

В.А. Шаломеев <sup>(1)</sup>, доцент, к.т.н.  
Э.И. Цивирко <sup>(1)</sup>, профессор, д.т.н.  
В.В. Лукинов <sup>(2)</sup>, нач. цеха

## ВЛИЯНИЕ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ЖАРОПРОЧНОСТЬ СПЛАВА МЛ5

<sup>(1)</sup> Запорожский национальный технический университет,

<sup>(2)</sup> АО «Мотор Сич», г. Запорожье

Досліджено вплив титану, цирконію та гафнію на структуроутворення, механічні властивості й жароміцність магнієвого сплаву МЛ5. Встановлено, що зазначені метали у кількості 0,05...1,0 % зміцнюють сплав, підвищують його пластичні властивості та жароміцність.

Исследовано влияние титана, циркония и гафния на структурообразование, механические свойства и жаропрочность магниевого сплава МЛ5. Установлено, что указанные металлы в количестве 0,05...1,0 % упрочняют сплав, повышают его пластические свойства и жаропрочность.

*Введение.* Развитие современного машиностроения требует применения материалов, способных выдерживать большие нагрузки при повышенных температурах с одновременным снижением веса конструкций. С этой точки зрения большой интерес представляют сплавы на основе магния – одного из широко распространенных в природе элементов. По запасам в земной коре магний занимает третье место среди металлов, уступая только алюминию и железу. Он содержится в ряде минералов, но особенно его много в доломите и магнезите. В воде морей и океанов содержится около  $6 \cdot 10^{16}$  т магния, что делает его перспективным материалом как основы для разработки большого количества сплавов [1].

*Состояние вопроса.* Литейные магниевые сплавы – один из самых легких конструкционных материалов, что позволяет их использовать в различных отраслях машиностроения. Ввиду того, что магниевые сплавы в полтора раза легче алюминиевых сплавов и в четыре раза – чугуна и стали, их применение, особенно в фасонном литье, позволяет достигнуть снижения весовых характеристик изделия до 30 % [2].

В настоящее время разработано большое количество магниевых сплавов с участием различных металлов и опубликовано большое количество работ, где рассматриваются механические, физические и коррозионные свойства магниевых сплавов, предназначенных для различных условий эксплуатации. Для получения высокопрочного литья широко применяют сплавы магния, легированные алюминием и цинком (МЛ4, МЛ5, МЛ6), которые имеют достаточно высокие механические свойства и низкую стоимость, но обладают недостаточной жаропрочностью. Сплавы системы «магний-цирконий-неодим» (МЛ9, МЛ10, МЛ19), которые обладают повышенной жаропрочностью, содержат дорогостоящие легирующие элементы, что значительно удорожает изделия из них. Поэтому разработка дешевых магниевых сплавов с повышенным уровнем свойств и жаропрочностью является актуальной задачей [3].

Известно, что жаропрочность литых сплавов обеспечивается двумя факторами [4]:

- введением в сплав легирующих элементов, образующих при кристаллизации и перекристаллизации тугоплавкие фазы;
- легированием основного компонента элементами, входящими в твердый раствор [5], при этом легирующие компоненты должны иметь температуру плавления выше, чем основа сплава.

В связи с этим практический интерес представляет исследование влияния легирования сплава МЛ5 системы «магний-алюминий-цинк» тугоплавкими металлами 4Б подгруппы периодической системы элементов (*Ti*, *Zr*, *Hf*). Эти металлы имеют близкие с магнием атомные радиусы и электроотрицательность [6] и, следовательно, могут образовывать твердые растворы и фазы, упрочняя металлическую матрицу. Температура плавления исследуемых легирующих элементов значительно превышает температуру плавления сплава МЛ5 [7], что должно обеспечить термическую стабильность образующихся фаз и повысить жаропрочность магниевого сплава в целом.

*Постановка задачи.* Данная работа посвящена рациональному выбору легирующих элементов для повышения жаропрочности сплава МЛ5.

*Основная часть исследований.* Для исследований применяли базовый промышленный сплав МЛ5, который выплавляли в тигельной индукционной печи ИПМ-500 номинальной емкостью 0,5 т, мощностью 140 кВт и производительностью 230 кг/ч, а также в газовой раздаточной печи номинальной емкостью 150 кг, в которую вводили возрастающие присадки исследуемых элементов в виде лигатур (0; 0,05; 0,1; 1,0 % – по расчету).

