

Даний винахід стосується композицій, які можна використовувати як покривні гази для захисту розплавленого магнію/магнієвого сплаву. Даний винахід також стосується способу захисту розплавленого магнію/магнієвого сплаву і способу гасіння вогню при займанні магнію/магнієвого сплаву.

Магній є хімічно дуже активним і термодинамічно нестійким елементом. Розплавлений магній швидко та інтенсивно окиснюється в оточуючому повітрі, займаючись при температурі приблизно 2820°C. Для інгібування такого інтенсивного процесу окиснення застосовують три методи. Можна поверх розплавленого металу розбризкувати соляні покривні флюси; можна не допускати контактування кисню з розплавленим металом, покриваючи останній інертним газом, наприклад гелієм, азотом чи аргоном; або можна використовувати захисну покривну газову композицію для покривання розплавленого металу. Покривні газові композиції, як правило, включають повітря та/або діоксид вуглецю та невелику кількість інгібітора, який вступає в хімічну реакцію/взаємодіє з розплавленим металом і утворює на поверхні розплавленого металу плівку/шар, яка захищає його від окиснення. До цього часу не до кінця зрозуміло, як інгібітори захищають розплавлені хімічно активні метали.

У патенті США №1972317 описано способи інгібування окиснення металів, що швидко окиснюються, в тому числі магнію та його сплавів. В цьому патенті зазначається, що на час його подання, в 1932 році, для вирішення проблеми окиснення було запропоновано багато шляхів, в тому числі заміну атмосфери, контактуючої з розплавленим металом, таким газом, як, наприклад, азот, діоксид вуглецю або діоксид сірки. У патенті США №1972317 розкрито інгібування окиснення шляхом підтримання в атмосфері, що контактує з розплавленим металом, певної кількості газу-інгібітора, що містить фтор, в елементарній або зв'язаній формі. Згадується багато сполук, які містять фтор, причому перевага віддається борофториду амонію, фторосилкату амонію, біфториду амонію, фторофосфату амонію у твердому стані або у вигляді газам, що виділяються з них при нагріванні. Не дивлячись на публікацію в 1934 році патенту США №1972317, фторовмісна сполука не знаходила промислового застосування як інгібітор в покривному газі майже до середини 70-х років.

До середини 70-х років як інгібітор в покривній газовій композиції для магнію широко використовували діоксид сірки (SO<sub>2</sub>), але потім його замінили шестифтористою сіркою (SF<sub>6</sub>), яка стала промисловим стандартом. Як правило, покривні газові композиції на основі SF<sub>6</sub> містять 0,2-10б.% SF<sub>6</sub> і газ-носії, наприклад повітря, діоксид вуглецю, аргон або азот. SF<sub>6</sub> має перевагу тому, що це безбарвний нетоксичний газ без запаху, який можна застосовувати для захисту розплавленого магнію/магнієвого сплаву і виготовлення світлих і блискучих зливків при низькому шлакоутворенні. Однак використання SF<sub>6</sub> має декілька недоліків, його продукти розкладу на основі сірки при високій температурі є дуже токсичними. SF<sub>6</sub> - дорогий, має обмежені джерела постачання і є одним з найгірших з відомих парникових газів, маючи потенціал глобального потепління (ПГП), при горизонті часу 100 років, 23900 порівняно з 1 для діоксиду вуглецю.

Відмічають також, що після займання магнію вогонь не можна загасити навіть високими концентраціями SF<sub>6</sub>. SO<sub>2</sub> є ще гіршим в цьому відношенні, оскільки він може прискорити горіння магнію. Єдиним відомим покривним газом для гасіння магнію, що горить, є трифтористий бор (BF<sub>3</sub>), також дуже дорогий і дуже токсичний.

Необхідні інші покривні газові композиції.

В першому аспекті, даний винахід пропонує покривну газову композицію для захисту розплавленого магнію/магнієвого сплаву, яка включає фторовмісний інгібітор і газ-носії, причому кожний компонент композиції має потенціал глобального потепління (ПГП) (відносно абсолютного ПГП для діоксиду вуглецю при горизонті часу 100 років) менше 5000.

Краще, якщо інгібітор має мінімальний потенціал збіднювання озону, а ще краще, якщо інгібітор не має потенціалу збіднювання озону.

