

## ЛИТЫЕ МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

*Запорожский национальный технический университет*

Обґрунтовано вибір легуючих елементів для поліпшення властивостей магнієвих сплавів. Встановлено вплив хімічного складу і структурних складових сплаву на властивості литого металу. Показано взаємозв'язок діаграм стану та температури плавлення легуючих елементів з жароміцністю магнієвих сплавів.

Обоснован выбор легирующих элементов для улучшения свойств магниевых сплавов. Установлено влияние химического состава и структурных составляющих сплава на свойства литого металла. Показана взаимосвязь диаграмм состояния и температуры плавления легирующих элементов с жаропрочностью магниевых сплавов.

*Введение.* Развитие современной техники, где наряду с обычными требованиями к деталям, требуется уменьшение их массы, делает применение конструкционных материалов на основе магния все более перспективным. При этом постоянно растущие требования к эксплуатационной надежности и долговечности работы механизмов обуславливают необходимость улучшения качественных показателей отливок из магниевых сплавов. Поэтому магниевые сплавы с высокими механическими свойствами и жаропрочностью востребованы для обеспечения более надежной и безопасной эксплуатации машин и механизмов [1].

*Состояние вопроса.* В настоящее время проводится ряд исследований по изучению влияния легирующих элементов на физико-механические и эксплуатационные свойства магниевых сплавов [2-4]. Однако число работ, посвященных выяснению природы упрочнения таких сплавов при их легировании и модифицировании, взаимосвязи их со структурным состоянием металла ограничено.

Основные способы получения высокой прочности у литых сплавов при сохранении достаточной вязкости следующие [5-6]: образование сложнолегированных твердых растворов, создание оптимальной структуры термической обработкой, упрочнение металлов и сплавов дисперсными частицами. Для обеспечения высоких свойств литых магниевых сплавов желательное сочетание всех трех способов.

Сложнолегированные твердые растворы образуются в результате растворимости элементов в магнии при определенной близости их атомных диаметров, которые, согласно Юм-Розери [7], должны отличаться не более чем на 15 %. Если это правило не соблюдается, то происходит понижение энергии связи атомов растворителя и легирующих элементов и вследствие искажения кристаллической решетки матрицы растворимость их уменьшается.

Другим важным условием растворимости элемента в металле-основе, по данным Даркена-Гурри [8], а также Гшнейднера [9] и Уоббера [10], является небольшая разность в значениях электроотрицательности, которая не должна превышать 0,2...0,4. Из анализа поведения магния при легировании различными элементами следует, что образование сплавов на основе магния вследствие его электроположительной природы осложняет создание металлических соединений.

*Постановка задачи.* Из всего многообразия элементов лишь немногие из них, имеющие благоприятный фактор по соотношению атомного диаметра ( $\leq 15\%$ ) и электроотрицательности ( $\leq 0,4$ ), способны образовывать твердые растворы с магнием,

упрочняя его [11].

Для повышения жаропрочности сплава при его легировании необходимо, чтобы температура плавления легирующих элементов была выше температуры плавления основы сплава [12]. Поэтому перспективными элементами для легирования магниевых сплавов с целью повышения как физико-механических свойств, так и жаропрочности, являются неодим (*Nd*), германий (*Ge*), серебро (*Ag*), кремний (*Si*), (*Y*), скандий (*Sc*), цирконий (*Zr*), титан (*Ti*) и гафний (*Hf*).

Генезис диаграмм состояния магния с легирующими элементами (от германия к гафнию) показал, что с повышением температуры плавления элемента происходит трансформация диаграмм состояния от эвтектического типа к перитектическому. При этом с ростом температуры плавления элемента повышается и температура плавления промежуточных фаз, обеспечивая гетерогенную структуру, устойчивую к воздействию повышенных температур.

Целью настоящей работы было исследование влияния вышеуказанных элементов на структурообразование, механические свойства и длительную прочность при повышенных температурах отливок из магниевого сплава МЛ5.

