

УДК 621.74:669.721

**Канд. техн. наук В. А. Шаломеев, д-р техн. наук Э. И. Цивирко,
д-р техн. наук Ю. Н. Внуков**

Запорожский национальный технический университет

МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ С ПОВЫШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Исследовано влияние Nd, Ge, Ag, Si, Y, Sc, Zr, Ti, Hf на структурообразование, механические свойства и жаропрочность сплава Мл-5. Проведен качественный и количественный анализ интерметаллидных фаз. Показана роль интерметаллидов в структурообразовании магниевых сплавов и их влияние на свойства отливок.

Ключевые слова: магниевый сплав, легирование, механические свойства, жаропрочность, интерметаллиды, микроструктура, морфология.

Магниевые сплавы, обладающие малым удельным весом, достаточно высокими свойствами и хорошей обрабатываемостью, находят все большее применение в различных областях машиностроения [1]. Применение отливок из магниевых сплавов позволяет существенно снизить массу агрегатов, что обеспечивает увеличение КПД, повышение скорости, полезной нагрузки, дальности пробега, снижение расхода топлива. Постоянно растущие требования к эксплуатационной надежности и долговечности машин и механизмов обуславливают необходимость повышения свойств отливок из магниевых сплавов [2]. Поэтому получение улучшенных магниевых сплавов с повышенным комплексом свойств является актуальной задачей.

Улучшение свойств магниевых сплавов достигается путем их легирования с образованием многокомпонентных твердых растворов, обеспечивая упрочнение кристаллической решетки растворителя атомами растворимых элементов [3,

4], и тугоплавких фаз, возникающих при взаимодействии элементов сплава с вводимыми элементами [5].

Образование сложнoleгированных растворов обусловлено растворимостью элемента в основе сплава и определяется близостью их атомных диаметров, которые, согласно Юм-Розери [6], должны отличаться не более чем на 15 %.

Другим условием растворимости элемента в металле-основе по данным Даркена и Гурри [7] является небольшая разность их электроотрицательности, которая не должна превышать 0,4.

Важным условием повышения жаропрочности сплава при легировании является то, что температура плавления легирующих элементов должна быть выше температуры плавления основы сплава [8].

На основании вышеизложенных критериев, из всего многообразия химических элементов периодической системы Д. И. Менделеева были опробованы Nd, Ge, Ag, Si, Y, Sc, Zr, Ti, Hf (табл. 1).

Таблица 1 – Атомные радиусы (A_r), электроотрицательность (\mathcal{E}/O), соотношение их по отношению к магнию и температуры плавления ($T_{пл}$) элементов [9]

Элемент	$A_{r\text{Эл}}$, пм	$(A_{r\text{Mg}} - A_{r\text{Эл}}) / A_{r\text{Mg}}$, %	$\mathcal{E}/O_{\text{Эл}}$	$\mathcal{E}/O_{\text{Mg}} - \mathcal{E}/O_{\text{Эл}}$	$T_{пл}$, °C
Mg	160	–	0,56	–	650
Si	136	15,0	0,83	-0,27	1416
Sc	164	1,2	0,53	0,03	1539
Ti	146	8,8	0,61	-0,04	1668
Ge	139	13,1	0,84	-0,28	937
Y	181	-13,1	0,48	0,08	1495
Zr	160	0	0,57	-0,01	1860
Ag	144	10,0	0,56	0	961
Nd	182	-13,8	0,95	-0,39	1024
Hf	159	0,6	0,50	0,06	2220

Исследовали влияние Nd, Ge, Ag, Si, Y, Sc, Zr, Ti, Hf на структурообразование, механические свойства и жаропрочность отливок из магниевого сплава Мл-5.