В качестве шихты использовали магний первичный чушковый Мг 90, Мг 95, цинк чушковый Ц2, алюминий первичный чушковый А5, лигатуру на основе алюминия с титаном, цирконием и гафнием. Расплав рафинировали флюсом ВИ-2, подвергали выдержке, заливали при температуре 710 °С в песчано-глинистые формы и получали стандартные образцы с рабочим диаметром 12 мм для механических испытаний. Образцы проходили термическую обработку в печах типа Бельвю и ПАП-4М по режиму: гомогенизация при температуре 415 °С (выдержка 24 ч), охлаждение на воздухе + старение при температуре 215 °С (выдержка 10 ч), охлаждение на воздухе.

Предел прочности и относительное удлинение образцов определяли на разрывной машине Р5 при комнатной температуре, а длительную прочность при температуре 150 °С и напряжении 80 МПа – на разрывной машине АИМА5-2 на образцах с рабочим диаметром 5 мм по ГОСТ 10145-81.

Микроструктуру отливок изучали методом световой микроскопии (Neophot 32) на термически обработанных образцах после травления реактивом, состоящим из 60 % этиленгликоля, 20 % уксусной кислоты, 19 % дистиллированной воды и 1 % азотной кислоты. Микротвердость структурных составляющих сплава определяли на микротвердомере фирмы «Buehler» при нагрузке 0,1 Н.

Химический состав сплава одной плавки, селективно легированного титаном, цирконием и гафнием, удовлетворял требованиям ГОСТ 2856-79 и по содержанию основных элементов находился примерно на одном уровне (8,4 % *Al*; 0,32 % *Zn*; 0,30 % *Mn*; 0,030 % *Si*; 0,014 % *Fe*; 0,005 % *Cu*; остальное – *Mg*).

Макрофрактографическое исследование изломов образцов сплава МЛ5 с титаном, цирконием и гафнием показало, что эти элементы измельчали макрозерно металла (рис. 1).



**Рисунок 1** – Макрофрактограммы изломов образцов из сплава МЛ5,  $\times 5$ :  
а - стандартный сплав; б - 0,1 % Ti; в - 0,1 % Zr; г - 0,1 % Hf

С ростом содержания исследуемых легирующих элементов в сплаве уменьшалось количество эвтектики, размеры структурных составляющих (рис. 2) и расстояние между осями дендритов второго порядка. Влияние этих элементов на микротвердость матрицы увеличивалось от титана к цирконию и гафнию (табл. 1).