Також краще, якщо інгібітор є нетоксичним. В цьому відношенні сполуки, що мають порогову межу - зважене середнє за часом значення (ПМ-ЗСЧЗ) (зважену середню за часом концентрацію для звичайного 8-годинного робочого дня та 40-годинного робочого тижня, дії якої майже всі робітники можуть багаторазово зазнавати, день за днем, без шкідливого впливу) менш ніж 100 частин на мільйон, вважаються токсичними, як було заявлено на Американській конференції державних інспекторів з промислової гігієни. Наприклад, згадані у патенті США №1972317 такі сполуки, як BF<sub>3</sub>, тетрафторид кремнію (SiF<sub>4</sub>), трифторид азоту (NF<sub>3</sub>) і фтористий сульфурил (SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>), є токсичними.

Композиція може включати суміш інгібіторів (кожний з ПГП, меншим за 5000) і, у кращому випадку, містить меншу кількість інгібітора і більшу кількість газу-носія. Краще, якщо композиція містить менш ніж 10б.% інгібітора, решта - газ-носії. Ще краще, якщо композиція містить менш ніж 0,50б.% (а найкраще - менш ніж 0,10б.%) інгібітора.

Також краще, якщо кожний компонент композиції має ПГП, менший за 3000, а ще краще - менший за 1500.

Придатними газами-носіями є повітря, діоксид вуглецю, аргон, азот або їх суміші.

Інгібітор може бути вибрано з групи, що складається з фторвуглеводнів (ФВВ), гідрофторованих простих ефірів (ГФПЕ) та їх сумішей. Краще, якщо інгібітор має температуру кипіння менш ніж 100°C, а ще краще - менш ніж 80°C. Якщо інгібітор газоподібний при температурі оточуючого середовища, його можна дифундувати в газ-носії до заданої концентрації. Якщо інгібітор рідкий при температурі оточуючого середовища, його можна ввести в газ-носії в заданій концентрації, пропускаючи потік газу-носія над інгібітором. Нижче в таблиці перелічено придатні фторвуглеводні і гідрофторовані прості ефіри, а також їх температури кипіння та ПГП (відносно абсолютного ПГП для діоксиду вуглецю при горизонті часу 100 років), взяті з IPCC 1996 (International Planet Climate Conference, 1996 - Міжнародна конференція з питань клімату планети 1996 року).

Таблиця

Хімічна назва	Промислова назва	Формула	ПГП	Температура
---------------	------------------	---------	-----	-------------

				кипіння, °C
Діфторметан	HFC-32	CH <sub>7</sub> F <sub>4</sub>	580	-52
Пантафторетан	HFC-125	C <sub>2</sub> HF <sub>3</sub>	3200	-49
1,1,1,2-тетрафторетан	HFC-134a, R134a	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	1300	-26
Діфторетан	HFC-152a, R152a	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	140	-27
Гептафторпропан	HFC-227ea	C <sub>3</sub> HF <sub>7</sub>	2900	-17
Монокси-нонафторбутан	HFE-7100	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCH <sub>3</sub>	480	61
Етокси-нонафторбутан	HFE-7200	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90	78
Дігідродекафторпентан	HFC-43-10-mee	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	1300	54

Покривна газова композиція, якій віддається перевага, складається з 1,1,1,2-тетрафторетану та сухого повітря. Експерименти показали, що така покривна газова композиція забезпечує принаймні такий самий захист, як і композиції на основі SF<sub>6</sub>, і її можна використовувати при менших концентраціях інгібітора. SF<sub>6</sub> має ПГП у 18 разів більший, ніж 1,1,1,2-тетрафторетан, і в даний час SF<sub>6</sub> більш ніж у 2,5 рази дорожчий за 1,1,1,2-тетрафторетан.

В другому аспекті, даний винахід пропонує спосіб захисту розплавленого магнію/магнієвого сплаву, який передбачає покривання розплавленого магнію/магнієвого сплаву покривною газовою композицією згідно з першим аспектом даного винаходу.

Спосіб згідно з другим аспектом даного винаходу можна застосовувати для захисту розплавленого магнію/магнієвого сплаву в ливарному конвертері, наприклад печі, і під час лиття.

