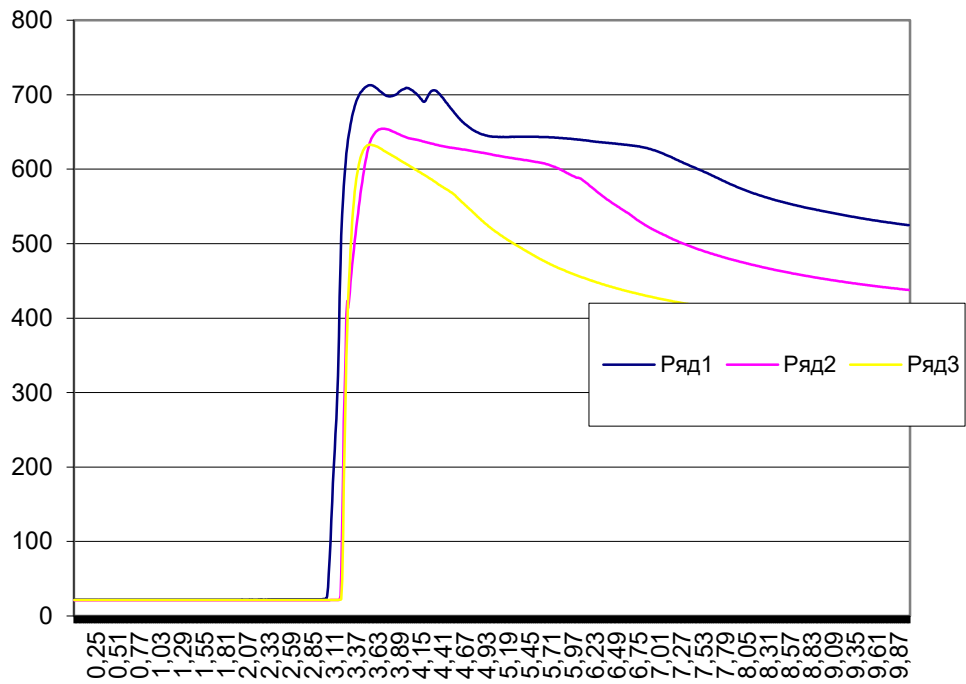
Проведенные опытные заливки показали, что «вакуумирование является эффективным методом повышения глубины пропитки при формировании пористых отливок из магния и магниевых сплавов. По схеме заполнения данный способ относится к литью вакуумным всасыванием и все преимущества этого способа перед гравитационной заливкой при этом реализуются» [46, 47]. Полученные образцы, как показал визуально-измерительный контроль, отличались однородной открытой и взаимосвязанной пористостью в отличие от вибрационной обработки. Размер пор, прежде всего, определялся размером используемых гранул.

«Исследование тепловых условий позволили установить, что вакуумирование значительно снижает время заполнения формы расплавом, увеличивая скорость движения фронта жидкого металла (рисунок 40). Время между срабатыванием первой и второй термопар уменьшалось по сравнению с гравитационной заливкой в 4-40 раз в зависимости от глубины вакуума (рисунок 41.а). Увеличение глубины вакуума способствует уменьшению времени между срабатыванием первой и второй термопарой и увеличению средней скорости движения фронта расплава (рисунок 41.б)» [17].

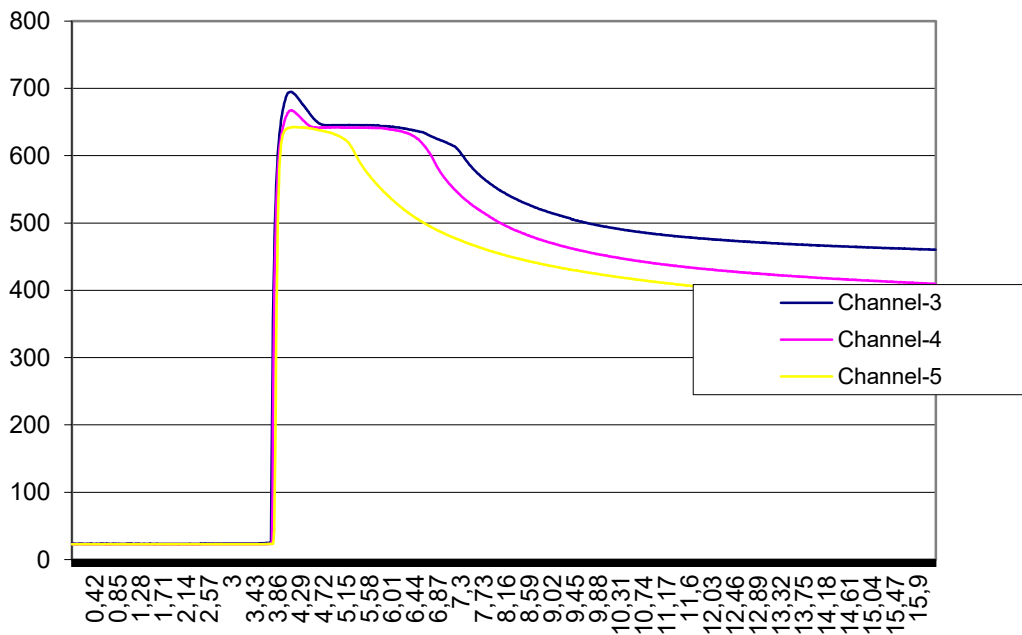
«Гравитационная заливка расплава магния при температуре 750°C обеспечивала глубину пропитки при диаметре гранул 3-4 мм не более 8 мм, а при диаметре гранул 2-3 мм менее 4 мм. Вакуумирование позволяет формировать пористые изделия из магния при тех же тепловых условиях заливки с глубиной пропитки 40-70 мм (рисунок 42.а).



