

УДК 669.721.5

Д-р техн. наук В. А. Шаломєєв, Ю. О. Зеленюк, д-р техн. наук Е. І. Цивірко

Запорізький національний технічний університет, м. Запоріжжя

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ МАГНІЄВОГО СПЛАВУ
МЛ-5 З ЛЕГКОПЛАВКИМИ МЕТАЛАМИ

Досліджували вплив легкоплавких металів в литому магнієвому сплаві Мл-5 на його структурні складові, механічні властивості та корозійну стійкість в водному розчині хлористого натрію. Встановлено, що сплав, легований легкоплавкими металами, за механічними властивостями (межа міцності на відносно подовження) задовольняє нормативним вимогам діючого стандарту. Присутність легкоплавких металів в сплаві Мл-5 суттєво знижує швидкість корозії металу.

Ключові слова: магнієвий сплав, олово, свинець, цинк, інтерметалід, швидкість корозії, межа міцності, жароміцність.

Виливки із магнієвого сплаву Мл-5 знайшли широке використання в сучасному машинобудуванні, особливо для авіаційної, автомобільної, приладобудівної та хімічної промисловості. Повторне використання металобрухту із магнієвого сплаву може привести до появи в його складі таких легкоплавких металів, як олово, свинець та збільшеного вмісту цинку. В діючому стандарті на хімічний склад сплаву Мл-5 [1] дозволяється присутність цинку в межах 0,2–0,8% (ваг.), але навіть не розглядається серед домішок присутність свинцю та олова.

В порівнянні з магнієм олово та свинець мають досить низьку температуру плавлення й в декілька разів більшу питому вагу (табл. 1), що, з першого погляду, може привести до появи в виливках дендритної та зональної ліквідації, а також рідкої фази при термічній обробці металу. В той же час магній з оловом, свинцем та цинком може утворювати тверді розчини, так як згідно з Юм-Розері [2] їхні атомні радіуси відрізняються не більше ніж на 15% (табл. 1), а електронегативність

цих елементів відповідно до дослідження Даркена, Гуррі [3], Гшнейднера [4] й Уоббера [5] не перевищує 0,2...0,4 (табл. 1).

В проведеному дослідженні вивчали вплив олова, свинцю та підвищеного вмісту цинку на структуру та властивості виливків із сплаву Мл-5.

Магнієвий сплав Мл-5 (% ваг.): (8,62 Al; 0,32 Zn; 0,26 Mn; 0,030 Si; 0,016 Fe; 0,02 Cu; зал. Mg) виплавили в тигельній печі ІПМ-500 і рафінували флюсом ВІ-2 при 740–760 °С. Рафінований розплав відбирали нагрітим ковшем ємністю 12 кг, куди вводили олово марки О1пч і свинець марки С3 з розрахунку отримати в металі 0,05; 0,1; 1,0 ваг.%, а також цинк марки Ц2 – 1,0 ваг.%. Одержаним розплавом заливали піщано-глинисті форми для одержання литих зразків (механічні випробування).

Термічну обробку виливків проводили в печі ПАП-4М за режимом: нагрівання до 415±5 °С, витримка 15 годин, охолодження на повітрі і старіння при 200±5 °С витримка 8 годин, охолодження на повітрі.

Таблиця 1 – Атомні радіуси (Аг), електронегативність (Е/В), температура плавлення та питома вага елементів

Елемент	Атомні радіуси (чисельник) та їх співвідношення (знаменник) в % відносно магнію	Електронегативність (чисельник) та °х співвідношення (знаменник) відносно магнію	Температура плавлення, °С	Питома вага, г/см ³
Олово(Sn)	$\frac{0,158}{1,3}$	$\frac{0,75}{0,19}$	232	7,3
Свинець(Pb)	$\frac{0,175}{-9,4}$	$\frac{0,78}{0,22}$	324	11,40
Цинк(Zn)	$\frac{0,138}{13,8}$	$\frac{0,66}{0,10}$	419	7,14
Магній(Mg)	0,160	0,56	650	1,74

Хімічний склад виливків визначали за допомогою оптичного емісійного спектрометра «SPECTROMAX» і фотоелектричного спектрометра МФС-8.