*Методика исследований.* Магниевый сплав МЛ5 (% мас.: 7,5...7,9 *Al*; 0,15...0,5 *Mn*; 0,2...0,8 *Zn*) выплавляли в индукционной тигельной печи ИПМ-500 по серийной технологии. Расплав рафинировали флюсом ВИ-2 в раздаточной печи и порционно отбирали ковшем расплав. В отобранную порцию расплава вводили возрастающие присадки лигатур соответствующих элементов (0; 0,05; 0,1; 1,0 % – по расчету). После растворения лигатур, расплав вновь подогревали до  $790 \pm 5$  °С, опуская ковш в печь, выдерживали 15 мин. и заливали им песчано-глинистые формы для получения стандартных образцов с рабочим диаметром 12 мм. Образцы для механических испытаний проходили термическую обработку в печах 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.

Длительную прочность при температуре 150 °С и напряжении 80 МПа определяли на разрывной машине «АИМА 5-2» на образцах с рабочим диаметром 5 мм по ГОСТ 10145-81.

Химический состав отливок из магниевых сплавов контролировали с помощью оптических эмиссионных спектрометров «SPECTROMAXx» и «SPECTROMAXxF», фотоэлектрических спектрометров МФС-8 и ТФС-36, ЕДРФ спектрометра «SPECT-RO XEPOS».

Макро- и микроструктуру исследуемых сплавов изучали методами световой микроскопии («Neophot 32», «OLYMPUS IX 70»), а также с использованием программно-аппаратного комплекса «Видеотест-Структура 5.0» на базе металлографического микроскопа «Axiovert 40MAT».

Качественную и количественную оценку структурных составляющих сплава проводили методами «Л» и «П» по ГОСТ 1778-70.

Микрорентгеноспектральный анализ структурных составляющих магниевых сплавов выполняли на электронном микроскопе «JSM-6360LA».

*Основная часть исследований.* Химический состав сплава различных вариантов микролегирования удовлетворял требованиям ГОСТ 2856-79 и по содержанию основных элементов находился примерно на одном уровне (7,6 % *Al*; 0,28 % *Mn*; 0,35 % *Zn*; 0,02 % *Fe*; 0,005 % *Cu*; 0,04 % *Si*).



*a*

*б*

*в*

**Рисунок 1** – Макроструктура изломов образцов,  $\times 5$ : *a* - 99,9 % Mg, *б* - МЛ5, *в* - МЛ5 + 0,1 % Zr

Макрофрактографическое исследование изломов литых образцов из чистого магния показало наличие хрупкой крупокристаллической структуры (рис. 1,*a*). Макроструктура стандартного сплава МЛ5 была заметно измельченной (рис. 1,*б*), а введение легирующих элементов в сплав обеспечивало в изломе матовую мелкокристаллическую структуру (рис. 1,*в*).

