

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский технологический  
университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

На правах рукописи

КОЛТЫГИН Андрей Вадимович

**РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ  
СУЩЕСТВУЮЩИХ И РАЗРАБОТКИ НОВЫХ СПЛАВОВ НА  
ОСНОВЕ МАГНИЯ И ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ НИХ ОТЛИВОК ОТВЕТСТВЕННОГО  
НАЗНАЧЕНИЯ ЛИТЬЁМ В ПЕСЧАНЫЕ ФОРМЫ**

СПЕЦИАЛЬНОСТЬ

2.6.3 – Литейное производство

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора технических наук

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ:

доктор технических наук,  
профессор БЕЛОВ Владимир Дмитриевич

Москва – 2024

## Оглавление

|                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение .....                                                                                                                                                | 8  |
| Глава 1 Анализ современных тенденций в развитии магниевых литейных сплавов и технологий получения отливок .....                                               | 22 |
| 1.1 Направления применения магниевых сплавов .....                                                                                                            | 22 |
| 1.2 Современные литейные магниевые сплавы .....                                                                                                               | 25 |
| 1.3 Основные тенденции в развитии магниевых сплавов .....                                                                                                     | 30 |
| 1.4 Использование вычислительной термодинамики для расчета фазовых диаграмм состояния .....                                                                   | 33 |
| 1.5 Прочность и пластичность современных магниевых сплавов.....                                                                                               | 34 |
| 1.6 Перспективы создания новых высокопрочных, негорючих, герметичных литейных сплавов.....                                                                    | 38 |
| 1.7 Особенности получения магниевых отливок из традиционных и перспективных сплавов.....                                                                      | 41 |
| 1.7.1 Зерно в магниевых сплавах и способы измельчения зерна в отливках .....                                                                                  | 41 |
| 1.7.2 Защита от возгорания при плавке и литье .....                                                                                                           | 46 |
| 1.7.3 Особенности защиты поверхности отливки при литье в разовые формы .....                                                                                  | 48 |
| 1.7.4 Газотворность ХТС форм при получении магниевых отливок .....                                                                                            | 51 |
| Заключение к Главе 1 .....                                                                                                                                    | 52 |
| Глава 2 Совершенствование современных промышленных магниевых сплавов .....                                                                                    | 54 |
| 2.1 Оптимизация состава промышленного сплава МЛ10 для использования в отливках ответственного назначения полученных в условиях отечественных предприятий..... | 54 |

|                                                                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.2 Влияние легирующих элементов на структуру, фазовый состав и ход кристаллизации сплава МЛ10 .....                                                           | 56  |
| 2.3 Влияние термической обработки на структуру сплава МЛ10 .....                                                                                               | 61  |
| 2.4 Определение необходимого количества легирующих компонентов в сплаве .....                                                                                  | 64  |
| 2.4.1 Содержание циркония в сплаве .....                                                                                                                       | 64  |
| 2.4.2 Содержание неодима .....                                                                                                                                 | 66  |
| 2.4.3 Содержание цинка .....                                                                                                                                   | 68  |
| 2.4.4 Исследование изломов сплава МЛ10 .....                                                                                                                   | 70  |
| 2.5 Влияние примесей на ход кристаллизации сплава МЛ10 и усвоение легирующих элементов .....                                                                   | 71  |
| 2.5.1 Влияние отдельных примесей на кристаллизацию сплава .....                                                                                                | 71  |
| 2.5.2 Влияние суммы примесей на кристаллизацию сплава МЛ10 .....                                                                                               | 73  |
| 2.6 Повышение содержания циркония в сплаве МЛ10 .....                                                                                                          | 76  |
| 2.6.4 Получение сплава МЛ10 с использованием быстроохлажденной лигатуры магний-цирконий .....                                                                  | 84  |
| 2.7 Получение отливки из сплава МЛ10 .....                                                                                                                     | 99  |
| 2.8 Оптимизация состава промышленного сплава МЛ19 для использования в отливках ответственного назначения полученных в условиях отечественных предприятий ..... | 102 |
| 2.8.1 Сравнение сплава МЛ19 с аналогичными зарубежными сплавами ..                                                                                             | 102 |
| 2.8.2 Приготовление сплава МЛ19 .....                                                                                                                          | 104 |
| 2.8.3 Кристаллизация сплава МЛ19 .....                                                                                                                         | 106 |
| 2.8.4 Неравновесная кристаллизация сплава МЛ19 с различным количеством легирующих компонентов .....                                                            | 109 |