Магниевый сплав Мл-5 выплавляли в индукционной тигельной печи ИПМ-500 по серийной технологии. Расплав рафинировали флюсом ВИ-2 в раздаточной печи, из которой порционно отбирали ковшем расплав. В него вводили возрастающие присадки соответствующих элементов (0; 0,05; 0,1; 1,0 % – по расчету), подогревали до 790 ± 5 °С и выдерживали 15 мин. Полученным расплавом заливали песчано-глинистые формы для получения стандартных образцов с рабочим диаметром 12 мм (ГОСТ 2856-79). Образцы для механических испытаний проходили термическую обработку в печах типа Бельвю и ПАП-4М по режиму: гомогенизация при температуре 415 °С (выдержка 24 часа), охлаждение на воздухе + старение при температуре 215 °С (выдержка 10 часов), 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.

Микроструктуру отливок изучали методом оптической микроскопии («Neophot 32») на термически обработанных образцах после травления реактивом, состоящем из 1 % азотной кислоты, 20 % уксусной кислоты, 19 % дистиллированной воды, 60 % этиленгликоля.

Микротвердость структурных составляющих сплава определяли на микротвердомере фирмы «Buehler» при нагрузке 0,1 Н.

Фазовый анализ структурных составляющих магниевых сплавов изучали на электронном микроскопе – микроанализаторе с энергодисперсионной приставкой РЭММА 202М и РЭМ 16И.

Количественный подсчет интерметаллидной фазы и распределение ее по размерным группам проводился по ГОСТ 1778-70 [10].

Химический состав сплава Мл-5 исследуемых вариантов удовлетворял требованиям ГОСТ 2856-79 и по содержанию основных элементов находился примерно на одном уровне (8,6 % Al; 0,28 % Mn; 0,35 % Zn; 0,02 % Fe; 0,005 % Cu; 0,04 % Si).

Анализ макроструктуры отливок из сплава Мл-5 показал, что все элементы, имеющие благоприятный фактор по отношению к магнию, измельчали макрозерно, при этом, расстояние между осями дендритов 2-го порядка уменьшалось с 20 до 16 мкм (табл. 2).

Таблица 2 – Характеристики структуры, механические свойства и жаропрочность отливок из сплава Мл-5 с Nd, Ge, Ag, Si, Y, Sc, Zr, Ti, Hf

Содерж. элементов, % масс.	Расст. между дендрит. 2-го порядка, мкм	Размер микрозерна, мкм	Микротверд. матрицы, НВ, МПа	Мех. св-ва		τ_{150}^{80} , ч	
				σ_b , МПа	δ , %		
–	20	140	1256,5	228,4	3,2	141,2	
Ag	0,046	18	120	1270,2	235,6	3,8	141,9
	0,12	18	100	1310,1	243,4	3,6	145,4
	0,98	17	90	1355,9	261,2	3,4	190,5
Y	0,05	18	130	1465,7	254,4	4,4	180,5
	0,1	17	130	1547,1	260,0	5,0	192,4
	1,0	17	100	1675,0	278,2	4,5	272,5
Nd	0,05	18	120	1290,0	244,4	5,1	165,4
	0,1	17	100	1390,5	235,0	6,0	186,5
	1,0	17	90	1407,6	238,5	5,0	234,2
Sc	0,05	18	120	1358,6	269,0	5,9	208,5
	0,1	17	100	1451,8	277,2	6,1	222,2
	1,0	16	90	1630,0	280,4	4,6	283,4
Ge	0,05	19	125	1233,4	237,8	4,7	161,5
	0,1	18	100	1244,6	246,4	4,1	182,2
	1,0	17	90	1287,5	254,2	3,8	194,8
Si	0,05	19	130	1276,5	232,2	4,6	168,7
	0,1	17	120	1313,5	241,4	4,5	190,9
	1,0	16	100	1334,5	145,8	4,2	251,2
Ti	0,05	18	120	1270,6	229,2	3,8	216,5
	0,1	16	100	1265,7	232,8	4,0	262,4
	1,0	16	100	1283,3	240,1	3,6	295,4
Zr	0,05	17	105	1235,3	256,6	4,6	225,5
	0,1	16	100	1265,6	236,5	4,8	274,2
	1,0	16	70	1297,9	225,4	4,2	298,4
Hf	0,05	17	110	1256,6	233,3	4,0	230,5
	0,1	16	100	1294,4	241,4	3,7	288,4
	1,0	15	70	1321,1	249,8	3,6	422,2