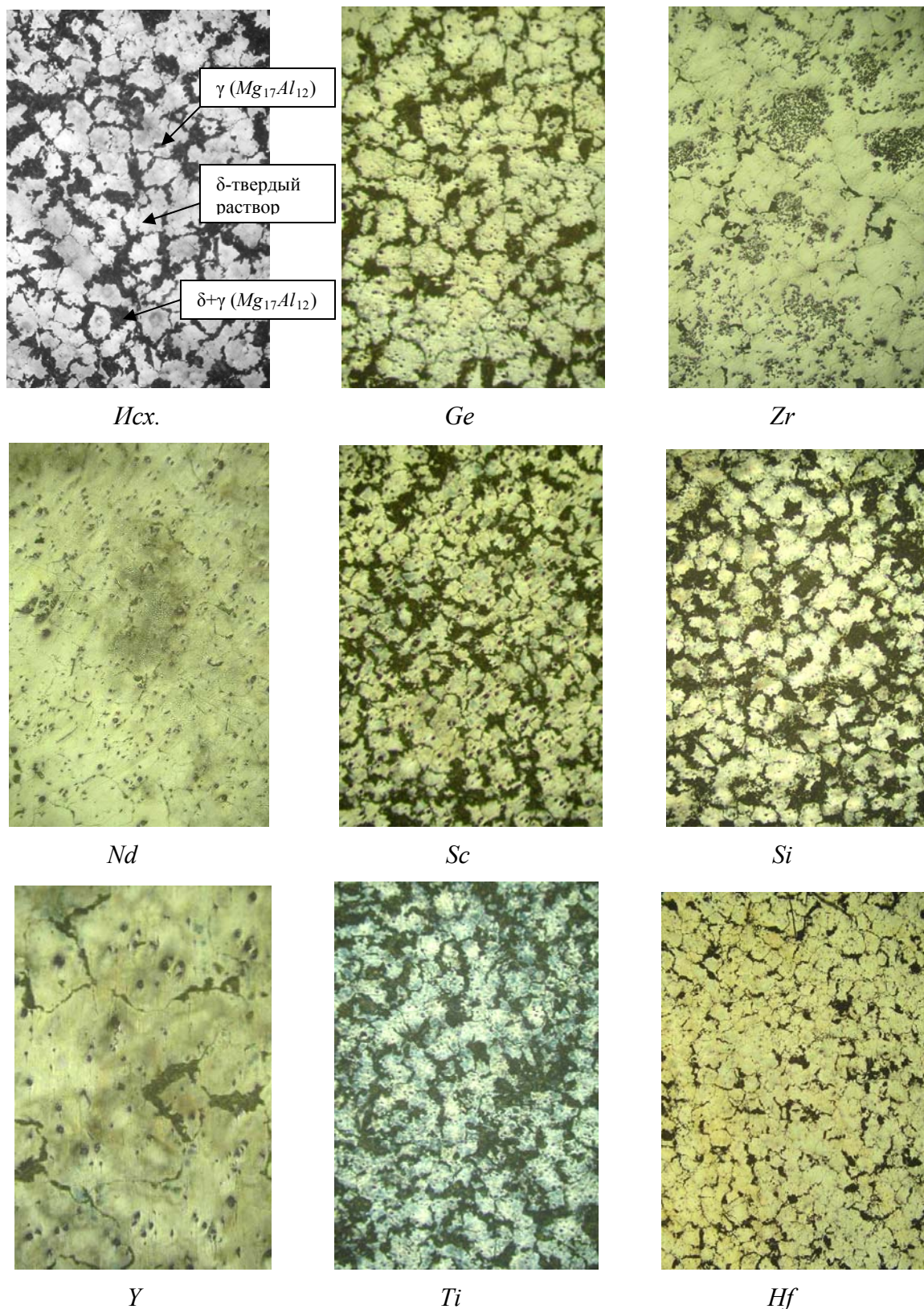
**Таблица 1** – Характеристики структурных составляющих (средние значения) сплава МЛ5 с различными легирующими элементами

Элемент	Содержание, % мас.	Расстояние между осями дендритов 2 <sup>го</sup> порядка, мкм	Величина микрзерна, мкм.	Микротвердость, НВ, МПа	Элемент	Содержание, % мас.	Расстояние между осями дендритов 2 <sup>го</sup> порядка, мкм	Величина микрзерна, мкм.	Микротвердость, НВ, МПа
Mg (99,9 %)	-	40	300	524	Zr	0,050	17	105	1235,3
						0,100	16	100	1265,6
						1,000	16	70	1297,9
Mg (99,9 %) + Al	0,045 0,096 8,500	35 30 25	210 200 170	582,0 646,7 1226,5	Hf	0,050	17	110	1256,6
						0,100	16	100	1294,4
						1,000	15	70	1321,1
МЛ5	0,320	23	140	1257,6	Si	0,047	19	130	1276,5
						0,120	17	120	1313,5
Sc	0,050 0,100 1,000	18 17 16	120 100 90	1465,7 1547,1 1675,0	Ge	0,055	19	125	1233,4
						0,095	18	100	1244,6
						1,090	17	90	1287,5
Y	0,050 0,100 1,000	18 17 17	130 130 100	1385,6 1451,8 1630,0	Ag	0,046	18	120	1227,4
						0,120	18	100	1357,2
						0,980	17	90	1390,7
Nd	0,050 0,100 1,000	18 17 17	120 100 90	1290,0 1390,5 1407,6	Ti	0,050	18	120	1265,6
						0,100	16	100	1270,7
						1,000	16	100	1283,3