a)



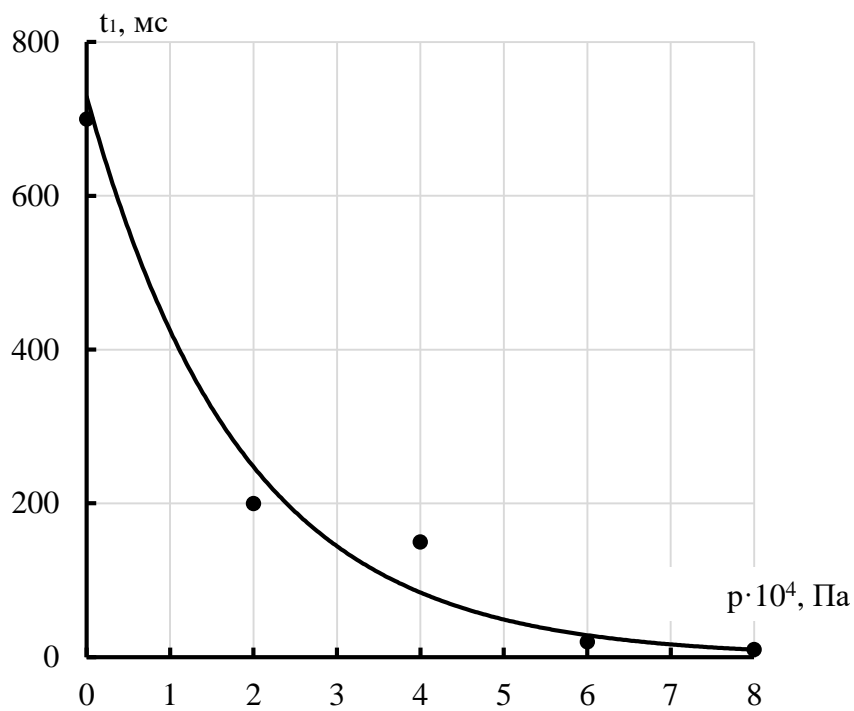
б)



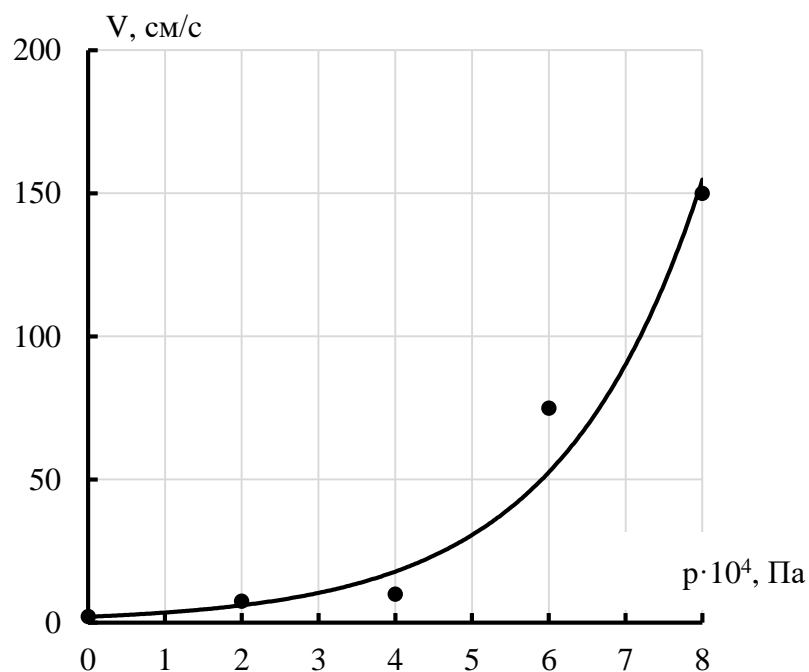
в)

Рисунок 40 – Термический цикл литья пористого магния:  
 а) без вакуумирования; б) глубина вакуума  $2 \cdot 10^4$  Па;  
 в) глубина вакуума  $6 \cdot 10^4$  Па





а)



б)

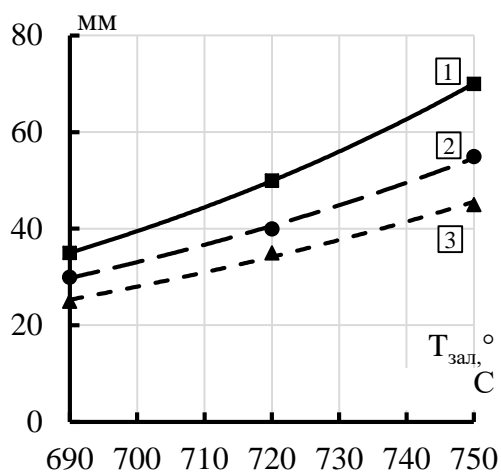
Рисунок 41 – Зависимость времени между срабатыванием первой и второй термопарой (а) и средней скорости движения фронта расплава между первой и второй термопарами (б) при диаметре гранул 5-6 мм