**Таблица 1** – Характеристики структурных составляющих сплава МЛ5 с Ti, Zr и Hf

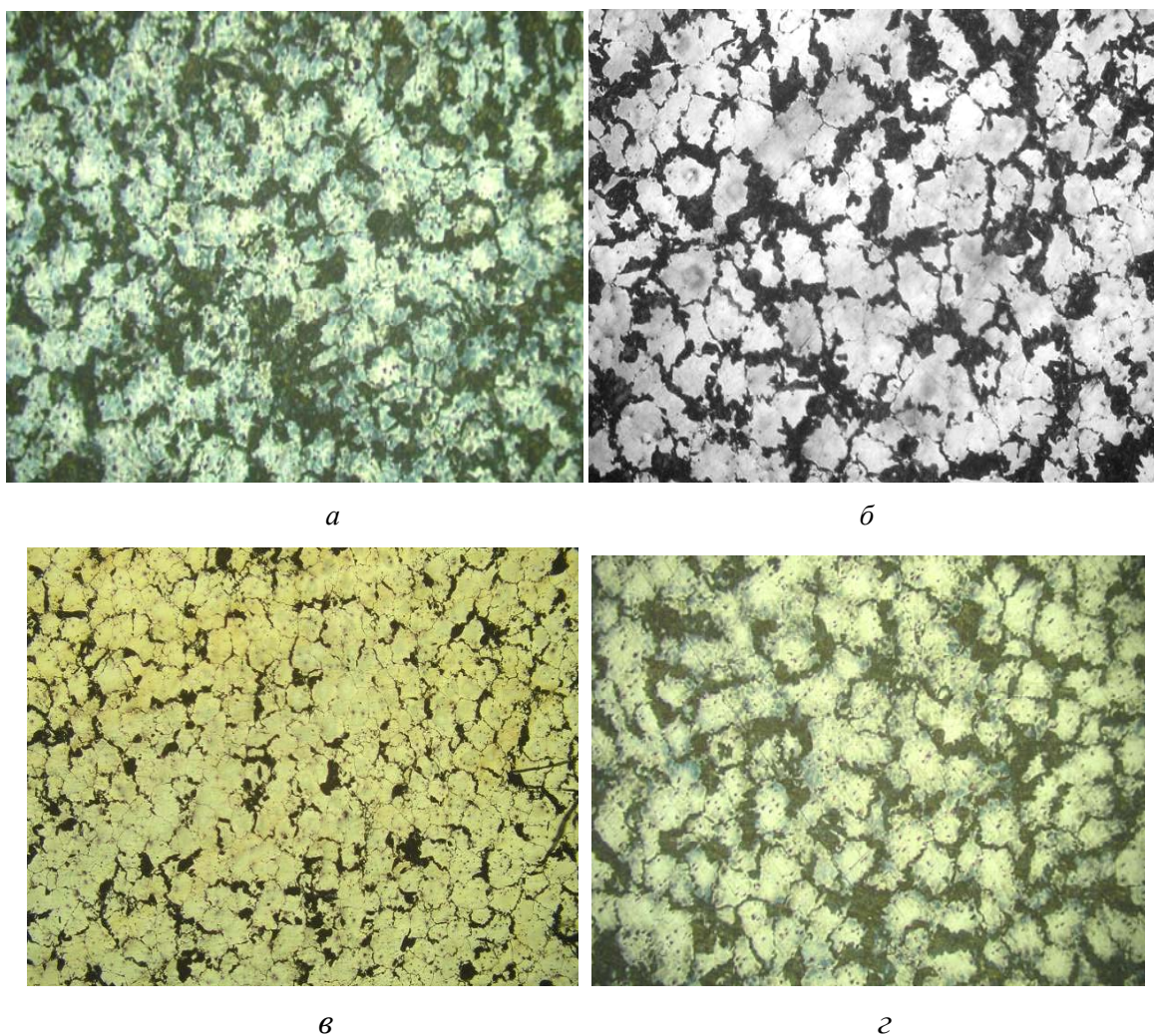
| Элемент     | Содержание, % расч. | Размер микрозерна, мкм | Расстояние между осями дендритов второго порядка, мкм | Микротвердость матрицы, $HV$ , МПа |                      |                         |
|-------------|---------------------|------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------|-------------------------|
|             |                     |                        |                                                       | до термообработки                  | после термообработки | после $\tau_{150}^{80}$ |
| стандартный |                     | 140                    | 21                                                    | 1115,9                             | 1256,5               | 1286,5                  |
| Ti          | 0,05                | 120                    | 18                                                    | 1120,2                             | 1265,6               | 1281,1                  |
|             | 0,10                | 100                    | 16                                                    | 1127,8                             | 1270,7               | 1288,1                  |
|             | 1,00                | 100                    | 16                                                    | 1135,5                             | 1283,3               | 1292,9                  |
| Zr          | 0,05                | 105                    | 17                                                    | 1166,8                             | 1235,3               | 1278,8                  |
|             | 0,10                | 100                    | 16                                                    | 1198,3                             | 1265,6               | 1305,5                  |
|             | 1,00                | 70                     | 16                                                    | 1215,4                             | 1297,9               | 1324,2                  |
| Hf          | 0,05                | 110                    | 17                                                    | 1188,9                             | 1256,6               | 1318,9                  |
|             | 0,10                | 100                    | 16                                                    | 1233,5                             | 1294,4               | 1346,6                  |



|  |      |    |    |        |        |        |
|--|------|----|----|--------|--------|--------|
|  | 1,00 | 70 | 16 | 1270,4 | 1321,1 | 1387,7 |
|--|------|----|----|--------|--------|--------|

Примечание: в таблице приведены средние значения параметров

Исследуемые элементы способствовали измельчению интерметаллидной фазы, при этом ее объемный процент увеличивался с повышением концентрации исследуемых элементов в сплаве (табл. 2). В структуре исходного сплава МЛ5 наблюдали как пластинчатые, так и сферические интерметаллиды. Введение легирующих элементов в пределах 0,05...0,1 % (мас.) интенсивно увеличивает объемный процент сферических интерметаллидов при неизменном объемном проценте пластинчатых. Дальнейшее увеличение концентрации элементов приводит к незначительному повышению объемного процента сферических интерметаллидов, находящихся внутри зерна и к значительному повышению объемного процента пластинчатых.



**Рисунок 2** – Микроструктура образцов из сплава МЛ5, х 100:  
*а* - стандартный сплав; *б* - 0,1 % Ti; *в* - 0,1 % Zr; *г* - 0,1 % Hf.

Микрорентгеноспектральный анализ интерметаллидных фаз сплава МЛ5 с титаном, цирконием и гафнием показал наличие этих элементов в составе интерметаллидов, при этом исследуемые интерметаллиды имели следующий состав:

– при легировании титаном: 35,49 % Mg; 21,80 % Ti; 21,57 % Si; 21,14 % Al;

– при легировании цирконием: 71,40 % Zr; 14,77 % Mg; 10,98 % Al; 1,55 % Si; 1,30 % Mn;  
– при легировании гафнием: 34,90 % Al; 32,30 % Mn; 24,27 % Mg; 5,15 % Si; 3,38 % Hf.