Микроструктура отливок из опытных сплавов так же измельчалась. С увеличением содержания исследуемых элементов размер микрозерна уменьшался (табл. 2). Влияние элементов на измельчение зерна усиливалось с увеличением порядкового номера элементов в периодической системе и было обусловлено увеличением их главного квантового числа. При этом, интенсивнее измельчали зерно элементы подгруппы: Ti ($3d^24s^2$), Zr ($4d^25s^2$) и Hf ($5d^26s^2$).

Качественный анализ структуры сплавов, содержащих различные элементы, показал наличие как вытянутых, так и округлых комплексных интерметаллидных фаз, содержащих соответствующие легирующие элементы (табл. 3).

Количественный анализ показал, что с повышением содержания исследуемых элементов в сплаве увеличивалось количество интерметаллидной фазы (рис. 1).

При содержании в сплаве 0,05–0,1 % легирующего элемента интенсивно увеличивалось количество округлых интерметаллидов и незначительно – вытянутых. Дальнейшее повышение содержания элементов в сплаве приводило к незначительному росту количества округлых включений, находящихся внутри зерна, и интенсив-

ному – вытянутых. Большое количество округлых включений внутри зерна приводило к его измельчению и некоторому повышению пластичности исследуемых сплавов. Увеличение суммарного количества интерметаллидов с ростом содержания элементов в сплавах положительно влияло на прочностные характеристики металла. Анализ распределения интерметаллидов по размерным группам показал, что в исходном сплаве Мл-5 преобладали вытянутые интерметаллиды, большинство из которых находились в размерной группе 4...15 мкм. Округлые интерметаллиды, в основном, представлены размерной группой 2...7,9 мкм. Легирование магниевого сплава исследуемыми элементами приводило к измельчению интерметаллидной фазы, их распределение по размерным группам смещалось в сторону меньших размеров (до 2...11,5 – для округлых и < 2...7,9 – для вытянутых). С повышением содержания исследуемых элементов в сплаве увеличивалось количество интерметаллидов с размерами меньше 2 мкм и уменьшалось число крупных интерметаллидов (> 11,6 мкм). Последнее способствовало измельчению зерна. При этом установлена зависимость уменьшения размера микрозерна с увеличением количества интерметаллидов (рис. 2).

Таблица 3 – Химический состав интерметаллидных фаз в сплаве Мл-5, легированного различными элементами

Легиру- эл-т	Состав интерметаллидов, % масс.							
	Mg	Al	Si	Mn	C	O	Fe	Эл-т
Ag	15,70	1,88	1,09	0,24	4,02	7,10	–	69,90
Y	2,79	32,11	0,54	43,42	3,58	2,85	–	14,71
Nd	22,13	42,61	0,61	1,32	1,59	2,06	–	30,12
Sc	33,02	26,87	–	7,46	–	–	–	32,65
Ge	59,68	2,63	16,65	–	0,46	1,32	–	19,25
Si	45,85	1,21	51,85	0,02	0,69	0,37	–	–
Ti	20,72	12,89	16,21	–	–	32,76	–	13,38
Zr	13,71	9,73	1,45	1,30	1,22	4,37	–	68,59
Hf	0,90	34,54	1,98	34,17	1,07	–	25,38	1,06