Мікроструктуру сплавів вивчали методами якісної та кількісної металографії на мікроскопі «Neophot 32» за ГОСТ 1778-80. Хімічний аналіз інтерметалідів вивчали на електронному мікроскопі – мікроаналізаторі з енергодисперсійною приставкою РЕММА 202М.

Механічні властивості зразків визначали на розривній машині «INSTRUN» 2801 за ГОСТ 1497-84. Тривалу міцність при температурі 150 °С та навантаженні 80 МПа (τ_{150}^{80} , год) визначали за ГОСТ 9651-84.

Корозійні випробування зразків ($\varnothing 10 \times 6$ мм) проводили в водному розчині з вмістом 0,9% NaCl при температурі $36 \pm 1,0$ °С, в ультратермостаті УТ-15.

Корозійну стійкість K , г/(м²·д) розраховували по формулі (1):

$$K = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot \tau}, \text{ г/(м}^2 \cdot \text{д)}, \quad (1)$$

де m_0 – вага зразка до випробування, г;

m_1 – вага зразка після випробування і видалення продуктів корозії хромовим ангідридом, г;

S – площа поверхні зразка до випробування, м².

τ – тривалість випробування, діб.

Металографічні дослідження показали, що мікроструктура сплаву Мл-5 з різним вмістом олова, свинцю та цинку являла собою δ -твердий розчин з наявністю інтерметалідів в середині та по межах зерен. Хімічний склад інтерметалідів змінювався при введенні легкоплавких елементів (табл. 2). Так, в інтерметалідах спостерігається заміщення магнію цинком та алюмінієм (легування цинком), а також оловом та свинцем при введенні їх в сплав.

Введення свинцю та підвищеного вмісту цинку в сплав Мл-5 зменшувало відстань між осями дендритів другого порядку (табл. 3). На розміри мікрозерна суттєво впливали всі легуючі елементи.

Таблиця 2 – Хімічний склад інтерметалідів у сплаві Мл-5, легуваному Sn,Pb та Zn

Сплав	Вміст елементів, ваг. %						
	Mg	Al	Si	Mn	Zn	Pb	Sn
Стандартний сплав Мл-5	81,99	14,85	1,36	1,8	-	-	-
Мл-5 з Zn	47,12	40,78	0,15	-	17,35	-	-
Мл-5 з Pb	66,46	20,65	0,54	0,03	-	12,32	-
Мл-5 з Sn	68,19	2,96	2,66	-	-	-	26,19

Таблиця 3 – Структура та властивості сплаву Мл-5 з Sn,Pb та Zn

Елемент	Вміст елемента ваг. %	Відстань між осями дендритів 2 ^{го} порядку, мкм	Розмір мікрозерна, мкм	Інтерметаліди		Механічні властивості			Середня швидкість корозії, г/(м ² ·д)
				Середній розмір, мкм	Об'ємний, %	σ_B , МПа	δ , %	Жароміцність (τ_{150}^{80}), год	
Sn	0,047	16	125	3,2	3,40	232,2	4,2	140,7	75,0
	0,14	15	100	2,9	1,73	241,1	4,5	135,4	60,1
	1,15	15	90	3,6	3,14	255,4	4,3	101,7	59,9
Pb	0,057	18	135	2,8	1,50	230,0	4,5	133,6	7,6
	0,13	16	110	2,7	3,24	238,8	4,7	113,4	-
	0,98	15	80	5,5	3,16	250,5	4,4	79,8	-
Zn	0,32	23	140	2,3	2,00	232,6	2,9	141,8	219,4
	(серійний) 0,97	18	100	4,0	2,50	240,0	4,5	151,5	62,2
Вимоги	ГОСТ 2856-79	-	-	-	-	$\geq 226,0$	$\geq 2,0$	-	-

Встановлено, що при зростанні вмісту хімічних елементів, температура плавлення яких нижче температури плавлення магнію, від 0 до 1,15 ваг. % спостерігається тенденція збільшення об'ємного вмісту інтерметалідів (табл. 3). Одночасно пройшла глобуляризація інтерметалідів і підвищився їх середній розмір (рис. 1, б).