|                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.8.5 Микроструктура сплава МЛ19 с различным количеством легирующих компонентов.....                                             | 111 |
| 2.8.6 Влияние термообработки на структуру и свойства сплава МЛ19.....                                                            | 113 |
| 2.8.7 Влияние термообработки на механические свойства сплава МЛ19 .                                                              | 116 |
| Заключение к Главе 2 .....                                                                                                       | 119 |
| Глава 3 Исследование особенностей формирования герметичности в магниевых литейных сплавах.....                                   | 123 |
| 3.1 Особенности формирования пористости в магниевых сплавах .....                                                                | 123 |
| 3.2 Сравнение процессов формирования литой структуры в наиболее распространенных магниевых сплавах для герметичных отливок ..... | 125 |
| 3.3 Особенности кристаллизации и затвердевания сплавов .....                                                                     | 128 |
| 3.4 Особенности формирования герметичности в отливках из магниевых сплавов.....                                                  | 139 |
| 3.5 Разработка экспериментального магниевого сплава с повышенной герметичностью на основе сплава МЛ10 .....                      | 145 |
| 3.5.1 Анализ герметичности магниевого сплава МЛ10 в промышленных отливках.....                                                   | 145 |
| 3.5.2 Получение экспериментального сплава с повышенной герметичностью в отливках.....                                            | 152 |
| 3.5.3 Влияние легирующих компонентов на формирование пористости экспериментального сплава.....                                   | 155 |
| 3.5.4 Сравнение экспериментального сплава с исследованными промышленными сплавами для герметичных отливок .....                  | 159 |
| 3.6 Получение отливок из экспериментального сплава.....                                                                          | 161 |
| 3.6.1 Подготовка плавильного оборудования к применению защитной газовой атмосферы .....                                          | 161 |



|                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.6.2 Плавка экспериментального сплава в промышленных условиях и<br>получение экспериментальных отливок .....                                | 166 |
| 3.6.3 Разливка экспериментального сплава .....                                                                                               | 168 |
| Заключение к главе 3.....                                                                                                                    | 174 |
| Глава 4 Исследование влияния различных составов смеси защитных газов на<br>окисление магниевого расплава .....                               | 176 |
| 4.1 Влияние состава атмосферы на возгорание магниевых сплавов.....                                                                           | 177 |
| 4.2 Особенности действия защитных атмосфер при плавке магниевых<br>сплавов.....                                                              | 178 |
| 4.3 Изучение влияния защитной атмосферы на процесс плавки магниевого<br>сплава .....                                                         | 186 |
| 4.3.1 Исходные материалы .....                                                                                                               | 186 |
| 4.3.2 Описание экспериментальной установки и методики проведения<br>исследований.....                                                        | 187 |
| 4.3.3 Влияние состава газовых атмосфер на угар элементов сплава МЛ19 в<br>процессе плавки .....                                              | 195 |
| 4.3.4 Изучение плены, образующейся на поверхности слитков из сплава<br>МЛ19 при выплавке в различных газовых атмосферах.....                 | 197 |
| 4.3.5 Влияние защитной атмосферы на стойкость плавильного тигля .....                                                                        | 212 |
| 4.3.6 Фазовый состав плены, определённый на поперечных шлифах слитков<br>из сплава МЛ19 после переплава в различных газовых атмосферах ..... | 215 |
| 4.3.7 Влияние газовой атмосферы на толщину плены, образующейся на<br>поверхности в процессе плавки .....                                     | 221 |
| 4.4 Изучение возможности использования жидких активных компонентов<br>для создания защитных газовых сред для плавки магниевых сплавов .....  | 224 |
| 4.4.1 Особенности использования жидкого компонента в защитной газовой<br>смеси .....                                                         | 224 |

|                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.4.2 Методика проведение экспериментальной плавки .....                                                           | 226 |
| 4.4.3 Результаты экспериментальной плавки магниевых сплавов .....                                                  | 229 |
| 4.5 Исследование влияния ингибиторов горения на формирование отливки<br>в форме из ХТС.....                        | 231 |
| Заключение к главе 4.....                                                                                          | 240 |
| Глава 5 Основы разработки новых магниевых сплавов с улучшенными<br>свойствами.....                                 | 243 |
| 5.1 Основы разработки нового магниевого сплава системы Mg-P3M-Zr-(Zn)<br>с повышенной температурой возгорания..... | 243 |
| 5.2 Разработка нового сплава с избыточной второй фазой .....                                                       | 248 |
| 5.2.1 Приготовление образцов.....                                                                                  | 250 |
| 5.2.2 Определение пределов легирования экспериментального сплава ....                                              | 253 |
| 5.2.3 Расчет фазового состава и температуры фазовых переходов<br>экспериментального сплава.....                    | 257 |
| 5.2.4 Влияние добавки Zn на фазовый состав и структуру сплава .....                                                | 260 |
| 5.2.5 Влияние термообработки на твердость и электропроводность<br>экспериментального сплава.....                   | 267 |
| 5.2.6 Изучение механических свойств экспериментального сплава .....                                                | 269 |
| 5.2.7 Изучение коррозионной стойкости экспериментальных сплавов .....                                              | 272 |
| 5.3 Сравнение экспериментального сплава EWZ43 с перспективным<br>литейным сплавом с LPSO структурой. ....          | 276 |
| 5.3.1 Приготовление образцов и проведение испытаний .....                                                          | 277 |
| 5.3.2 Сравнение структуры и свойств сплавов .....                                                                  | 284 |
| 5.3.3 Сравнение коррозионных свойств экспериментальных сплавов .....                                               | 289 |
| 5.3.4 Сравнение литейных свойств .....                                                                             | 291 |
| 5.3.5 Изучение склонности сплавов к окислению и возгоранию.....                                                    | 294 |