Микроструктура сплава МЛ5 представляла собой  $\delta$ -твердый раствор с наличием эвтектики типа  $\delta+\gamma(Mg_{17}Al_{12})$  и интерметаллидов  $\gamma(Mg_{17}Al_{12})$ . Введение в сплав легирующих элементов способствовало уменьшению расстояния между осями дендритов второго порядка (с 20 до 16 мкм) и размеров структурных составляющих (табл. 1),



а также дроблению эвтектики (рис. 2).



**Рисунок 2** – Влияние элементов (мас. доля 0,1 %) на микроструктуру сплаву МЛ5, х 200

Легирование сплава МЛ5 элементами *Si*, *Sc*, *Ti*, *Ge*, *Y*, *Zr*, *Ag*, *Nd* и *Hf* измельчало микроструктуру на 30...40 %, повышало микротвердость структурных составляющих, способствовало измельчению интерметаллидных фаз. Внутри каждой из подгрупп

периодической системы влияние элементов на измельчение зерна усиливалось с увеличением заряда ядра атома этих элементов. При этом интенсивнее измельчали зерно элементы 4а подгруппы: *Ti*, *Zr* и *Hf*.

В структуре сплава МЛ5 наблюдались пластинчатые и округлые интерметаллидные фазы. С повышением содержания исследуемых легирующих элементов в сплаве МЛ5 увеличивалось количество интерметаллидов, менялись их химический состав (табл. 2), морфология и топология.

**Таблица 2** – Химический состав интерметаллидов в сплаве МЛ5, легированного различными химическими элементами

Вариант легирования сплава	Содержание элементов, % мас.				
	Легирующий элемент	<i>Mn</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Mg</i>
стандартный сплав	-	1,80	14,85	1,36	81,99
серебро	78,41	0,30	2,12	1,33	17,84
скандий	32,65	6,49	26,87	-	33,99
У	15,74	46,36	34,33	0,58	2,99
ниодим	31,26	1,37	44,25	0,16	22,96
титан	21,80	-	21,14	21,57	35,49
цирконий	71,40	1,30	10,98	1,55	14,77
гафний	1,16	34,67	34,94	2,38	26,85
кремний	52,36	0,02	1,22	-	46,40
германий	19,84	-	2,68	16,83	60,65