В третьому аспекті, даний винахід пропонує використання інгібітора, визначеного в першому аспекті винаходу, для запобігання окисненню розплавленого магнію/магнієвого сплаву або зменшення цього окиснення до мінімуму. Наприклад, запропонований інгібітор можна використовувати для запобігання окисненню магнію/магнієвого сплаву або зменшення цього окиснення до мінімуму під час лиття у піщані форми. Якщо інгібітор газоподібний при температурі оточуючого середовища, піщану форму можна продувати інгібітором перед заливкою розплавленого металу. Якщо інгібітор рідкий при температурі оточуючого середовища, піщану форму можна оббризкувати інгібітором з гнучкої пляшки, що може стискатися, або подібного пристрою перед заливкою розплавленого металу. Для фахівців в ливарній справі очевидні інші прийнятні способи застосування запропонованих інгібіторів для запобігання окисненню розплавленого магнію/магнієвого сплаву або мінімізації цього окиснення.

В четвертому аспекті, даний винахід пропонує спосіб гасіння вогню при займанні магнію/магнієвого сплаву, який передбачає піддавання вогню дії атмосфери інгібітора, визначеного в першому аспекті даного винаходу. Вогонь можна піддавати такій дії, наприклад, спрямовуючи на нього потік інгібітора або занурюючи вогонь в резервуар з інгібітором.

#### Приклади

Наступні непорівняльні приклади наведені для того, щоб показати кращі варіанти здійснення винаходу, і не можуть розглядатися як такі, що ними обмежується об'єм винаходу.

#### Приклад 1

Тигельну піч, що містила 100г розплавленого чистого магнію з температурою 680°C, покривали газовою композицією, яка складалася з 0,02об.% 1,1,1,2-тетрафторетану і решти - сухого повітря. Спостерігали хороший захист розплавленого магнію з утворенням тонкої захисної поверхневої плівки. Навмисний розрив цієї поверхневої плівки не викликав загоряння проби розплавленого магнію.

#### Порівняльний приклад 1

Порівняльний приклад 1 був ідентичним прикладу 1, за винятком того, що замість 1,1,1,2-тетрафторетану використовували SF<sub>6</sub>. Хорошого захисту розплавленого магнію не отримали, і проба магнію швидко загорілась. Відповідного захисту проби розплавленого магнію досягли лише тоді, коли газова композиція містила 0,05об.% SF<sub>6</sub>, а решту складало сухе повітря. При такій концентрації SF<sub>6</sub> навмисний розрив поверхневої плівки спричиняв локалізоване загоряння проби розплавленого магнію.

Приклад 1 і порівняльний приклад 1 показують, що запропонована покривна газова композиція забезпечує хороший захист розплавленого магнію при концентрації, нижчій, ніж концентрація композиції на основі SF<sub>6</sub>.

#### Приклад 2

Ряд моноблочних зливок як чистого магнію, так і сплаву магній-алюміній AZ91 виливали у 8кг виливниці в камері з контрольованою атмосферою. Розплавлений метал засмоктували у вакуумі в згадану камеру, щоб заповнити виливницю. Коли виливниця заповнювалась, вакуум знімали, камеру заповнювали покривною газовою композицією і розплавленим металом давали можливість затвердіти. Для сплаву AZ91 використовували покривну газову композицію, яка містила 0,04об.% 1,1,1,2-тетрафторетану, решта - сухе повітря. Покривна газова композиція для литва з чистого магнію містила 0,1об.% 1,1,1,2-тетрафторетану, решта - сухе повітря.

Виготовили моноблочні зливки як чистого магнію, так і сплаву AZ91 із світлою блискучою поверхнею, з дуже малими кількостями шлаку, без загоряння і без взаємодії з нітридом бору покриття виливниці.

#### Порівняльний приклад 2

Порівняльний приклад 2 був ідентичним прикладу 2, з тією лише різницею, що замість 1,1,1,2-тетрафторетану використовували SF<sub>6</sub> з такими самими концентраціями, тобто 0,04об.% в сухому повітрі для сплаву AZ91 і 0,1об.% в сухому повітрі для чистого магнію.

Зливки, виготовлені в прикладі 2, мали малу кількість шлаку і більш привабливий вигляд поверхні, ніж зливки, виготовлені у порівняльному прикладі 2.