Гравитационная заливка при более низких температурах не обеспечивала фильтрацию магния через гранульную засыпку с диаметром гранул менее 4 мм и не позволяла получать изделия из пористого магния по предложенному способу. Вакуумирование формы, как показали проведенные исследования, обеспечивает формирования пористых магниевых отливки при более низких температурах заливки (рисунок 42.а, рисунок 43) с диаметром гранул 2-3 мм (рисунок 44) и даже 1-2 мм. Уменьшение размера гранул в форме снижает глубину пропитки вследствие уменьшения проходного сечения в гранульной засыпке (рисунок 42.а, б). Глубина пропитки может быть значительно увеличена предварительным подогревом гранул (рисунок 42.б). Подогрев гранул диаметром 3-4 мм до 450°С позволяет повысить глубину пропитки практически в 3 раза при глубине вакуума  $2 \cdot 10^4$  Па и температуре заливки 670°С» [17].

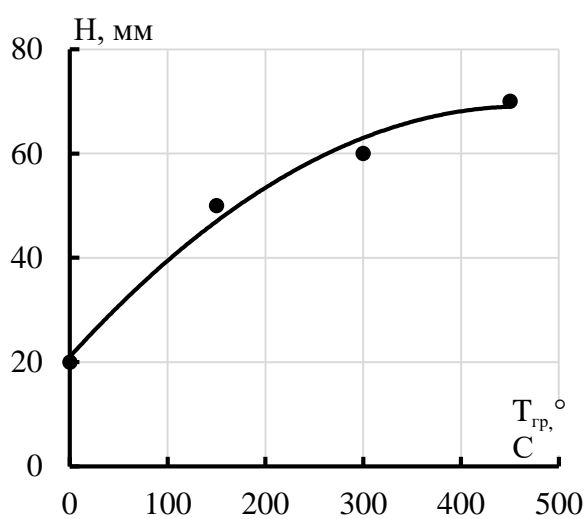
На глубину пропитки, кроме тепловых условий литья, оказывает влияние глубина вакуума. Снижение давления в ресивере и увеличение глубины вакуума позволяет увеличить глубину пропитки гранульной засыпки вследствие увеличения скорости движения расплавленного металла в пространстве между гранулами (рисунок 42.в).

Комбинированное воздействие на расплавленный металл при инфльтрации (вакуумирование с вибрацией) позволяет увеличить глубину пропитки на 10-30% при частоте вибрации 25-35 Гц. Однако технология и оборудование для литья значительно усложняются.

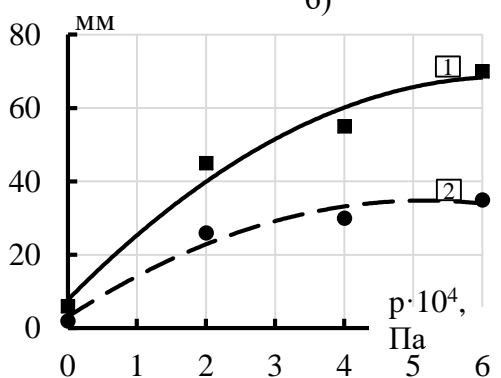
«Плотность полученных магниевых образцов с пористой структурой составляла 0,64-0,76 г/см<sup>3</sup> в зависимости от размера используемых гранул и глубины вакуума. Более низкие значения плотности пористых образцов наблюдались при использовании гранул минимального размера, что связано с увеличением объема формы не занятого гранулами из-за их зависания на стенках при увеличении размера гранул (таблица 8).



а)



б)



в)

Рисунок 42 – Зависимость глубины пропитки: а) от температуры магниевого расплава при глубине вакуума: 1)  $6 \cdot 10^4 \text{Pa}$ ; 2)  $4 \cdot 10^4 \text{Pa}$ ; 3)  $2 \cdot 10^4 \text{Pa}$ , гранулы не подогревали; б) от температуры подогрева гранул при температуре расплава  $670^\circ\text{C}$ , глубине вакуума  $2 \cdot 10^4 \text{Pa}$  и диаметре гранул 3-4 мм; в) от глубины вакуума при температуре расплава  $750^\circ\text{C}$  и диаметре гранул: 1) 3-4 мм; 2) 2-3 мм; гранулы не подогревали