|                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.3.6 Изучение стойкости сплавов к возгоранию в условиях, приближенных к реальным .....                                            | 300 |
| 5.4 Основы разработки высокопрочного магниевого сплава с использованием тяжелых РЗМ.....                                           | 304 |
| 5.4.1 Приготовление образцов и методики исследований.....                                                                          | 306 |
| 5.4.2 Определение пределов легирования экспериментального сплава.....                                                              | 308 |
| 5.4.3 Микроструктура сплава .....                                                                                                  | 316 |
| 5.4.4 Термообработка сплава .....                                                                                                  | 319 |
| 5.4.5 Механические свойства сплава .....                                                                                           | 322 |
| 5.4.6 Исследование коррозионного поведения сплава .....                                                                            | 324 |
| 5.4.7 Изучение склонности к возгоранию .....                                                                                       | 325 |
| Заключение к 5 главе .....                                                                                                         | 327 |
| Глава 6 Промышленное применение результатов исследований .....                                                                     | 333 |
| 6.1 Получение отливок из сплава МЛ19 в формы из ХТС с применением технологии бесфлюсовой плавки и разливки на ПАО «ОДК-Кузнецов».. | 333 |
| 6.2 Получение отливок из сплава МЛ10 в формы из ХТС с применением технологии бесфлюсовой плавки и разливки на ПАО АК «Рубин» ..... | 340 |
| Заключение к 6 главе: .....                                                                                                        | 349 |
| Заключение.....                                                                                                                    | 352 |
| Перспективы и рекомендации для дальнейшей разработки темы.....                                                                     | 356 |
| Библиографический список .....                                                                                                     | 359 |
| Приложения.....                                                                                                                    | 395 |

## **Введение**

### **Актуальность темы:**

Магниевого сплавы – наиболее легкие из используемых в промышленности металлических материалов. В первую очередь они применяются в тех случаях, когда имеет большое значение снижение веса конструкций в самолетостроении, ракетной и космической технике. Склонность промышленных магниевых сплавов к возгоранию на воздухе и их невысокая коррозионная стойкость при нарушении целостности защитных покрытий являются негативными свойствами этих материалов. Промышленные литейные магниевые сплавы, используемые в отечественной промышленности (ГОСТ 2856-79), были в своем большинстве, разработаны несколько десятков лет назад, что предопределяет насущную необходимость разработки новых материалов на основе магния. Большие перспективы здесь имеют новые сплавы, содержащие в качестве легирующих компонентов редкоземельные металлы (РЗМ), в частности, тяжелые. Плавка таких сплавов сопряжена с рядом сложностей, нетипичных для традиционных промышленных магниевых сплавов.

Снижение количества летательных аппаратов, выпускаемых отечественной промышленностью, привело к снижению количества литых деталей из магниевых сплавов, что вызвало изменение подходов к разработке технологии их изготовления. Применяемый ранее повсеместно метод изготовления отливок литьем в кокиль в условиях штучного и мелкосерийного производства литых деталей оказался неприемлемым во многих случаях. Освоение же других методов производства, например литья в разовые песчаные формы на основе холоднотвердеющих смесей (ХТС) связано с многочисленными особенностями, нетипичными для кокильного литья.

Поэтому, в последнее время наблюдается устойчивая тенденция к постепенному снижению использования магниевых сплавов в авиастроении и частичная замена их алюминиевыми сплавами и неметаллическими

материалами (прежде всего различными композитами). Причем, если в случае использования композитов эта замена может быть оправдана повышением эксплуатационных свойств деталей, то замена магниевых сплавов на алюминиевые, чаще всего, ведет только к утяжелению конструкции и обычно вызвано сложностями с изготовлением небольших партий отливок из магниевых сплавов.

Малые партии отливок и, соответственно, высокая доля стоимости оснастки в себестоимости литой детали ведет к необходимости получения отливки, удовлетворяющей требованию заказчика с первого раза, т.н. «бездефектной» отливки. Широкие пределы содержания легирующих компонентов, определенные ГОСТ 2856-79 затрудняют эту задачу, поскольку в рамках одной марки, по сути, имеется несколько сплавов, имеющих различные свойства. Оптимизация состава литейных магниевых сплавов в пределах марки и сужение допустимого содержания легирующих компонентов и примесей, уточнение температурных режимов термической обработки сплавов, приведет к повышению свойств традиционных промышленных сплавов. Широкое использование методов компьютерного моделирования открывает новые возможности для получения качественных литых изделий. Применение методов компьютерного моделирования диаграмм состояния многокомпонентных металлических систем позволяет предсказывать фазовый состав сплава и прогнозировать ход его кристаллизации. Это значительно облегчает создание литейных сплавов с требуемым уровнем свойств. В условиях, когда на рынке стали доступны чистые легирующие компоненты для магниевых сплавов (особенно РЗМ), появилась возможность получения новых сплавов, обладающих повышенными свойствами по сравнению с традиционно используемыми в отечественном литейном производстве. Это позволило создавать новые материалы, отвечающие возросшим требованиям к литым деталям.