Кількісна металографічна оцінка інтерметалідів методом «П» показала, що із збільшенням вмісту олова в сплаві Мл-5 зменшується доля інтерметалідів більшого розміру (табл. 4). Зростання вмісту свинцю від 0,057 до 0,98 ваг. % підвищило кількість інтерметалідів у 3,5 рази за рахунок мілких включень розмірами від 0,05 до 3,6 мкм (табл. 4). Підвищення вмісту цинку (0,97 ваг. %) в сплаві Мл-5 забезпечило меншу загалом кількість інтерметалідів за рахунок росту долі включень з розмірами більшими 3,6 мкм.

Механічними випробуваннями встановлено, що зразки сплаву Мл-5, легованого оловом, свинцем і цинком, задовольняють вимогам ГОСТ 2856-79 (табл. 3). При цьому спостерігається чітка тенденція збільшення межі міцності сплаву при вмісті легкоплавких металів 0,97...1,15 ваг. % (рис. 1, а), а також при зростанні середнього розміру інтерметалідів (рис. 1, в). Значення відносного подовження зразків сплаву Мл-5 з легкоплавкими металами було майже на одному рівні ($\delta = 4,2...4,7\%$) (табл. 3) і більш ніж в 2 рази перевищувало вимоги стандарта.

Збільшення вмісту олова та свинцю в сплаві Мл-5 привело до помітного погіршення жароміцності металу (табл. 3). Підвищений вміст цинку практично не змінив цей показник (рис. 2, а).

Корозійні випробування показали, що введення в сплав Мл-5 легкоплавких елементів в декілька разів зменшує швидкість корозії металу (табл. 3). При цьому встановлено функціональну прямолінійну залежність, коли із збільшенням загальної кількості інтерметалідів зростає швидкість корозії сплаву Мл-5 (рис. 2, б).

Висновки

1. Багаторазові використання відходів та брухту із магнієвих сплавів може привести до накопичення в них домішок таких легкоплавких металів як олово, свинець, цинк.

2. Олово, свинець та цинк за своїми електронними параметрами утворюють з магнієм тверді розчини, з яких виділяються інтерметалідні включення.

Збільшення вмісту цих елементів в сплаві Мл-5 (не більше 1 ваг. %) змінило в ньому форму, розмір, кількість та вміст інтерметалідів. Так, вони стали крупнішими та глобулярної форми.

3. Сплав Мл-5 легований оловом, свинцем та цинком (вміст кожного не більше 1 ваг. %) за механічними властивостями (межа міцності на відносьне подовження) задовольняє нормативним вимогам діючого ГОСТ 2856-79, але при цьому зменшується жароміцність металу.

Таблиця 4 – Розподіл інтерметалідів в сплаві Мл-5 за розмірними групами (метод «П» ГОСТ 1778-80)