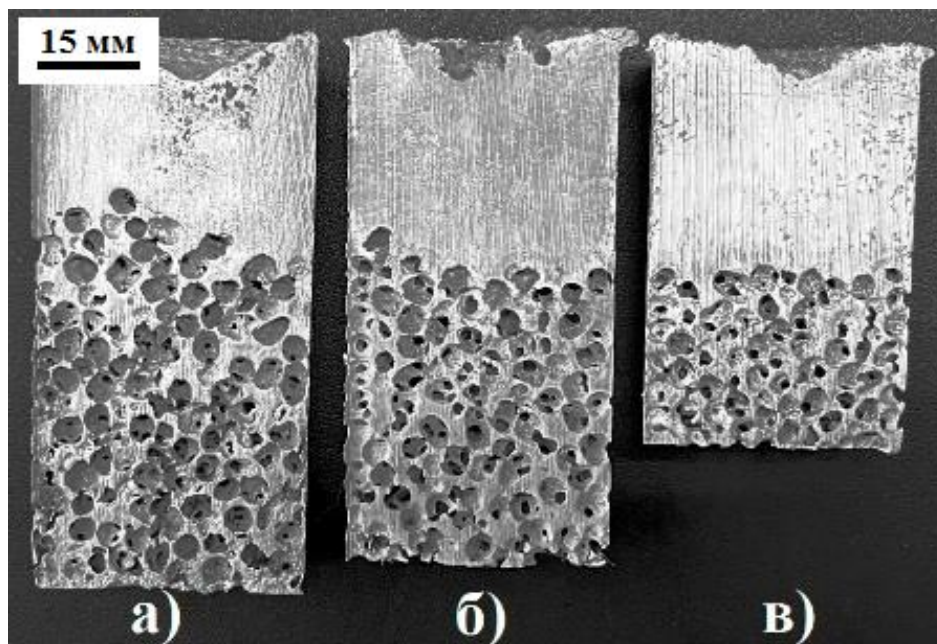


Рисунок 43 – Образцы пористых магниевых отливок:  
 а)  $T_{\text{зал}} = 750^{\circ}\text{C}$ ;  $D_{\text{гр}} = 3-4$  мм;  $p_{\text{вак}} = 6 \cdot 10^4$  Па; б)  $T_{\text{зал}} = 720^{\circ}\text{C}$ ;  $D_{\text{гр}} = 3-4$  мм;  
 $p_{\text{вак}} = 6 \cdot 10^4$  Па; в)  $T_{\text{зал}} = 690^{\circ}\text{C}$ ;  $D_{\text{гр}} = 3-4$  мм;  $p_{\text{вак}} = 6 \cdot 10^4$  Па

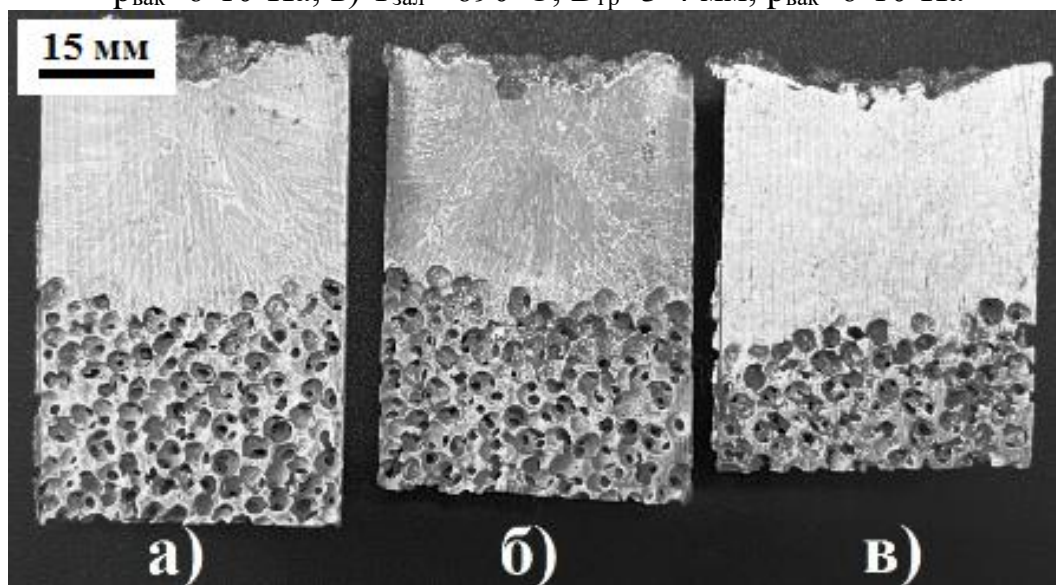


Рисунок 44 – Образцы пористых магниевых отливок:  
 а)  $T_{\text{зал}} = 750^{\circ}\text{C}$ ;  $D_{\text{гр}} = 2-3$  мм;  $p_{\text{вак}} = 8 \cdot 10^4$  Па; б)  $T_{\text{зал}} = 750^{\circ}\text{C}$ ;  $D_{\text{гр}} = 2-3$  мм;  
 $p_{\text{вак}} = 6 \cdot 10^4$  Па; в)  $T_{\text{зал}} = 750^{\circ}\text{C}$ ;  $D_{\text{гр}} = 2-3$  мм;  $p_{\text{вак}} = 4 \cdot 10^4$  Па

Повышение глубины вакуума снижает плотность пористого магния из-за уменьшения толщины перемычек в структуре пористого материала

(таблица 8). Снижение плотности при увеличении глубины вакуума подтверждается и снижением предела прочности при сжатии пористых магниевых образцов (таблица 8). Пористость образцов исходя из значений плотности составляет 56-65%» [17].

Таблица 8 - Физико-механические свойства пористого магния

Режимы заливки ( $T_{\text{зал.}}=750^{\circ}\text{C}$ , $T_{\text{гр.}}=25^{\circ}\text{C}$ )		Физико-механические свойства		
$D_{\text{гр}}$ , мм	$P_{\text{вак}}$ , Па	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{\text{сж}}$ , МПа	$\Pi$ , %
2-3	$6 \cdot 10^4$	$0,62 \pm 0,01$	$13,5 \pm 0,1$	$64,4 \pm 0,1$
2-3	$2 \cdot 10^4$	$0,65 \pm 0,01$	$14,1 \pm 0,1$	$62,7 \pm 0,1$
3-4	$6 \cdot 10^4$	$0,64 \pm 0,01$	$14,0 \pm 0,1$	$63,0 \pm 0,1$
3-4	$2 \cdot 10^4$	$0,67 \pm 0,01$	$14,7 \pm 0,1$	$61,5 \pm 0,1$
5-6	$2 \cdot 10^4$	$0,76 \pm 0,01$	$17,9 \pm 0,1$	$56,1 \pm 0,1$
5-6	$6 \cdot 10^4$	$0,69 \pm 0,01$	$15,3 \pm 0,1$	$60,5 \pm 0,1$