В условиях удорожания энергоносителей и ужесточения требований к безопасности окружающей среды, производство качественного литья является

первостепенной задачей литейного производства. Для производства конкурентоспособных отливок необходимо создание эффективной технологической цепочки, обеспечивающей получение отливки, удовлетворяющей требованиям заказчика в кратчайшее время. К числу мер, позволяющих решить такую задачу, относится эффективное использование методов, обеспечивающих надежную защиту расплава от возгорания, высокую чистоту материала отливок по газовым и неметаллическим включениям. Это достигается в результате исключения флюсовой технологии приготовления расплава из применения, совершенствования методов защиты расплава от возгорания, рафинирования и модифицирования расплавов, оптимизации состава магниевых сплавов в пределах марки, разработки новых составов перспективных сплавов для повышения механических свойств, плотности, герметичности и стойкости к возгоранию на воздухе магниевых отливок.

В связи с вышеизложенными основными **целями данной работой** являются: Разработка основ получения требуемых эксплуатационных свойств отливок из существующих магниевых сплавов в ХТС формах и разработка новых экспериментальных сплавов, обладающих повышенным, по сравнению с промышленными сплавами, уровнем свойств, соответствующим современным требованиям промышленности и ориентированных на условия бесфлюсовой плавки.

Для достижения этой цели решались следующие **основные задачи**:

1. Выявление современных тенденций в развитии магниевых сплавов и определение основных направлений развития отечественных магниевых литейных сплавов и технологий литья.
2. Адаптация современных промышленных магниевых сплавов на примере сплавов МЛ10 и МЛ19 к условиям литья в разовые песчаные формы из ХТС на основе использования методов компьютерного моделирования.

3. Описание механизма формирования пористости и герметичности в отливках и влияния структуры сплава и параметров кристаллизации на этот процесс.
4. Описание особенностей бесфлюсовой плавки и разливки магниевых сплавов и выявление наиболее приемлемых защитных газовых атмосфер для плавки современных промышленных и перспективных магниевых сплавов.
5. Определение путей улучшения свойств литейных магниевых сплавов за счет создания новых экспериментальных магниевых сплавов, обладающих лучшими свойствами прочности, герметичности, стойкости к возгоранию на воздухе по сравнению с промышленными магниевыми сплавами.

### **Степень разработанности темы исследования**

Работы по созданию литейных сплавов на основе магния и технологий производства отливок ответственного назначения проводятся во многих российских вузах (НИТУ МИСИС, ТГУ, СамГТУ, МАИ, РГАТУ им. П.А. Соловьева, ТОГУ, ВлГУ, УГАТУ и др.) и научных организациях (ВИАМ, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Институт металлургии УрО РАН, Институт физики металлов УрО РАН и др.). Научные основы теории и технологии получения отливок из магниевых сплавов заложены зарубежными учеными M.C. Flemings, I. Polmear, F. Pan, J.-F. Nie, B.L. Mordike, T. Ebert, I. Maxwell, A. Hellawell, D.H. StJohn, M.A. Easton, M.Qian, X.-F. Wang, F. Czerwinski, P. Cao, J.A. Taylor и др. Существенный вклад в развитие теории и практики получения литейных магниевых сплавов и развития технологии плавки и литья в разовые формы внесли отечественные ученые Мухина И. Ю., Дуюнова В. А., Уридия З.П., Рохлин Л.Л., Волкова Е.Ф., Добаткин С.В., Моисеев В.С., Бобрышев Б.Л., Батышев А.И., Батышев К.А., Белов В.Д., Пикунов М.В., Кечин В.А., Белов Н.А., Деев В.Б., Напалков В.И., Никитин В.И., Никитин К.В., Ри Х., Ри Э.Х., Чухров М.В., Мерсон Д.Л., Марукович Е.И., Павлинич С.П. и мн. др. Несмотря

на многочисленные исследования отечественных и зарубежных ученых в области литья магниевых сплавов, до настоящего времени недостаточное внимание уделялось вопросам адаптации промышленных сплавов к условиям литья, разработки высокопрочных литейных сплавов, обладающих высокой устойчивостью к возгоранию на воздухе, сплавов для получения герметичного литья и других отливок ответственного назначения с применением возможностей компьютерного моделирования и использованием новых, ранее не применявшихся в отечественных промышленных сплавах легирующих компонентов.

### **Научная новизна**

Наиболее существенными являются следующие научные результаты:

1. Впервые обосновано, что различные условия затвердевания отливок из магниевых сплавов требуют адаптации их состава в пределах марки на основе современных представлений о кристаллизации магниевых сплавов с использованием методов компьютерного моделирования диаграмм состояния многокомпонентных систем.
2. Установлено, что наличие примесей кумулятивно усиливает их влияние на формирование тугоплавких интерметаллических включений, загрязняющих магниевый расплав даже в случае, если их количество находится в пределах, допускаемых стандартом.
3. Для сплавов системы Mg-PЗМ-Zn-Zr, типа МЛ10 и МЛ19 обосновано рекомендуемое содержание Zr в пределах 0,6-0,8 % мас. Показано, что для формирования мелкозернистой структуры в отливке в основном необходим только растворенный в магниевом расплаве цирконий, не связанный химически с другими элементами.
4. Раскрыт и описан механизм формирования герметичности в отливках, предназначенных для изготовления деталей, работающих под давлением гидравлических жидкостей. Показано, что доля усадочной междендритной пористости, формируемой в отливке в процессе затвердевания не напрямую связана с их герметичностью.



Гораздо большее влияние, чем общая доля пористости, оказывает форма и расположение микропор в структуре отливки и наличие достаточного количества эвтектической фазы в ее структуре.