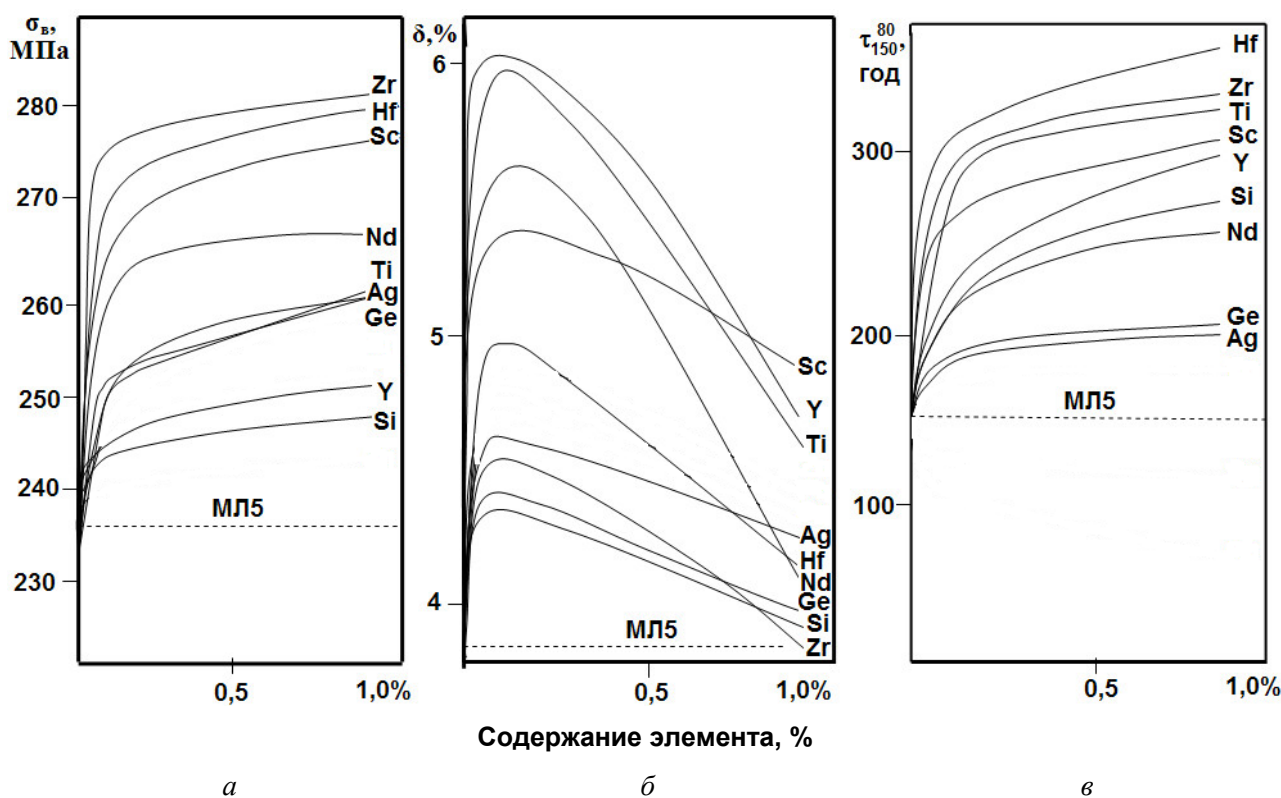
Введение в сплав МЛ5 0,05...0,1 % исследуемых элементов интенсивно увеличивало количество округлых интерметаллидов и незначительно – пластинчатых. При содержании легирующих элементов в сплаве ~ 1,0 % незначительно росло количество округлых включений, находящихся внутри зерна, и интенсивно - пластинчатых, что способствовало измельчению зерна. С ростом общего количества интерметаллидов повышалась прочность металла. Анализ распределения интерметаллидов по размерным группам показал, что в исходном сплаве МЛ5 преобладали пластинчатые интерметаллиды размерной группы 4...15 мкм. Округлые интерметаллиды в основном представлены размерной группой 2,0...11,5 мкм. В магниевом сплаве исследуемые легирующие элементы смещали размеры включений в сторону меньших групп (до 2,0...7,9 мкм – для округлых и 2,0...11,5 мкм – для пластинчатых). При этом повышение содержания легирующих в сплаве увеличивало количество интерметаллидов с размерами меньше 2,0 мкм и уменьшало число интерметаллидов размерами более 11,6 мкм. Установлено, что с увеличением количества интерметаллидов в сплаве МЛ5 заметно измельчалось микрзерно.

С ростом количества интерметаллидов повысились прочность и жаропрочность магниевом сплава МЛ5. Пластичность же сплава в зависимости от количества интерметаллидов имела нелинейную зависимость, повышаясь до 100...150 штук на 50 мм длины шлифа и снижаясь при дальнейшем увеличении их количества.

Установили, что на свойства магниевом сплава влияет не только количество выделившейся интерметаллидной фазы, но и ее топология и морфология. Положительно влияли на свойства сплава вытянутые интерметаллиды размером менее 8,0 мкм, округлые – до размера 11,6 мкм. Следовательно, округлая форма интерметаллидов является более предпочтительной для повышения свойств сплава. Большее упрочнение сплава обеспечивали округлые интерметаллиды меньших размерных групп.