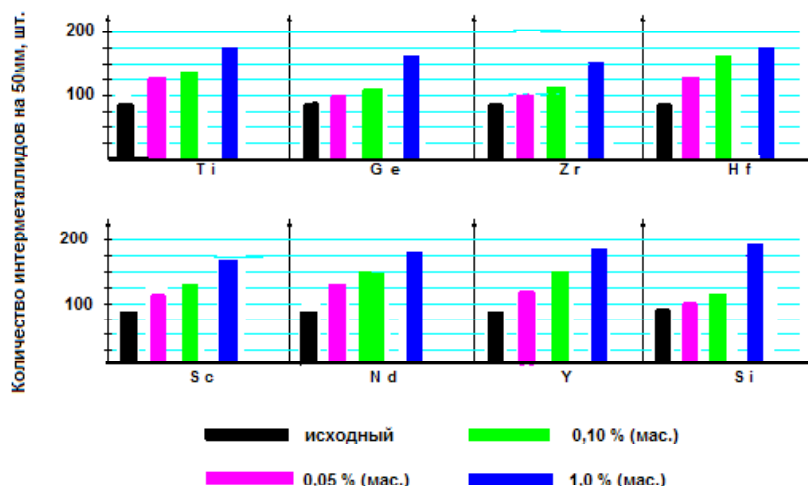
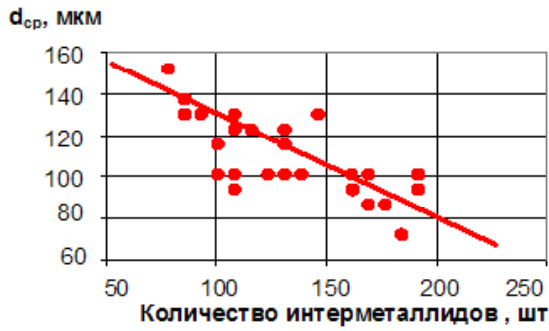


Рис. 1. Влияние содержания элементов на количество интерметаллидов в отливках из сплава Мл-5



$$[d_{cp}] = 212,52 - 0,47 [N], r = - 0,82$$

Рис. 2. Влияние количества интерметаллидов на размер зерна в отливках из сплава Мл-5

Влияние количества интерметаллидов на прочность и жаропрочность магниевого сплава также имеет линейный характер (рис. 3, 4, 5). Интерметаллиды, образующиеся при введении того или иного элемента и располагающиеся как внутри зерна, так и по его границам, упрочняли его и повышали жаропрочность сплава. Пластичность же сплава в зависимости от количества интерметаллидов имеет нелинейную зависимость.

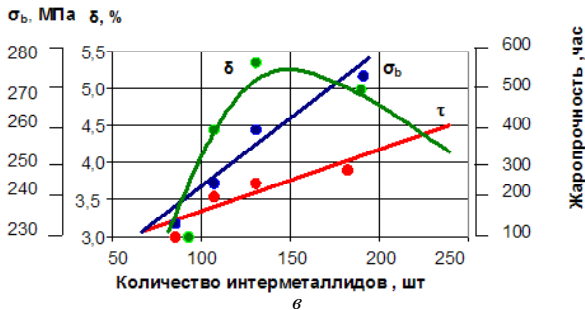
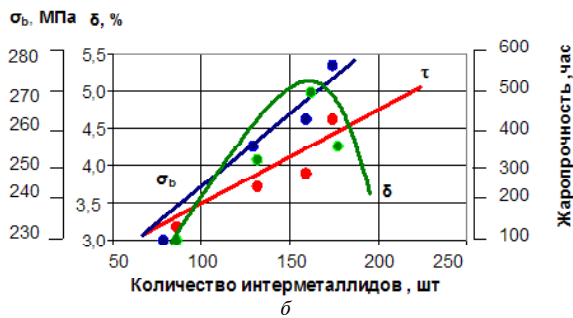


Рис. 3. Влияние количества интерметаллидов на свойства отливок из сплава Мл-5, легированного:
а – Zr, б – Hf, в – Sc