**Таблица 2** – Объемный процент интерметаллидов (V) и его распределение по размерным группам в сплаве МЛ15 с Ti, Zr и Hf

| Эле-<br>мент | Содер-<br>жание,<br>%, расч. | Распределение интерметаллидов ( $V \cdot 10^{-3}$ , %) по<br>размерным группам, мкм |            |            |             |              |              |         |
|--------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------|-------------|--------------|--------------|---------|
|              |                              | -2                                                                                  | +2<br>-3,9 | +4<br>-7,9 | +8<br>-11,5 | +11,6<br>-15 | +15,1<br>-19 | Всего   |
| стандартный  |                              | 6/0                                                                                 | 18/54      | 36/30      | 30/12       | 30/12        | 18/0         | 138/108 |
| <i>Ti</i>    | 0,05                         | 60/0                                                                                | 84/60      | 54/36      | 24/24       | 12/0         | 6/0          | 240/120 |
|              | 0,10                         | 90/18                                                                               | 126/78     | 18/30      | 18/18       | 6/0          | 0/0          | 258/144 |
|              | 1,00                         | 120/60                                                                              | 168/66     | 24/36      | 18/18       | 6/0          | 0/0          | 336/180 |
| <i>Zr</i>    | 0,05                         | 36/6                                                                                | 30/42      | 54/30      | 18/42       | 6/0          | 12/0         | 156/120 |
|              | 0,10                         | 60/18                                                                               | 30/84      | 60/30      | 18/24       | 0/0          | 12/0         | 180/156 |
|              | 1,00                         | 66/60                                                                               | 54/84      | 126/24     | 12/12       | 6/0          | 0/0          | 264/180 |
| <i>Hf</i>    | 0,05                         | 66/6                                                                                | 84/78      | 42/36      | 24/24       | 12/6         | 6/6          | 234/156 |
|              | 0,10                         | 66/12                                                                               | 132/120    | 84/36      | 12/8        | 12/0         | 0/0          | 306/186 |
|              | 1.00                         | 126/72                                                                              | 84/108     | 96/24      | 18/0        | 0/0          | 0/0          | 324/204 |

Примечание: в числителе и знаменателе - объемный процент пластинчатых и сферических интерметаллидов соответственно

Исследуемые интерметаллиды, имеющие сложный состав и содержащие тугоплавкие элементы, могут иметь повышенную температуру плавления и стабилизировать структурное состояние сплава при работе в условиях повышенных температур.

Содержание титана, циркония и гафния в интервале 0,05...0,1 % повышает пластичность сплава МЛ15 за счет измельчения зерна, структурных составляющих и увеличения количества сферических интерметаллидов, располагающихся в центре зерен и являющихся дополнительными центрами кристаллизации. Однако с увеличением содержания легирующих элементов в сплаве до 1,0 % пластичность металла уменьшается за счет образования избыточного количества пластинчатых интерметаллидов, располагающихся по границам зерен и охрупчивающих металл. Титан, цирконий и гафний повышали также предел прочности и жаропрочность сплава. Эффективность их влияния на свойства сплава увеличивалась от титана к цирконию и гафнию и повышалась с ростом их содержания в металле (табл. 3).

**Таблица 3** – Механические свойства и жаропрочность сплава МЛ15 с Ti, Zr и Hf

| Элемент     | Содержание, %, расч. | Механические свойства |              |                      |              | $\tau_{150}^{80}$ , час |
|-------------|----------------------|-----------------------|--------------|----------------------|--------------|-------------------------|
|             |                      | до термообработки     |              | после термообработки |              |                         |
|             |                      | $\sigma_B$ , МПа      | $\delta$ , % | $\sigma_B$ , МПа     | $\delta$ , % |                         |
| стандартный |                      | 165,3                 | 2,8          | 231,8                | 2,9          | 141,4                   |
| Ti          | 0,05                 | 166,8                 | 3,3          | 240,3                | 5,1          | 216,5                   |
|             | 0,1                  | 170,0                 | 3,0          | 245,4                | 6,0          | 262,4                   |
|             | 1,0                  | 172,2                 | 3,0          | 258,5                | 4,4          | 295,1                   |
| Zr          | 0,05                 | 184,2                 | 3,4          | 269,0                | 3,8          | 225,5                   |
|             | 0,1                  | 170,4                 | 3,8          | 277,2                | 4,6          | 274,1                   |
|             | 1,0                  | 167,6                 | 3,7          | 280,4                | 3,6          | 298,4                   |
|             | 0,05                 | 172,2                 | 2,2          | 254,4                | 4,0          | 230,3                   |

|           |     |       |     |       |     |       |
|-----------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|
| <i>Hf</i> | 0,1 | 176,6 | 2,4 | 260,0 | 4,9 | 288,3 |
|           | 1,0 | 184,4 | 2,2 | 278,2 | 4,2 | 422,1 |

Примечание: приведены средние значения параметров

Таким образом, титан, цирконий и гафний являются эффективными легирующими элементами, способными повышать весь комплекс механических свойств сплава и его жаропрочность.