Повышение пластичности сплава наблюдали только при содержании исследуемых элементов в количестве 0,05...0,10 %, когда увеличивалась доля округлых интерметаллидов и измельчалось зерно. При дальнейшем увеличении содержания легирующих элементов в сплаве (до 1,0 %) одновременно с измельчением микроструктуры существенно возрастало количество интерметаллидов, что приводило к охрупчиванию металла и снижению его пластичности.

По влиянию на прочность сплава (от максимального к минимальному) легирующие элементы распределялись в следующий ряд: *Zr, Hf, Sc, Nd, Si, Ge, Ti, Ag, Y*. При содержании 0,05...0,1 % мас. вводимых элементов повышалась и пластичность сплава. Заметно улучшалась пластичность сплава МЛ5 при содержании 0,05...0,1 % мас. *Y, Ti, Sc, Nd, Hf*, слабее – *Si, Ge, Ag* (рис. 3).

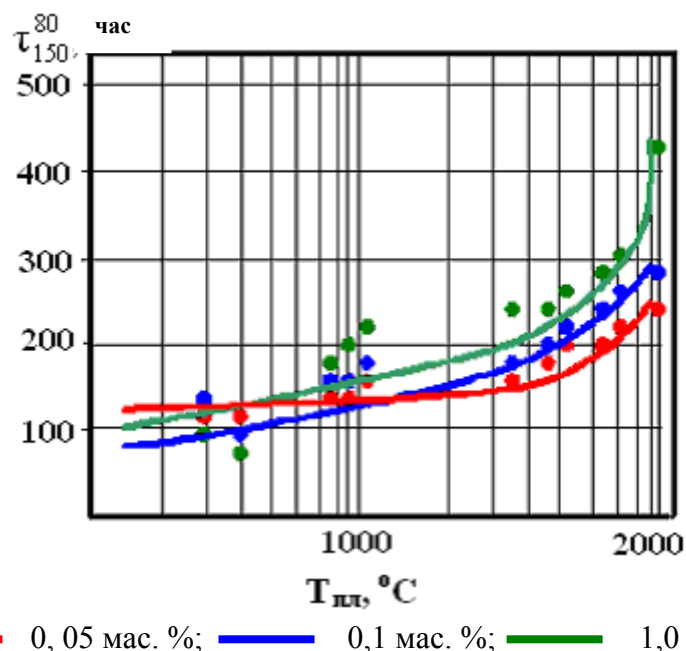


**Рисунок 3** – Влияние легирования на прочность (а), пластичность (б) и жаропрочность (в) сплава МЛ5 (пунктиром указан уровень свойств стандартного сплава)

Жаропрочность сплава МЛ5 заметно повышалась с увеличением температуры плавления легирующих элементов от германия к гафнию, а так же их содержания (рис. 4).

На основании проведенных исследований был разработан ряд магниевых сплавов, обладающих повышенными механическими свойствами и жаропрочностью [13-14], которые проходят промышленное опробование на ряде машиностроительных предприятий.





**Рисунок 4** - Влияние температуры плавления легирующих элементов сплава МЛ5 на его жаропрочность

*Выводы.* На основании выбранных критериев (близость атомных диаметров  $\leq 15\%$ ; электроотрицательность:  $\leq 0,4$ ; температура плавления легирующего элемента больше температуры плавления магния) определены элементы, положительно влияющие на структуру и свойства отливок из магниевого сплава МЛ5. Перспективными элементами для улучшения жаропрочности магниевого сплава приняты *Nd, Ge, Ag, Y, Sc, Zr, Si, Ti* и *Hf*.

Показано, что элементы *Sc, Ti, Ge, Y, Zr, Si, Ag, Nd* и *Hf* в магниевых сплавах образуют комплексные интерметаллидные фазы, отличающиеся топологией и морфологией. Под их влиянием на 30...40 % измельчается макро- и микроструктура металла и повышается микротвердость структурных составляющих. Сильнее упрочняют сплав добавки *Zr, Hf, Sc*, а повышают пластичность - добавки *Y* и *Ti*. Скандий и неодим одновременно улучшают оба показателя свойств.