5. Научно обоснованы и апробированы на практике требования, предъявляемые к системам легирования сплавов для герметичных отливок и предложен экспериментальный сплав для получения герметичных отливок «Корпус». Показано существенное влияние количества и распределение эвтектической фазы в структуре сплавов на формирование герметичности в отливках.
6. Обоснованы теоретические принципы разработки новых литейных магниевых сплавов системы Mg-PЗМ-Zn-Zr двух типов: с однофазной и многофазной структурой после термообработки. Показано, что сплавы с наличием второй фазы в структуре имеют высокие механические свойства, но уступают промышленным магниевым сплавам в коррозионной стойкости. Разработан экспериментальный магниевый сплав на базе такой системы (Mg-Nd-Y-Zn-Zr), обеспечивающий высокие механические свойства и устойчивость сплава к возгоранию на воздухе вплоть до полного расплавления литых деталей, и научно обоснован механизм формирования устойчивости к возгоранию в магниевых сплавах.
7. Установлено, что для получения максимальных прочностных свойств сплава требуется комплексное легирование магния легкими и тяжелыми РЗМ. В качестве наиболее перспективного тяжелого РЗМ предложен Gd, с применением которого разработан экспериментальный сплав системы Mg-Gd-Y-Zn-Zr, имеющий практически однофазную структуру и высокие механические свойства после термической обработки.
8. Разработан механизм защиты расплава магниевых сплавов от возгорания в газовых средах, содержащих различные активные газы и газы-носители. Показано, что наиболее перспективными газами,

обеспечивающими защиту магниевого расплава от окисления в условиях промышленной плавки, являются элегаз ( $\text{SF}_6$ ) и фреон HFC-R134a, образующие на поверхности расплава плотные защитные плены, содержащие преимущественно оксиды и фториды магния.

9. Научно обосновано использование в качестве защитной газовой среды смеси аргона с жидким хладагентом ФК 5-1-12 (перфторэтилизопропилкетон). Экспериментально показано, что данная смесь обладает достаточными защитными свойствами при плавке магниевых сплавов, образуя на поверхности расплава стойкую защитную плену, состоящую преимущественно из фторида и оксида магния.

### **Практическая значимость**

Полученные в работе результаты вносят существенный вклад в развитие отечественных технологий литья магниевых сплавов, решая важную народнохозяйственную задачу получения качественных магниевых отливок в условиях современного производства с использованием технологии бесфлюсовой плавки и литья в песчаные разовые литейные формы из ХТС.

1. Предложен подход к оптимизации состава промышленных сплавов на основе использования возможностей компьютерного моделирования исходя из требований технологии, основанный на установлении взаимосвязи «Состав сплава – технология плавки и литья – фазовый и структурный состав».
2. Разработан новый, стойкий к возгоранию на воздухе сплав системы Mg-Nd-Y-Zn-Zr для получения отливок ответственного назначения.
3. Разработан новый высокопрочный экспериментальный сплав Mg-Gd-Y-Zn-Zr для получения отливок ответственного назначения.
4. Рассмотрены различные газовые среды для реализации технологии бесфлюсовой плавки конкретных магниевых сплавов. Предложены составы защитных газовых смесей и технологии их применения,

опробованные в промышленных условиях и позволяющие получить качественные отливки.

5. Проанализированы различные защитные газовые смеси, используемые в плавке магниевых сплавов, и предложено использовать смесь  $\text{SF}_6$  с газом носителем (аргоном, азотом или  $\text{CO}_2$ ), как наиболее соответствующую условиям отечественного производства.
6. Предложена новая смесь газов для защиты магниевого расплава и новый способ ее приготовления, основанный на испарении жидкого хладона ФК 5-1-12 в газе-носителе (аргон).
7. Оработана технология литья магниевых отливок, в т.ч. крупногабаритных, в песчаные формы из пеп-сет ХТС, как наиболее подходящий для магниевого литья. Показано, что при необходимости, с добавлением в смесь ингибиторов горения, можно использовать и другие ХТС, например, по-bake и альфа-сет. Предложенный технологический процесс бесфлюсовой плавки и литья магниевых сплавов в формы из ХТС внедрен на ПАО «ОДК-Кузнецов» (г. Самара) и ПАО АК «Рубин» (г. Балашиха).

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Теоретические решения, позволяющие обосновать возможность адаптации состава магниевых сплавов в пределах марки на основе современных представлений о их кристаллизации с использованием методов компьютерного моделирования диаграмм состояния многокомпонентных систем.
2. Теоретическую обоснованность важности контроля содержания примесей в магниевых сплавах из-за их кумулятивного усиления влияния на формирование тугоплавких интерметаллических включений, загрязняющих магний расплав даже в случае, если их количество находится в пределах, допускаемых стандартом.