#### Приклад 3

Невеликий потік 1,1,1,2-тетрафторетану безперервно дозовано подавали в контейнер, який використовують для збирання шлаку розплавленого магнію. Під час транспортування з печі в контейнер шлак входив в контакт з повітрям і загорявся. Після уведення шлаку в контейнер горіння швидко припинялось.

#### Порівняльний приклад 3

Порівняльний приклад 3 був ідентичним прикладу 3, з тією лише різницею, що замість 1,1,1,2-тетрафторетану використовували  $\text{SF}_6$ . В цьому випадку шлак продовжував горіти і після уведення в контейнер.

Приклад 3 і порівняльний приклад 3 показують, що запропонований даним винаходом інгібітор здатний пригнічувати горіння металічного магнію/шлаку. Це дає можливість зменшувати до мінімуму магнієві пари в робочому оточуючому просторі і запобігати окисненню металічного магнію, що міститься у шлаку. Це може уможливити здійснення операцій по обробці шлаку для видобування цінного металічного магнію.

#### Приклад 4

Зливки чистого магнію виливали у 8кг виливницях на промисловій установці для розливання зливків, в якій є камера з контрольованою атмосферою. Ця розливна установка працювала зі швидкістю розливання 3 тонни литого металу за годину при уведенні в камеру 330л/хв сухого повітря та 3,3л/хв 1,1,1,2-тетрафторетану. Виготовили зливки із світлою блискучою поверхнею, з дуже малими кількостями шлаку, без загоряння і без взаємодії з нітридом бору покриттів виливниць.

#### Порівняльний приклад 4

Порівняльний приклад 4 був ідентичним прикладу 4, за винятком того, що замість 1,1,1,2-тетрафторетану використовували  $\text{SF}_6$ , з такою ж об'ємною швидкістю і такою ж концентрацією в сухому повітрі, що і в прикладі 4. Виготовлені у порівняльному прикладі 4 зливки виявили аналогічні властивості, що і зливки, виготовлені у прикладі 4.

Приклад 4 і порівняльний приклад 4 показують, що запропонований даним винаходом газ можна з успіхом використовувати замість  $\text{SF}_6$  для безперервного виготовлення магнієвих зливків у промисловому масштабі.

#### Приклад 5

Ряд моноблочних зливків чистого магнію виливали у 8кг виливниці в камері з контрольованою атмосферою. Розплавлений метал засмоктували у вакуумі в згадану камеру, щоб заповнити виливницю. Коли виливниця заповнювалась, вакуум знімали, камеру наповнювали покривною газовою композицією і розплавленому металу давали можливість затвердіти. Покривну газову композицію створювали, пропускаючи 0,5л/хв сухого повітря над 50мл фторвуглеводню - рідкого метокси-нонафторбутану. Потік утвореної в результаті газоподібної суміші спрямовували в установку для розливання моноблочних зливків. Виготовили моноблочні зливки із світлою блискучою поверхнею, з дуже малими кількостями шлаку, без загоряння і без взаємодії з нітридом бору покриття виливниці.

#### Приклад 6

Ряд моноблочних зливків чистого магнію виливали у 8кг виливниці в камері з контрольованою атмосферою. Розплавлений метал засмоктували у вакуумі в згадану камеру, щоб заповнити виливницю. Коли виливниця заповнювалась, вакуум знімали, камеру заповнювали покривною газовою композицією, і розплавленому металу давали можливість затвердіти. Покривну газову композицію створювали, пропускаючи 0,5л/хв сухого повітря над 50мл фторвуглеводню - рідкого дігідродекафторпентану. Потік утвореної в результаті газоподібної суміші спрямовували в установку для розливання моноблочних зливків. Виготовили зливки із світлою блискучою поверхнею, з дуже малими кількостями шлаку, без загоряння і без взаємодії з нітридом бору покриттів виливниць.

#### Приклад 7

Піч, що містила 20кг розплавленого магнію з температурою 700°C, покривали газовою композицією. Покривну газову композицію створювали, пропускаючи 0,6л/хв сухого повітря над 50мл гідрофторованого простого ефіру - рідкого метокси-нонафторбутану. Потік утвореної газової суміші спрямовували у піч. Спостерігали хороший захист розплавленого магнію з утворенням тонкої захисної поверхневої плівки. Навмисний розрив цієї поверхневої плівки не викликав загоряння проби розплавленого магнію.