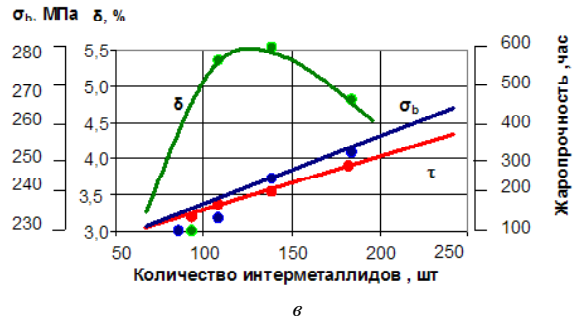
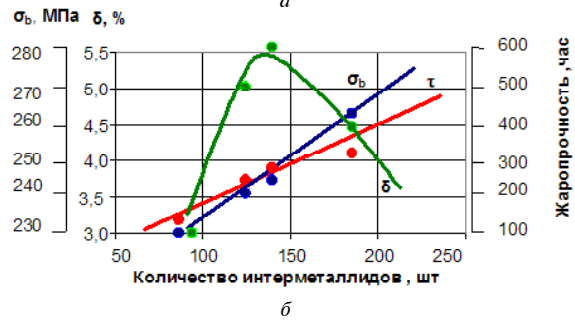
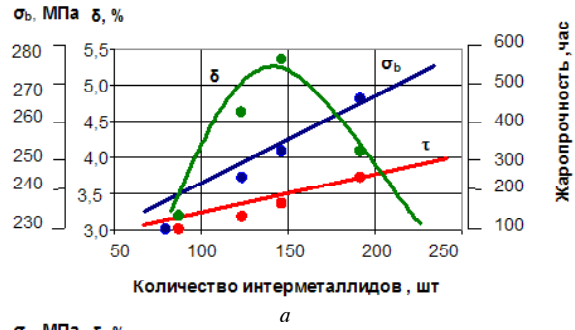


Рис. 4. Влияние количества интерметаллидов на свойства отливок из сплава Мл-5, легированного:
а – Nd, б – Ti, в – Y

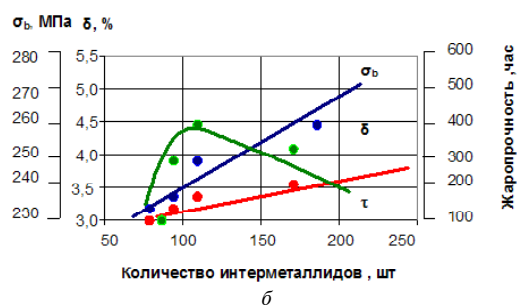
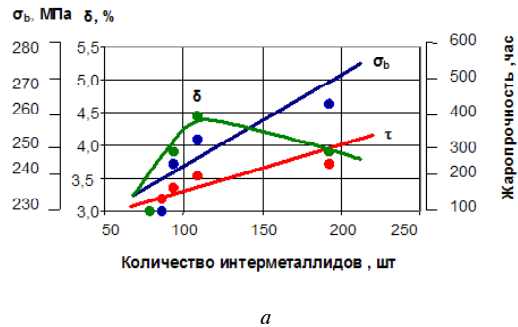


Рис. 5. Влияние количества интерметаллидов на свойства отливок из сплава Мл-5, легированного:
а – Si, б – Ge