3. Теоретические и технологические решения показывающие, что для формирования необходимой структуры в сплавах системы Mg-РЗМ-Zn-Zr, типа МЛ10 и МЛ19, прежде всего, необходим растворенный в магниевом расплаве цирконий, не связанный химически с другими элементами.
4. Теоретические и технологические решения формирования герметичности в отливках из магниевых сплавов, предназначенных для изготовления деталей, работающих под давлением гидравлических жидкостей.
5. Теоретические решения, положенные в основу разработки новых литейных магниевых сплавов системы Mg-РЗМ-Zr-(Zn), имеющих высокую механическую прочность и устойчивость к возгоранию на воздухе вплоть до полного расплавления литых деталей.
6. Получение максимальных прочностных свойств сплавов путём комплексного легирования магния легкими и тяжелыми РЗМ. В качестве наиболее перспективного тяжелого РЗМ рассматривается гадолиний (Gd), с использованием которого разработан экспериментальный сплав системы Mg-Gd-Y-Zn-Zr, имеющий практически однофазную структуру и высокие механические свойства после термической обработки.
7. Теоретические и технологические решения защиты расплава магниевых сплавов от возгорания в газовых средах, содержащих различные активные газы и газы носители, а также использование в качестве защитной газовой смеси смесь аргона с жидким хладоном ФК 5-1-12 (перфторэтилизопропилкетон).
8. Промышленное применение результатов исследований при получении отливок из сплавов МЛ19 и МЛ10 в формы из ХТС с использованием технологии бесфлюсовой плавки и разливки, соответственно, на ПАО «ОДК-Кузнецов» и на ПАО АК «Рубин».

## **Достоверность положений, выводов и рекомендаций диссертации**

Обеспечена комплексным подходом к исследованиям закономерностей формирования литой структуры и фазового состава магниевых сплавов с использованием большого количества различных экспериментальных методов, сканирующую электронную и оптическую микроскопии включая рентгеновский фазовый анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию; применением методов математического моделирования, обработкой полученных экспериментальных результатов с использованием специализированного программного обеспечения; хорошей повторяемостью и воспроизводимостью результатов исследований, их непротиворечивостью современным научным представлениям, а также сопоставимостью полученных результатов с экспериментальными и теоретическими данными других авторов, известных из научных публикаций и материалов международных и российских конференций.

## **Личный вклад автора**

Диссертационная работа является обобщением результатов многолетних исследований и проектов в области производства отливок из магниевых сплавов, основная часть которых выполнена лично автором, или при его непосредственном участии силами сотрудников, аспирантов и студентов кафедры ЛТиХОМ НИТУ МИСИС. В частности, личный вклад автора состоит: в определении стратегического направления исследований, включая формулирование целей и постановку задач исследований, выборе объектов исследований и основных методик проведения экспериментов.

Автором самостоятельно или при его непосредственном участии выполнены теоретические и экспериментальные исследования, включая полный цикл получения образцов магниевых сплавов в лабораторных и промышленных условиях. Автор непосредственно участвовал в интерпретации результатов металлографических, электронно-микроскопических исследований, рентгенофазового анализа, результатов

дифференциальной сканирующей калориметрии, результатов компьютерного моделирования.

Автору принадлежит ведущая роль в разработке технологии бесфлюсовой плавки и литья магниевых сплавов в формы из ХТС и внедрение ее на производстве. Подготовке заявок для патентования полученных решений.

Автор провел обработку и анализ полученных результатов, представленных в данной работе, сформулировал выводы и положения диссертации, а также непосредственно участвовал в написании статей, подготовке докладов и других публикаций с изложением основных результатов исследований.

### **Апробация результатов работы**

Результаты работы были доложены и/или представлены более чем на 40 научных конференциях, семинарах и круглых столах, в том числе на: Международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения выдающегося ученого-металловеда, академика РАН И.Н. Фридляндера. 2013 г., ВИАМ, VIII Международной научно-практической конференции Прогрессивные литейные технологии Москва, 16-20 ноября 2015 г. НИТУ МИСИС, IX Международной научно-практической конференции Прогрессивные литейные технологии 13-17 ноября 2017 г., Москва, НИТУ МИСИС, VIII Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием 23-25 мая 2018 г., Наследственность в литейно-металлургических процессах, 08-11 ноября 2018 г., Самара, СамГТУ, Кристаллизация: Компьютерные модели, Эксперимент, Технологии (КРИС-2019) Ижевск, 11-12 апреля 2019 г., ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН» АО Научно-производственное объединение «МКМ», Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и антикоррозионной защиты легких сплавов 12

апреля 2019 г., Москва, ВИАМ, Научные технологии и материалы в литейном производстве 20-21 ноября 2019 г., Москва, АО «ММЗ-Авангард», XVII Международная конференция «Ti-2019 в СНГ» 17-20 апреля 2019 г., Сочи, Межгосударственная ассоциация Титан, Всероссийская научно-техническая конференция «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и антикоррозионной защиты легких сплавов» 12 апреля 2019 г., Москва, ВИАМ, X Международная научно-техническая конференция «Прогрессивные литейные технологии» 09-13 ноября 2020 г., Москва, НИТУ МИСИС, Проблемы и перспективы развития двигателестроения 23-25 июня 2021 г., Самара, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, XV Международный Съезд литейщиков в г. Москве с 08 по 10 июня 2021 г., РАЛ, XI Международная научно-практическая конференция «Прогрессивные литейные технологии» 09-11 ноября 2022 г., Москва, НИТУ МИСИС, Всероссийский научно-технический форум по двигателям и энергетическим установкам имени Н.Д. Кузнецова, посвященный 110-летию ПАО «ОДК-Кузнецов», 05-07 октября 2022 г., Самара, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Перспективные материалы и технологии в авиадвигателестроении 2023 04-06 октября 2023 г., Самара, СамГТУ, РАЛ.