#### Выводы по главе 4:

- низкие литейные свойства магния и магниевых сплавов, а также особые гидравлические и тепловые условия не позволяют получать отливки из пористого магния с размером пор меньше 4 мм. Для получения пористого магния с меньшим размером пор необходимо применять внешнее дополнительное физическое воздействие на расплавленный металл в процессе заливки с целью повышения его жидкотекучести и заполняемости формы с гранулами. В качестве такого воздействия при литье успешно применяют вибрационную обработку расплавленного металла и предварительное вакуумирование формы;
- проведенные исследования показали, что вибрационная обработка в процессе заливки и затвердевания магния МГ90 обеспечивает увеличение жидкотекучести расплава, а также способствует измельчению структуры и повышению твердости и прочности металла. Значительного повышения жидкотекучести не наблюдается при вибрационной обработке магниевых сплавов МЛ5 и МЛ12;

- вибрационная обработка расплава при инфильтрации жидкого магниевого расплава приводит к увеличению доли закрытых пор, что связано с характером колебательных движений гранул в форме. Предварительная фиксация гранул перед заливкой позволяет устранить указанные дефекты литья;
- вибрационная обработка магниевого расплава в процессе заливки обеспечивает более равномерное заполнение пористой формы и увеличивает глубину пропитки гранульной засыпки магнием и магниевыми сплавами до 5-7 раз, позволяет получать изделия с размером пор до 2 мм;
- проведенные исследования показали, что вакуумирование формы с гранулами в процессе заливки и формирования пористых магниевых отливок из магния МГ90 способствует повышению скорости заполнения формы расплавом в 4-40 раз по сравнению с гравитационной заливкой;
- вакуумирование формы при инфильтрации в зависимости от глубины вакуума увеличивает глубину пропитки в 5-10 раз, что позволяет увеличивать толщину получаемых изделий из пористого магния и обеспечивает формирование пористой структуры с размером пор до 1 мм;
- совместное воздействие на расплавленный металл (вакуумирование с вибрацией) позволяют увеличить глубину пропитки еще на 10-30%, но усложняется технология и оборудование для литья пористого магния.

## Заключение

В ходе выполнения работы было установлено:

- для получения изделий из пористого магния предложена технология инфильтрации жидкого расплава через водорастворимые соли, которая разработана и применяется для получения пористого алюминия, и которая отличается от других способов: простотой, универсальностью, низкой себестоимостью;
- предложены критерии при выборе солей для изготовления гранул, используемых при получении пористого магния инфильтрацией жидкого расплава. На основании сформулированных критериев проанализированы и предложены натриевые соли для получения пористого магния и магниевых сплавов;
- исходя из теоретических и экспериментальных исследований установлено, что заметного химического взаимодействия расплавленного магния и хлоридов, карбонатов и сульфатов натрия при инфильтрации не наблюдается. Однако, из-за высокой коррозии магния при выщелачивании в хлористых растворах, карбонат и сульфат натрия имеют предпочтение перед хлоридом натрия. При получении пористых отливок из распространенных магниевых сплавов системы Mg-Al-Zn скорость коррозии при выщелачивании значительно ниже;
- учитывая технологические сложности изготовления гранул из сульфата и карбоната натрия предложено использовать гидрокарбонат натрия с последующей прокалкой выше температуры разложения. В процессе прокалки гранул гидрокарбонат разлагается с образованием карбоната натрия, который при выщелачивании обеспечивает минимальную потерю массы пористого магния в водных растворах из рассмотренных натриевых солей;

- для удаления продуктов коррозии после выщелачивания пористых магниевых отливок эффективно их обрабатывать в 10-40% растворе уксусной кислоты. Учитывая значительное разложение магния в растворе, время обработки должно составлять несколько минут (1-2 мин). При этом хлорид натрия ускоряет процесс разложения магния, а карбоната натрия замедляет;
- низкие литейные свойства магния и магниевых сплавов, а также специфичные гидравлические и тепловые условия получения пористых металлов инфильтрацией не позволяют изготавливать отливки из пористого магния с размером пор меньше 4 мм гравитационной заливкой. Для получения пористого магния с меньшим размером пор необходимо применять внешнее дополнительное физическое воздействие на расплавленный металл в процессе заливки с целью повышения его жидкотекучести и заполняемости формы с гранулами. В качестве такого воздействия при литье успешно применяют вибрационную обработку расплавленного металла и предварительное вакуумирование формы;
- проведенные исследования показали, что вибрационная обработка в процессе заливки и затвердевания магния МГ90 обеспечивает увеличение жидкотекучести расплава, а также способствует измельчению структуры и повышению твердости и прочности магния и магниевых сплавов;
- вибрационная обработка магниевого расплава в процессе заливки обеспечивает более равномерное заполнение пористой формы и увеличивает глубину пропитки гранульной засыпки магнием и магниевыми сплавами в 5-7 раз, а также позволяет получать изделия с размером пор до 2 мм;
- проведенные исследования показали, что вакуумирование формы с гранулами в процессе заливки и формирования пористых отливок из



магния способствует повышению скорости заполнения формы расплавом в 4-40 раз по сравнению с гравитационной заливкой. Вакумирование формы при инфильтрации в зависимости от глубины вакуума увеличивает глубину пропитки в 5-10 раз и обеспечивает формирование пористой структуры с размером пор до 1 мм. Совместное воздействие на расплавленный металл (вакуумирование с вибрацией) позволяют увеличить глубину пропитки еще на 10-30%, но усложняется технология и оборудование для литья пористого магния.