Елемент	Вміст елемента, % мас.	Кількість інтерметалідів на площині 1 мм ²						
		Загальна	За розмірними групами, мкм					
			0,5–0,9	0,91–1,8	1,81–3,6	3,61–7,3	7,31–14,6	>14,61
Sn	0,047	$\frac{1299^*}{100}$	$\frac{221}{17}$	$\frac{284}{22}$	$\frac{385}{30}$	$\frac{152}{12}$	$\frac{233}{18}$	$\frac{24}{2}$
	0,14	$\frac{1534}{100}$	$\frac{397}{26}$	$\frac{320}{21}$	$\frac{357}{23}$	$\frac{360}{25}$	$\frac{100}{7}$	-
	1,15	$\frac{1210}{100}$	$\frac{219}{18}$	$\frac{266}{22}$	$\frac{260}{21}$	$\frac{310}{26}$	$\frac{150}{12}$	$\frac{5}{1}$
Pb	0,057	$\frac{928}{100}$	$\frac{288}{31}$	$\frac{397}{43}$	$\frac{206}{22}$	$\frac{192}{21}$	$\frac{100}{11}$	$\frac{5}{1}$
	0,13	$\frac{2796}{100}$	$\frac{618}{22}$	$\frac{858}{31}$	$\frac{704}{25}$	$\frac{374}{13}$	$\frac{323}{8}$	$\frac{10}{1}$
	0,98	$\frac{3437}{100}$	$\frac{835}{24}$	$\frac{1142}{33}$	$\frac{778}{23}$	$\frac{497}{14}$	$\frac{182}{5}$	$\frac{3}{1}$
Zn	0,32	$\frac{2365}{100}$	$\frac{673}{28}$	$\frac{768}{32}$	$\frac{476}{20}$	$\frac{321}{14}$	$\frac{124}{5}$	$\frac{3}{1}$
	0,97	$\frac{1161}{100}$	$\frac{149}{13}$	$\frac{106}{9}$	$\frac{293}{25}$	$\frac{559}{48}$	$\frac{41}{4}$	$\frac{13}{1}$

Примітка: * – чисельник – кількість інтерметалідів, шт.; знаменник – % від загальної кількості.

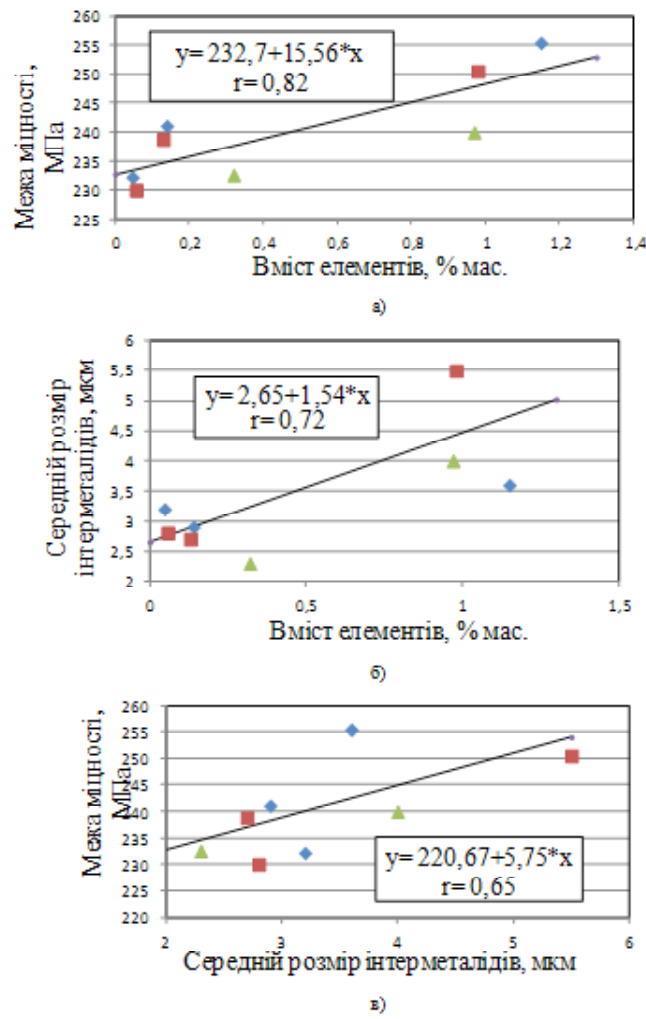


Рис. 1. Вплив вмісту елементів (♦ - Sn, ■ - Pb, ▲ - Zn) в сплаві Мл-5 на міцність (а) та середній розмір інтерметалідів (б)