### **Реализация результатов работы**

Практически важные результаты работы защищены патентами РФ, а также экспонировались и отмечены дипломами и медалями на выставках: Международный авиасалон «МАКС-2013», «Металл-Экспо 2020», «Металл-Экспо 2023». В период 2013-2020 гг практические рекомендации автора, базирующиеся на результатах выполненных исследований, прошли успешную экспериментальную проверку на ПАО «ОДК-УМПО» (г. Уфа), ПАО «ОДК-Кузнецов» (г. Самара), ПАО АК «Рубин» (г. Балашиха). Результаты представленных исследований используются в учебном процессе кафедры

литейных технологий и художественной обработки материалов НИТУ МИСИС для подготовки лекций, проведения лабораторных работ, в научно-исследовательской работе студентов и аспирантов, при подготовке выпускных квалификационных работ бакалавров, магистров и научно-квалификационных работ (диссертаций) аспирантов.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано более 40 работ, в том числе 21 в журналах, рекомендованных ВАК, а также входящих в базы цитирования WoS и Scopus, получено 7 патентов.

### **Содержание диссертации**

Соответствует направлениям исследований паспорта научной специальности 2.6.3 – «Литейное производство» по пп. 1, 2, 3, 15 и 17.

1. Исследование физических, химических, физико-химических, теплофизических, технологических, механических и эксплуатационных свойств материалов, как объектов и средств реализации литейных технологий;
2. Исследование тепло- и массопереноса, напряженного состояния, гидродинамических, реологических и других процессов, происходящих в расплавах, отливках, литейных формах и окружающих их средах;
3. Исследование процессов формирования структуры и свойств литых заготовок, литейных сплавов и материалов, формовочных и стержневых смесей;
15. Применение цифровых технологий в литейных процессах;
17. Разработка и освоение новых литейных сплавов, формовочных и стержневых материалов.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертация состоит из введения, шести глав с изложением необходимых аналитических и оригинальных результатов, основных выводов,



списка цитируемой литературы и приложений. В конце каждой главы приводится заключение по её основным результатам. Диссертация изложена на 401 страницах машинописного текста и содержит 172 рисунка, 39 таблиц, приложение на 7 страницах. Список цитируемой литературы содержит 317 наименований.

### **Связь с научными проектами и программами**

Работа выполнена в рамках гранта Министерства науки и высшего образования Соглашение от 06 июля 2022 г. № 075-15-2022-1133 с использованием результатов, полученных в ходе выполнения работ по договорам НИОКТР, выполнявшимся в рамках Постановления правительства РФ от 9 апреля 2010 года №218 9 очереди Договор от 29.05.2017 г. № 03.G25.31.0274 между Министерством образования и науки Российской Федерации и ПАО «Кузнецов» и в рамках Постановления правительства РФ от 9 апреля 2010 года №218 11 очереди Соглашение от 22 ноября 2019 г. № 075-11-2019-045 между Министерством науки и высшего образования Российской Федерации и ПАО АК «Рубин»

## **Глава 1 Анализ современных тенденций в развитии магниевых литейных сплавов и технологий получения отливок**

### **1.1 Направления применения магниевых сплавов**

Магний и его сплавы играют все более важную роль в промышленности. Эти конструкционные материалы широко используются в аэрокосмической, автомобильной и бытовой технике. Легкость в сочетании с хорошим соотношением прочности к весу делает магний и его сплавы, пригодными для использования в авиационной и автомобильной промышленности [1].

Магниевые сплавы имеют низкую плотность (1,5-1,8 г / см<sup>3</sup>) и высокую прочность в отношении к их весу. Большинство отливок из магниевых сплавов в мире производятся для автомобильной промышленности. Понижение веса автомобиля на 100 кг позволяет сэкономить 0,5 л бензина/100 км. Предполагается, что в ближайшем будущем массу отливок из магниевых сплавов в среднем автомобиле вырастет до 40 - 160 кг, двигатели внутреннего сгорания будут сделаны в основном из магниевых сплавов, а вес автомобиля снизится с 1200 до 900 кг [2,3].

Хорошая способность демпфирования вибраций и низкая инерция, связанная с относительно малым удельным весом магниевых деталей, определяет область применения магниевых сплавов для элементов изделий, работающих при высоких скоростях и при быстром изменении вектора скорости и ускорения. Например, это может быть колесо автомобиля или управляемая ракета, поршни двигателя внутреннего сгорания, авиационное оборудование [4, 5].

Структура потребления магния в мире на 1999 г. представлена на рис.1. Можно видеть, что основная часть магния используется в качестве легирующего компонента для создания различных сплавов, прежде всего алюминиевых и для десульфурации черных сплавов. Отливки же получаются в основном методом литья под высоким давлением.