### Список используемых источников

1. Акимов А.В., Розенфельд Розенфельд Розенфельд Розенфельд Розенфельд И.Л./ДАН СССР.1944. Т. X. № 1У. С. 2111.
2. Аксенов А.А., Иванов, Д.О., Мансуров, Ю.Н. и др. Условия получения качественного пеноалюминия/ А.А. Аксенов, Д.О. Иванов, Ю.Н. Мансуров и др.//Juvenis scientia. -2016 №3.-С.23-26.
3. Ананьева А.Ш., Бараева Л.М., Быков И.М., Курзанов А.Н. Возможности и перспективы использования содержащих магний биоматериалов в ортопедии и инженерии костной ткани// Современные проблемы науки и образования. – 2022. – № 6-2.
4. Бутарович Д.О., Смирнов А.А., Рябов Д.М. Пеноалюминий как энергопоглощающий материал и его механические свойства // 2011. № 7. С. 53-58.
5. Виноградов А.Ю., Мерсон Д.Л., Мерсон Е.Д. Перспективные биорезорбируемые магниевые сплавы. В сборнике: 60 Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности». 2018. С. 290-291.
6. Владимиров, Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций / Л.П. Владимиров. – М.: Металлургия, 1970. – 565 с.
7. Влияние расположения и размера пор на напряженно-деформированное состояние модели образца из сплава АД1 при растяжении / С.В. Воронин, В.Д. Юшин, Г.З. Бунова, Д.Ю. Лысевич, А.В. Михайлов// Материалы II Всероссийской молодежной научной конференции «Современные проблемы математики и механики». Томск: Изд-во Томского ун-та, 2011. С. 232-237.
8. Воронин С.В., Лобод П.С. Способы получения пористых материалов на основе алюминия // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2016. т. 18. № 4(6). С. 1068-1074.

9. Галдин, Н.М. Цветное литье: Справочник/ Н.М. Галдин, Д.Ф. Чернега, Д.Ф.Иванчук и др..-М.:Машиностроение, 1989.528 с.

10. Ершов М.Ю., Лепешкин И.А. Технологии получения автомобильных деталей из вспененного алюминия // Дизайн. Теория и практика. 2010. №4. С. 77-88.

11. Иванов Д.О., Портной В.К., Солонин А.И., Аксенов А.А. Способ получения пористых материалов из алюминиевых сплавов: патент РФ № 2335379; опубл. 10.10.2008; бюл. № 28.

12. Киреев, В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975. – 536 с.

13. Ковтунов А.И. Алюминиево-свинцовые композиционные материалы/ А.И. Ковтунов, Ю.Ю. Хохлов, С.В. Мямин // Металловедение и термическая обработка металлов 2017.- №2 (740) с.8-11.

14. Ковтунов А. И. Исследование влияния вибрации на процессы формирования пористых магниевых изделий / А. И. Ковтунов, Ю. Ю. Хохлов, П. Н. Селянин // Металлург. – 2024. – № 1. – С. 91-94.

15. Ковтунов А.И. Исследование процессов смачивания и растекания алюминия по титану при формировании композиционных материалов пеноалюминий – титан/ А.И. Ковтунов, Ю.Ю. Хохлов, С.В. Мямин//Цветные металлы 2017.-№6.-С.74-78.

16. Ковтунов А.И. Исследование процессов производства алюминиево-железных лигатур дуговым переплавом/ А.И.Ковтунов, Ю.П.Чернышева, Д.А.Семистенов, Ю.Ю.Хохлов//Литейщик России. -2011 №6.-С.39-40.

17. Ковтунов А. И. Исследование процессов формирования и свойств пористого магния фильтрацией жидкого расплава через растворимые гранулы с предварительным вакуумированием / А. И. Ковтунов, Ю. Ю. Хохлов, П. Н. Селянин // Цветные металлы. – 2023. – № 12. – С. 70-74.

18. Ковтунов А.И. Исследование процессов формирования пеноалюминия фильтрацией через водорастворимые соли/ А.И.Ковтунов,

Д.А.Семистенов, Ю.Ю.Хохлов, Т.В.Чермашенцева//Технология легких сплавов 2011.-№4.-С.74-78.

19. Ковтунов А.И. Механические свойства пеноалюминия, армированного титаном/ А.И.Ковтунов, Ю.Ю.Хохлов, С.В.Мямин// Металлургия машиностроения. - 2017. №1.- С.26-29

20. Ковтунов А.И. Технология формирования и свойства композиционных пеноматериалов/ А.И.Ковтунов, Ю.Ю.Хохлов, С.В.Мямин//Авиационные материалы и технологии. -2015. №3.-С.64-67

21. Ковтунов А.И. Технология формирования слоистых композиционных материалов системы титан-пеноалюминий/ А.И. Ковтунов, Ю.Ю. Хохлов, С.В. Мямин// Металлург 2015.-№4.-С.60-61.