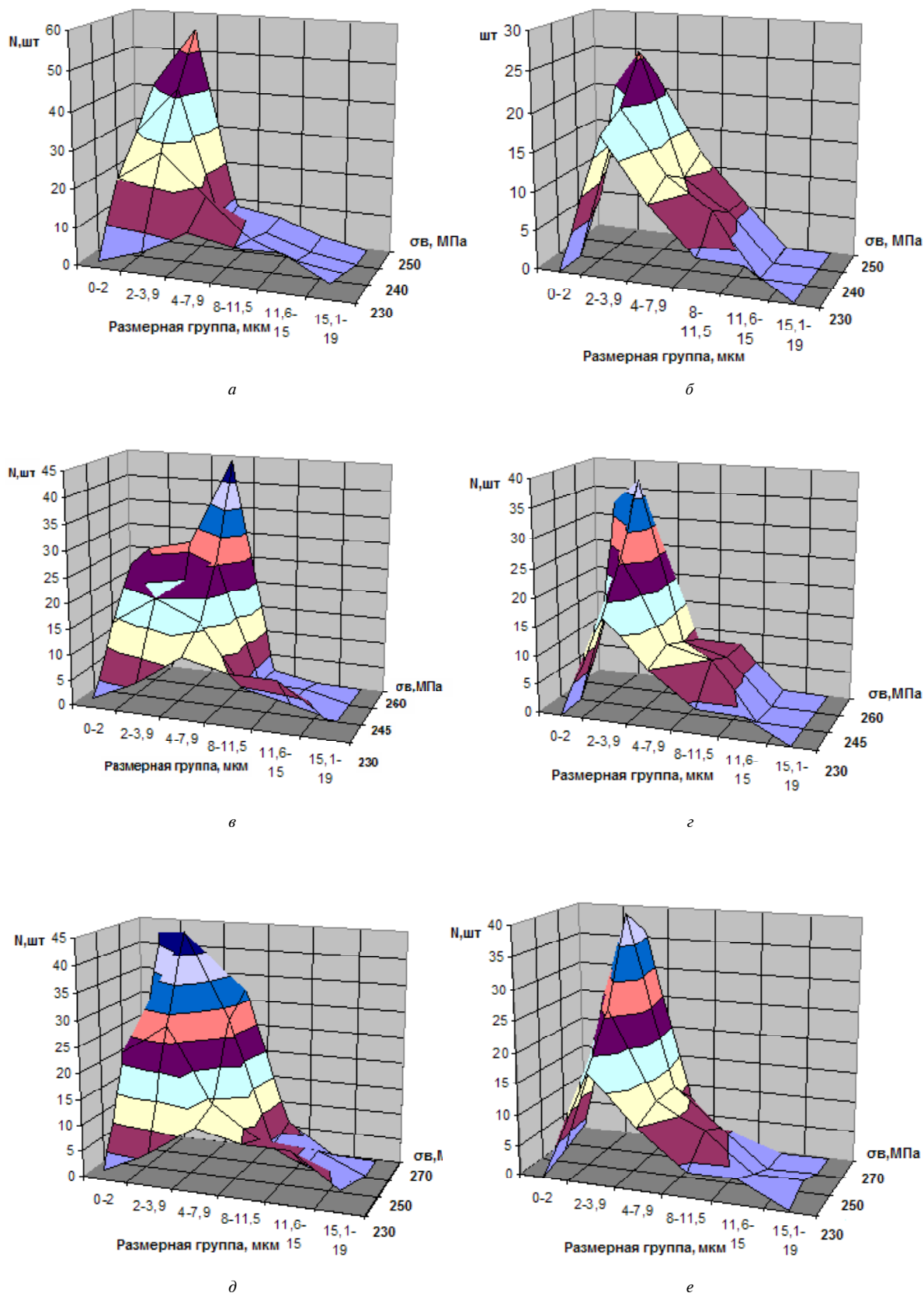


Рис. 6. Взаимосвязь морфологии и прочности отливок из сплава Мл-5, легированного:
 а, б – Ti, в, г – Sc, д, е – Hf; а, в, г – вытянутые интерметаллиды, б, г, е – округлые

Установлено, что на свойства магниевого сплава влияет не только количество выделившейся интерметаллидной фазы, но и ее топография и морфология. Вытянутые интерметаллиды (до 8,0 мкм) положительно влияли на свойства сплава, округлые же – до 11,6. Это говорит о том, что округлая форма интерметаллидов является более предпочтительной для повышения свойств сплава. Решающее значение в упрочнении сплава играют округлые интерметаллиды меньших размерных групп (рис. 6). Повышение пластичности при модифицировании металла происходит за счет того, что при введении присадок в количестве 0,05–1,0 % увеличивается доля округлых интерметаллидов, измельчающих зерно. При дальнейшем увеличении содержания элементов в сплаве происходит резкий рост количества интерметаллидов, что приводит к снижению его относительного удлинения.