На основании проведенных исследований разработаны новые жаропрочные магниевые сплавы на базе сплава МЛ5, содержащие титан, цирконий и гафний, для эксплуатации в условиях повышенных температур [8-10].

#### *Выводы*

1. Легирование сплава МЛ5 титаном, цирконием и гафнием способствует повышению микротвердости металла, измельчению его структурных составляющих и увеличению объемного процента интерметаллидов, которые имеют сложный состав и обогащены соответствующими легирующими элементами.

2. Титан, цирконий и гафний в количестве от 0,05 до 0,10 % (мас.) повышают прочность, пластичность и жаропрочность магниевого сплава.

3. Рассмотренные элементы являются перспективными легирующими компонентами для разработки новых магниевых сплавов при работе в условиях повышенных температур.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Никулин, Л. В.* Литье под давлением магниевых сплавов [Текст] / Л. В. Никулин., Т. Н. Липчин, М. Л. Заславский. – М. : Машиностроение, 1978. – 181 с. – Библиогр. : с. 177-179.
2. Авиационные материалы. Избранные труды 1932-2007 г.г. [Текст] / Юбилейный научно-технический сборник / Под ред. Е. Н. Каблова. – М. : ВИАМ, 2007. – 389 с.
3. *Дорохина, Л. Н.* Легкие цветные металлы и сплавы [Текст] : справочник. Т. 2. / Л. Н. Дорохина, З. Н. Таужнянская, Л. Ф. Никерова. – М. : ЦНИИцветмет, 2000. – 416 с. – Библиогр. : с. 411-415. – ISBN 5-00-000696-8.
4. *Григорович, В. К.* Жаропрочность и диаграммы состояния [Текст] / В. К. Григорович. – М. : Металлургия, 1969. – 322 с. – Библиогр. : с. 317-322.
5. *Гуляев, Б. Б.* Физико-химические основы синтеза сплавов [Текст] / Б. Б. Гуляев. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1980. – 192 с. – Библиогр. : с. 183-191.
6. *Шаломеев, В. А.* Химический состав магниевых сплавов и их жаропрочность [Текст] / В. А. Шаломеев, Э. И. Цивирко // Вісник двигунобудування. – 2009. – № 2. – С. 126-133.
7. *Шаломеев, В. А.* Вплив легування на жароміцність сплаву МЛ5 [Текст] / В. А. Шаломеев // Металознавство та обробка металів. – 2010. – № 1. – С. 48-52.
8. Жароміцний ливарний сплав на основі магнію [Текст] : пат. 41995 Україна, МПК<sup>7</sup> С 22 С 23/00 / *Шаломеев В. А., Цивірко Е. І., Лукінов В. В.* та ін.; заявник й патентовласник Запорізьк. нац. техн. ун-тет. – № 200812895; заявл. 05.11.08; опубл. 25.06.09. – Бюл. № 12. – 2009. – 4 с.
9. Жароміцний ливарний сплав на основі магнію з підвищеною рідинотекучістю [Текст] : пат. 41996 Україна, МПК<sup>7</sup> С 22 С 23/00. / *Шаломеев В. А., Цивірко Е. І., Лукінов В. В.* та ін. ; заявник й патентовласник Запорізьк. нац. техн. ун-тет. – № 200812898; заявл. 05.11.08; опубл. 25.06.09. – Бюл. № 12. – 2009. – 4 с.
10. Ливарний сплав на основі магнію з підвищеними властивостями [Текст] : пат. 42033 Україна, МПК<sup>7</sup> С 22 С 23/00 / *Шаломеев В. А., Цивірко Е. І., Лукінов В. В.* та ін.;

заявник й патентовласник Запорізьк. нац. техн. ун-тет. – № 200814231; заявл. 10.12.08;  
опубл. 25.06.09. – Бюл. № 12. – 2009. – 6 с.

Стаття надійшла до редакції 15.12.2011

р.  
Рецензент, проф. В.І. Гонтаренко