22. Ковтунов А.И., Хохлов Ю.Ю., Селянин П.Н. Заявка на выдачу патента № 2023108772/05. Способ получения магниево-циркониевой лигатуры

23. Ковтунов А.И., Хохлов Ю.Ю., Новский И.В. Перспективы использования магния для производства пеноматериалов // Металлургия машиностроения. 2013. № 4. С. 9–11.

24. Колеров В.С., Манцевич Н.М. Способ получения пористых материалов на основе пеноалюминия (изделий) из алюминиевых сплавов: патент РФ №2450892; опубл. 20.05.2012; бюл. № 14.

25. Кукса А. В., Кидалов Н. А., Рожков П. В., Торощин А. В. Получение пористых литых заготовок вакуумной пропиткой с использованием в качестве порообразователя гранулированного пенополистирола // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2013. № 6(109). С. 115-119.

26. Лапин И.В., Кузнецов В.Г., Аминов Г.А. Новые модификации металлов в современном производстве // Известия КГАСУ. 2017. № 3(41). С. 188-195.

27. Леушин И.О., Грачев А.Н., Назаров В.Н., Горохов П.А. Пеноалюминий – перспективный материал для производства литых изделий ответственного назначения // Теория и технология металлургического производства. 2020. № 4 (35). С. 35–38.

28. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ. Справочник. - М.: Дрофа, 2006.-685, с.

29. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Реакции неорганических веществ: справочник; под.ред. Р.А. Лидина. -М.: Дрофа, 2007.- 637, с.

30. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А.Лидина. - М.: КолосС, 2006.-480 с.

31. Мерсон Д.Л. Магниево-алюминиевые сплавы медицинского назначения. В сборнике: Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2020/2021. Сборник трудов X Евразийской научно-практической конференции. Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». Москва. 2021. С. 12.

32. Морин С. В. Комплексное исследование вибрационного воздействия на кристаллизацию и свойства отливок из алюминиевых сплавов: дис. кандидат технических наук: 05.16.04. Литейное производство. Новокузнецк. 2005. 169 с.

33. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М.: 1974. – Т. 1-2.

34. Ниу Дж., Хуан Х., Пей Дж., Цзинь З., Гуань С., Юань Г. Стратегия исследований и разработок биоразлагаемых сосудистых стентов на основе магния: обзор. Перевод биоматериала. 2021 28 сентября; 2(3):236-247. doi: 10.12336/перевод биоматериала.2021.03.06. PMID: 35836652; PMCID: PMC9255809. (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9255809/>).

35. Патент РФ №2015154423, 05.04.2017. Способ получения композиционных материалов // Патент России №2615531. /. Ковтунов А.И., Хохлов Ю.Ю., Мямин С.В.

36. Петрунин И. Е. Справочник по пайке / 3-е изд. перераб. и доп. М.: Машиностроение, 2003. 479 с.

37. Пономаренко А.М., Полькин И.С., Романова В.С., Новикова М.Б., Трубкина Е.М., Бисьев А.М. Алюминиевый сплав для получения пеноалюминия и способ получения пеноалюминия из него: патент РФ № 2233346; опубл. 27.07.2004; бюл. № 21.

38. Производство отливок из сплавов цветных металлов. Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М., Е.Л.Бибииков М. «МИСИС». 1996. 502 с.

39. Прохорчук Е. А., Леонов А. А., Власова К. А. Перспектива применения пеноалюминия для изделий авиакосмической техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 12(106). С. 21-30.

40. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1. – М.: Издательство, 1963. – 920с.

41. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 2. – М.: Издательство, 1963. – 836с.

42. Рыжков, Николай Федотович. Литье методом вакуумного всасывания / Н. Ф. Рыжков, Э. Ч. Гини. - Москва : Машиностроение, 1982. - 96 с. : ил. - Библиогр.: с. 92-94.

43. Сарафанов М. А. Новая технология и оборудование для получения конструкционных материалов на основе пеноалюминия // Тяжелое машиностроение. 2011. № 2. С. 34–38.

44. Свойства элементов: Справочник. Ч.1. Химические свойства / Под ред. Самсонова Г.В. – М.: Металлургия. 1976. – 384 с.

45. Селянин И.Ф., Морин С.В., Хамитов Р.М., Куценко А.И., Приходько О.Г. Исследование влияния вибрации на процесс усадки и кристаллизации сплавов // Заготовительное производство в машиностроении. Машиностроение. 2005. №3. С. 15-17.

46. Синявский В.С. Особенности коррозии магниевых сплавов при широком применении// Технология легких сплавов. 2011. №2. С. 77-85.

47. Специальные способы литья : справочник / В. А. Ефимов, Г. А. Анисович, В. Н. Бабич ; ред. В. А. Ефимов. - Москва : Машиностроение, 1991. - 734 с. : ил. - (Технология литейного производства). - Библиогр.: с. 728.

48. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ОТЛИВОК ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА. Ковтунов А.И., Хохлов Ю.Ю., Мямин С.В. Патент на изобретение RU 2694445 С1, 15.07.2019. Заявка № 2018121919 от 13.06.2018.

49. Справочник химика /под ред. Никольского Б.П., 2 изд., перераб. и доп., Л., М.: Химия, 1962, Том 1. – С. 1070.