Упрочнение сплава Мл-5 происходило при введении всех исследуемых элементов. Однако, более заметное упрочнение достигалось при малых содержаниях элементов в сплавах (0,05...0,1%). По-видимому, такие содержания элементов были достаточными для улучшения прочности металла (табл. 2).

При содержании легирующих элементов в пределах 0,05...0,1 % повышалась пластичность сплава. Однако, дальнейшее увеличение их ко-

личества приводило к снижению показателей пластичности (табл. 2). Лучшая пластичность сплава обеспечивалась Y, Ti, Sc, Nd, Hf, меньшая – Si, Ge, Ag.

Жаропрочность отливок из сплава Мл-5 изменялась в зависимости от температуры плавления вводимого элемента. Так, Hf ($T_{пл} = 2230\text{ }^{\circ}\text{C}$), Zr ($T_{пл} = 1850\text{ }^{\circ}\text{C}$), Ti ($T_{пл} = 1660\text{ }^{\circ}\text{C}$), Sc ($T_{пл} = 1540\text{ }^{\circ}\text{C}$) значительно повышали жаропрочность сплава Мл-5. Получены однозначные зависимости влияния температуры плавления вводимых элементов на жаропрочность сплава Мл-5 (рис. 7).

Таким образом, повышение жаропрочности магниевых сплавов обеспечивается за счет двух факторов: получения сложнолегированного твердого раствора с более высокой температурой плавления, чем основа сплава, и образования интерметаллидных фаз с более высокой термостойкостью.

Выводы

1. Определены легирующие элементы (Nd, Ge, Ag, Si, Y, Sc, Zr, Ti, Hf), улучшающие свойства отливок из магниевых сплавов.
2. Установлена возможность образования комплексных интерметаллидных фаз в магниевых сплавах при легировании Nd, Ge, Ag, Si, Y, Sc, Zr, Ti, Hf. При этом, решающее значение для измельчения макро- и микро-