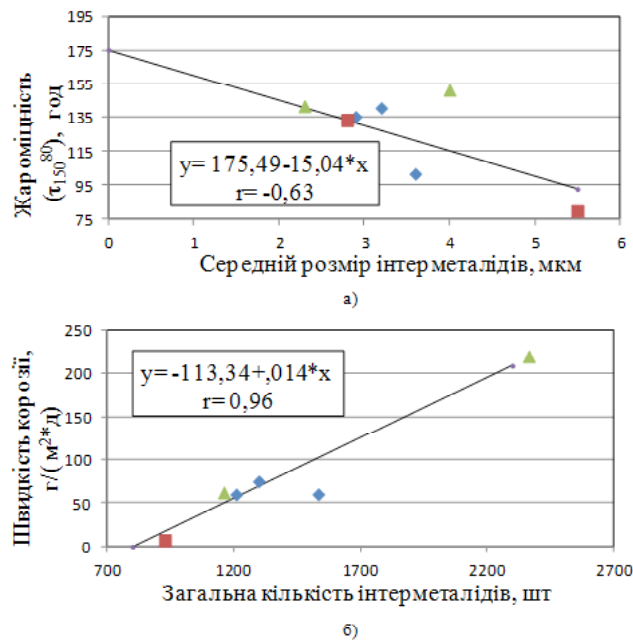


Рис. 2. Вплив легкоплавких елементів (♦ - Sn, ■ - Pb, ▲ - Zn) на жароміцність (а) та швидкість корозії (б) сплаву Мл-5

4. Корозійні випробування одержаних сплавів з легкоплавкими металами у водному розчині з 0,9 % NaCl показали, що присутність легкоплавких металів в сплаві Мл-5 суттєво знижує швидкість корозії металу, особливо ефективно покращує цей показник присутній в сплаві свинець.

5. Встановлена достовірна залежність: збільшення загальної кількості інтерметалідів приводить до підвищення швидкості корозії сплаву Мл-5.

Список літератури

1. Сплавы магниевые литейные. Марки: ГОСТ 2856-79. – [Действ. от 01.01.81]. – М. : Издательство стандартов, 1981. – 4 с.

2. Юм-Розери. Структура металлов и сплавов / Юм-Розери, В. Рейнор. – М. : Металлургиздат, 1959. – 391 с.
3. Даркен Л.С. Физическая химия металлов / Л. С. Даркен, Р. В. Гурри. – М. : Металлургиздат, 1960. – 582 с.
4. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов / К. А. Гшнейднер. – М. : «Мир», 1965. – 185 с.
5. Уоббер Дж. Металлургия и металловедение плутония и его сплавов / Дж. Уоббер. – Госатомиздат, 1962. – 102 с.

Поступила в редакцию 28.03.2014

Шаломеев В.А., Зеленик Ю.А., Цивирко Э.И. Структура и свойства магниевого сплава МЛ-5 с легкоплавкими металлами

Исследовали влияние легкоплавких металлов в литом магниевом сплаве Мл-5 на его структурные составляющие, механические свойства и коррозионную стойкость в водном растворе хлористого натрия. Установили, что сплав, легированный легкоплавкими металлами, по механическим свойствам (предел прочности и относительное удлинение) удовлетворяет нормативным требованиям действующего стандарта. Присутствие легкоплавких металлов в сплаве Мл-5 существенно снижает скорость коррозии металла.

Ключевые слова: магниевый сплав, олово, свинец, цинк, интерметаллид, скорость коррозии, предел прочности, жаропрочность.

Shalomeyev V., Zelenyuk J., Tsvirko E. Structure and properties of magnesium alloy of ml-5 with fusible metal

Probed influence of fusible metals in the cast magnesium alloy of MI-5 on his structural constituents, mechanical properties and inoxidizability in water solution of chlorous sodium. Set that an alloy had been alloyed fusible metal-lami on mechanical properties (tensile strength and relative lengthening) of udovle-tvoryaet to the normative requirements of operating standard. Being of fusible metals in the alloy of MI-5 substantially reduces speed of korozii metal.

Key words: magnesian alloy, tin, lead, zinc, intermetalid, speed of corrosion, durability pre-del, thermal stability.