50. Старовойтенко Е.И.; Арбузова Л.А.; Полькин И.С.; Вачьянц С.Г.; Комов В.И. Способ получения пористого металла и изделий из него: патент РФ №2193948; опубл. 10.12.2002; бюл. № 34.

51. Стеньгач А.В., Голубева В.Н., Кузнецов А.А. Способ получения полуфабриката для изготовления изделий из пенометалла: патент РФ № 2360020; опубл. 27.06.2009; бюл. № 18.

52. Темкин М.И. Вычислительные таблицы для расчетов по химической термодинамике / М.И. Темкин, Л.А. Шварцман // Успехи химии. – 1948. – т. 17. – № 2. – с. 259–262.

53. Теплотехника/ А.П.Баскаков, Б.В.Берг, О.К.Витт и др.; под ред. А.П.Баскакова. -М.: Энергоатомиздат, 1991.-224 с.

54. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. – 3-е изд., перераб. и расширен. – Т. 1. Кн. 1.: Методы расчета. – М.: Наука, 1978. – 496 с.

55. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. – 3-е изд., перераб. и расширен. – Т. 1. Кн. 2.: Таблицы термодинамических свойств. – М.: Наука, 1978. – 328 с.

56. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. – 3-е изд.,

перераб. и расширен. – Т. 2. Кн. 2.: Таблицы термодинамических свойств. – М.: Наука, 1979. – 344 с.

57. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4 т. / Л. В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Т. 3. Кн. 1: Вычисление термодинамических свойств. – М.: Наука, 1978. – 496 с.

58. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. – 3-е изд., перераб. и расширен. – Т. 3. Кн. 2. Таблицы термодинамических свойств. – М.: Наука, 1981. – 400 с.

59. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. – 3-е изд., перераб. и расширен. – Т. 4. Кн. 2. Таблицы термодинамических свойств. – М.: Наука, 1982. – 560 с.

60. ТЕХНОЛОГИЯ ЛИТЬЯ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТАЛЕЙ, ПРОПИТАННЫХ АЛЮМИНИДОМ ЖЕЛЕЗА/Ковтунов А.И., Хохлов Ю.Ю., Мямин С.В.Литейное производство. 2019. № 2. С. 21-23.

61. Уикс К.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов / К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок; пер. с англ. – М.: Металлургия, 1965 – 240 с.

62. Финкельштейн А.Б. Получение пропиткой пористых отливок из алюминиевых сплавов // Литейное производство. 2010. № 5. С. 13-15.

63. Химическая технология неорганических веществ: В 2кн. Кн. 1. Учебное пособие/ Т.Г.Ахметов, Р.Т.Порфирьев, Л.Г.Гайсин и др.; Под ред. Т.Г.Ахметова.- М.:Высш.шк., 2002.-688 с.

64. Хохлов М.А., Ищенко Д.А. Конструкционные сверхлегкие пористые металлы (обзор) // Автоматическая сварка. 2015. № 3-4 (741). С. 60-65.



65. Hassanli F., Paydar M.H. Improvement in energy absorption properties of aluminum foams by designing pore-density distribution // Journal of Materials Research and Technology. 2021. Vol. 14. P. 609–619.

66. He S.Y., Lv Y.N., Chen S.T. et al. Gradient regulation and compressive properties of densitygraded aluminum foam // Materials Science and Engineering: A. 2020. Vol. 772. P. 501–511.

67. Investigation of Thermal Conditions of Porous Aluminum Formation. Kovtunov, A.I., Khokhlov, Y.Y., Myamin, S.V., Semistenova, T.V.//Steel in Translation., 2023, 53(7), страницы 599–604.

68. Kovtunov A.I. ALUMINUM-LEAD COMPOSITE MATERIALS// Kovtunov A.I., Khokhlov Y.Y., Myamin S.V.// Metal Science and Heat Treatment. 2017.T59 №1-2. С. 72-75

69. Mahbod M., Asgari M. Elastic and plastic characterization of a new developed additively manufactured functionally graded porous lattice structure: analytical and umerical models // International Journal of Mechanical Sciences. 2019. Vol. 155. P. 248–266.

70. Pourbaix M. ourbaix M. A ourbaix M. tlas dcequilibres electrochimiques a 25°C. – Paris.: GranthierJVilards, 1963. – 420 p

71. Production and properties of aluminum foam/titanium composite materials. Kovtunov, A.I., Khokhlov, Y.Y., Myamin, S.V.//Tsvetnye Metally., 2020, 2020(2), P.62–66.

72. Singh G., Pandey P.M. Uniform and graded copper open cell ordered foams fabricated by rapid manufacturing: surface morphology, mechanical properties and energy absorption capacity // Materials Science and Engineering: A. 2019. Vol. 761. P. 192–205.

73. Sugimura Y., Meyer J., He Y. et al. On the mechanical performance of closed cell Al alloys foams // Acta Materialia. 1997. Vol. 45. P. 5245–5259.

74. Using Composite Materials with Magnesium Matrix for Plain Bearings//Kovtunov, A.I., Khokhlov, Y.Y., Myamin, S.V.Inorganic Materials: Applied Research., 2022, 13(5), P. 1367–1370

75. Vinogradov A., Vasilev E., Kopylov V.I., Linderov M., Brilevesky A., Merson, D. High Performance Fine-Grained Biodegradable Mg-Zn-Ca Alloys Processed by Severe Plastic Deformation // Metals. 2019. №9. 186.