#### Приклад 8

Піч, що містила 20кг розплавленого магнію з температурою 700°C, покривали газовою композицією. Покривну газову композицію створювали, пропускаючи 0,9л/хв сухого повітря над 50мл гідрофторованого простого ефіру - рідкого етокси-нонафторбутану. Потік утвореної газової суміші спрямовували у піч. Спостерігали хороший захист розплавленого магнію з утворенням тонкої захисної поверхневої плівки. Навмисний розрив цієї захисної плівки не викликав загоряння проби розплавленого магнію.

#### Приклад 9

Піч, що містила 20кг розплавленого магнію з температурою 700°C, покривали газовою композицією. Покривну газову композицію створювали, пропускаючи 0,9л/хв сухого повітря над 50мл фторвуглеводню - рідкого дігідродекафторпентану. Потік утвореної в результаті газової суміші спрямовували у піч. Спостерігали хороший захист розплавленого магнію з утворенням тонкої захисної поверхневої плівки. Навмисний розрив цієї поверхневої плівки не викликав загоряння проби розплавленого магнію.

#### Приклад 10

Піч, що містила 20кг розплавленого магнію з температурою 700°C, покривали газовою композицією, що складалась з 0,4об.% діфторетану і решти - сухого повітря. Спостерігали хороший захист розплавленого магнію з утворенням тонкої захисної поверхневої плівки. Навмисний розрив цієї поверхневої плівки не викликав загоряння проби розплавленого магнію.

#### Порівняльний приклад 10

Порівняльний приклад 10 був ідентичним прикладу 10, за винятком того, що замість діфторетану використовували  $\text{SF}_6$  з такою самою концентрацією. Спостерігали хороший захист розплавленого магнію.

Приклад 10 і порівняльний приклад 10 показують, що запропонований даним винаходом інгібітор забезпечує еквівалентний захист розплавленого металічного магнію у порівнянні з  $\text{SF}_6$ .

#### Приклад 11

Магнієві формовані відливки виготовляли, заливаючи вручну розплавлений магній у впорскувальну камеру вертикальної машини для формування-розливання під тиском. Перед заливкою розплавленого магнію у впорскувальну камеру в останню вводили невеликий об'єм чистого 1,1,1,2-тетрафторетану. Це захистило розплавлений магній у камері і відвернуло загоряння розплавленого магнію під час заповнення

виливниці.

#### Приклад 12

Методом лиття у форми з вогнетривкої суміші виготовляли різні деталі з магнію. Перед заповненням оболонкової ливарної форми з вогнетривкої суміші розплавленим магнієм форму продували 1,1,1,2-тетрафторетаном. Це відвернуло загоряння магнію під час твердіння в формі. Після охолодження оболонкову ливарну форму виймали. Магнієва відливка мала хорошу якість поверхні.

#### Приклад 13

Методом лиття у піщані форми виготовляли різні деталі з магнію. Перед заповненням піщаної форми розплавленим магнієм останню продували чистим 1,1,1,2-тетрафторетаном. Це відвернуло загоряння магнію під час твердіння у піщаній формі. Після охолодження піщану форму виймали. Магнієва відливка мала хорошу якість поверхні.

#### Приклад 14

Плавильну піч діаметром 1,6м, що містила 4 тонни розплавленого чистого магнію, покривали газовою композицією, утвореною пропусканням 60л/хв сухого повітря і 0,6л/хв 1,1,1,2-тетрафторетану. Спостерігали хороший захист розплавленого магнію з утворенням тонкої захисної поверхневої плівки.

#### Порівняльний приклад 14

Порівняльний приклад 14 був ідентичним прикладу 14, за винятком того, що замість 1,1,1,2-тетрафторетану використовували  $\text{SF}_6$  з різними об'ємними швидкостями потоків. Об'ємну швидкість сухого повітря підтримували на рівні 60л/хв. Хорошого захисту розплавленого магнію досягли тільки при об'ємній швидкості потоку  $\text{SF}_6$  2л/хв.

Приклад 14 і порівняльний приклад 14 показують, що запропонована даним винаходом покривна газова композиція забезпечує хороший захист розплавленого магнію у промисловому масштабі при концентрації меншій, ніж концентрація композиції на основі  $\text{SF}_6$ .