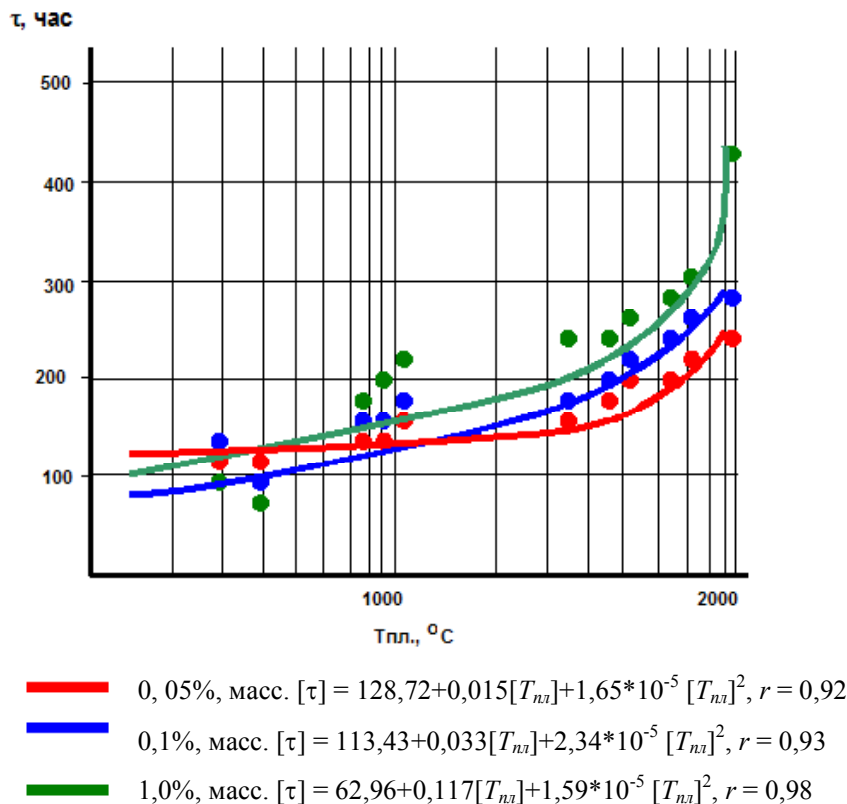


Рис. 7. Зависимость жаропрочности отливок из сплава Мл-5 от температуры плавления легирующих элементов

структуры литого сплава имеет форма интерметаллидов.

3. Легирование сплава Мл-5 исследуемыми элементами повышает его прочность и жаропрочность. При содержании исследуемых элементов в металле в пределах 0,050,1 %, обеспечивается рост пластичности сплава.
4. Установлено, что жаропрочность магниевых сплавов зависит от температуры плавления легирующих элементов и определяется в первую очередь количеством термостойкой интерметаллидной фазы.

Перечень ссылок

1. Магниевого сплавы : справочник, т. 2 / [М. Б. Альтман, А. Ф. Белов, В. И. Добаткин и др.]. – М. : Metallurgy, 1978. – 294 с.
2. Диринга Х. Настоящее и будущее магниевых сплавов в нашей цивилизации / [Х. Диринга, П. Майер, Д. Фехнер и др.] // Литейное производство, 2006. – № 1. – С. 4–7.
3. Корнилов И. И. Физико-химические основы жаропрочности сплавов / И. И. Корнилов. – М. : Изд-во АН СССР, 1961. – 296 с.
4. Осипов К. А. Вопросы теории жаропрочности металлов и сплавов / К. А. Осипов – М. : Изд-во АН СССР, 1960. – 341 с.
5. Альтман М. Б. Плавка и литье легких сплавов / М. Б. Альтман, А. А. Лебедев, М. В. Чухров. – М. : Metallurgy, 1969. – 680 с.
6. Юм-Розери Структура металлов и сплавов / Юм-Розери, В. Рейнор. – М. : Metallurgizdat, 1959. – 391 с.
7. Даркен Л. С. Физическая химия металлов / Л. С. Даркен, Р. В. Гурри. – М. : Metallurgizdat, 1960. – 245 с.
8. Корнилов И. И. Физико-химические основы жаропрочности сплавов / И. И. Корнилов, М. : Изд-во АН СССР, 1961. – 214 с.
9. Гороновский И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. – К. : Наукова думка, 1987. – 829 с.

Поступила в редакцию 10.09.2010

Шаломеев В.А., Цивірко Е. ., Внуков Ю.М. Магнієві сплави з підвищеними властивостями

Досліджено вплив Nd, Ge, Ag, Si, Y, Sc, Zr, Ti, Hf на структуроутворення, механічні властивості і жароміцність сплаву Мл-5. Проведено якісний і кількісний аналіз інтерметалічних фаз. Показано роль інтерметалідів в структуроутворенні магниєвих сплавів і їх вплив на властивості виливків.

Ключові слова: магниєвий сплав, легування, механічні властивості, жароміцність, інтерметаліди, мікрозерно, морфологія.

Shalomeev V., Tsivirko E., Vnukov Yu. Magnesium alloys with enhanced properties

Influence Nd, Ge, Ag, Si, Y, Sc, Zr, Ti, Hf on structurization, mechanical properties and thermal stability of alloy Мл-5 is researched. The qualitative and quantitative analysis intermetallics phases is lead. The role intermetallics in structurization of magnesium alloys and their influence on properties castings is shown.

Key words: magnesium alloy, alloying, mechanical properties, heat resistance, intermetallics, micrograin, morphology.