Установлено влияние размера интерметаллидной фазы, ее морфологии и топологии на механические свойства отливок из магниевых сплавов. В сплаве МЛ5 с элементами *Sc, Ti, Ge, Y, Zr, Si, Ag, Nd* и *Hf* при содержании 0,05...0,1 % каждого образуются преимущественно округлые интерметаллиды, измельчающие зерно и повышающие пластичность металла. С ростом содержания легирующих в сплаве до 1,0 % увеличиваются размеры вытянутых интерметаллидов. С увеличением общего количества интерметаллидов прочность металла повышалась.

Установлено, что жаропрочность магниевых сплавов зависит, в первую очередь, от количества термостойкой интерметаллидной фазы, состав которой связан с температурой плавления легирующих элементов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богуслаев, В. А. Авиационно-космические материалы и технологии [Текст] / В. А. Богуслаев, А. Я. Качан, Н. Е. Калинина. – Запорожье : Изд-во ОАО «Мотор Сич», 2009. – 351 с. – Библиогр. : с. 347-350. – ISBN 966-2906-01-0.
2. Rourke, D. J. Magnesium-current status and future prospects [Text] / D. J. Rourke // Proc. Intern. Magnesium Conf. in conjunction with METEER 2000: Magnesium New Business Oppor-

- tunies. – Brescia. – 2000. – С. 14-23.
3. Сон, К. Е. Исследования и разработки применения магниевых сплавов в Южной Корее [Текст] / К. Е. Сон, М. Ч. Канг, К. Х. Ким // Литейное производство. – 2006. – № 1. – С. 8-10.
  4. Настоящее и будущее магниевых сплавов в нашей цивилизации [Текст] / Х. Дюринга, П. Майер, Д. Фехнер и др. // Литейное производство. – 2006. – № 1. – С. 4-7.
  5. Корнилов, И. И. Физико-химические основы жаропрочности сплавов [Текст] / И. И. Корнилов. – М. : Изд-во АН СССР, 1961. – 214 с. – Библиогр. : с. 112-113.
  6. Осипов, К.А. Вопросы теории жаропрочности металлов и сплавов [Текст] / К.А. Осипов, М. : Изд-во АН СССР, 1960. – 323 с. – Библиогр. : с. 232-233.
  7. Юм-Розери. Структура металлов и сплавов [Текст] / Юм-Розери, В. Рейнор. – М. : Металлургиздат, 1959. – 391 с. – Библиогр. : с. 98-99.
  8. Даркен, Л. С. Физическая химия металлов [Текст] / Л. С. Даркен, Р. В. Гурри. - М. : Металлургиздат, 1960. – 245 с. – Библиогр. : с. 198-200.
  9. Гшнейдер, К. А. Сплавы редкоземельных металлов [Текст] / К. А. Гшнейдер. – М. : Мир, 1965. – 185 с. – Библиогр. : с. 124-126.
  10. Уоббер, Дж. Металлургия и металловедение плутония и его сплавов [Текст] / Дж. Уоббер. – М. : Госатомиздат, 1962. – с. 102. – Библиогр. : с. 77-79.
  11. Гороновский, И. Т. Краткий справочник по химии [Текст] / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. – Київ : Наукова думка, 1987. – 829 с. – Библиогр. : с. 677-680.
  12. Григорович, В. К. Жаропрочность и диаграммы состояния [Текст] / В. К. Григорович. – М. : Металлургия, 1969. – 323 с. – Библиогр. : с. 270-272.
  13. Жароміцний ливарний сплав на основі магнію [Текст] : пат. 41995 Україна, МПК7 С 22 С 23/00 / Шаломєєв 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. – 4 с.
  14. Жароміцний ливарний сплав на основі магнію з підвищеною рідинотекучістю [Текст]: пат. 41996 Україна, МПК7 С 22 С 23/00. / Шаломєєв 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. – 4 с.

Стаття надійшла до редакції 27.10.2012 р.

Рецензент, проф. Е.І. Цивірко