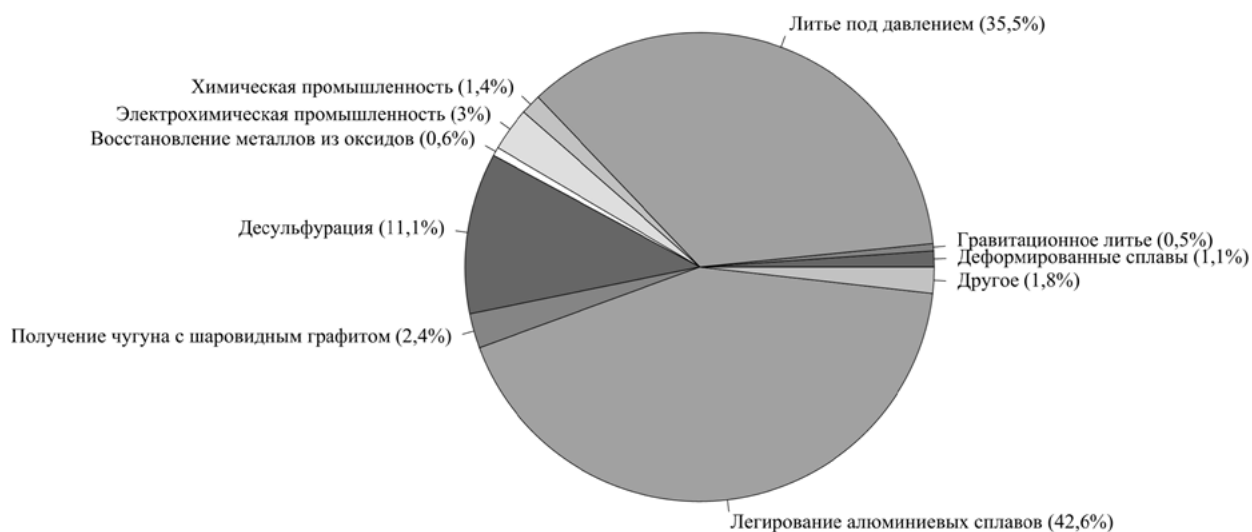


Рис. 1 Сегменты рынка для магния на 1999 г. [4]

Тем не менее, детали из магниевых сплавов получают различными методами: литьем, деформационной обработкой и комбинированными, в которые входят:

1) Жидкие и полутвердые процессы литья:

- литье под высоким и низким давлением;
- гравитационное литье;
- тиксолитье (Thixomolding);
- литье выжиманием.

2) Процессы деформации:

- экструзии;
- прокатка листов и профилей;
- ковка.

По данным Международной магниевой ассоциации (ИМА), можно сделать вывод, что более 90% деталей из магниевых сплавов, производится сейчас литьем под высоким давлением [2, 5]. Ожидается, что в течение следующих 10 лет, доля литья под высоким давлением еще более возрастет.

Дешевизна, при массовом производстве деталей этим способом позволяет получать литые детали, приближающиеся по стоимости к аналогичным алюминиевым. Однако это касается только тех отраслей промышленности, где требования к литым деталям из магниевых сплавов не высоки и на первое место выступает их малый вес и дешевизна, например в автомобилестроении или производстве товаров народного потребления.

В отечественной же промышленности количество магниевых отливок в последние годы не только не увеличивалось, но и снижалось. Основным потребителем магниевого литья в России в настоящее время остается аэрокосмическая отрасль. Несмотря на то, что в последние годы отечественная промышленность снижала потребление магния для производства отливок для гражданского авиастроения. В оборонном секторе наблюдалась обратная тенденция. Здесь к литым деталям предъявляются повышенные требования, и, например в аэрокосмической отрасли, вертолетостроении, преобладают способы, позволяющие получить отливки с минимальным количеством внутренних дефектов.

Таким образом, современное развитие литейных магниевых сплавов идет по двум направлениям:

1. Сплавы, максимально дешевые с точки зрения производства, обладающие удовлетворительными эксплуатационными свойствами, предназначенные для использования в массовом производстве литых деталей.
2. Сплавы, обладающие заданным набором свойств, позволяющие получать отливки ответственного назначения для аэрокосмической и других высокотехнологичных отраслей, где затраты на сплавы в структуре стоимости готового изделия невелики.

Независимо от направления использования сплавов их совершенствование в современном мире невозможно без использования компьютерного моделирования термохимических процессов и диаграмм состояния многокомпонентных систем на основе магния [6].

## 1.2 Современные литейные магниевые сплавы

Обычно, литейные магниевые сплавы делят на две группы: содержащие алюминий и не содержащие алюминий [7]. Кроме того, в отечественной практике сплавы делят еще на три группы: сплавы системы Mg-Al-Zn-Mn (МЛ3, МЛ4, МЛ4пч, МЛ5, МЛ5пч, МЛ5он, МЛ6), на основе системы Mg-Zn-Zr (МЛ8, МЛ12, МЛ15), на основе системы Mg-PЗМ-Zr (МЛ9, МЛ10, МЛ11, МЛ19) [8, 9].

ГОСТ 2856-79 устанавливает химический состав для 14 литейных магниевых сплавов (таблица 1), часть из которых являются одними и теми же сплавами, но имеют различные требования по чистоте, например, МЛ5, МЛ5пч, МЛ5он [10]. Таким образом, действительно разными можно считать лишь 11 сплавов. Эти сплавы были разработаны очень давно, многие в 40-50 годы прошлого века, когда требования, предъявляемые к этим конструкционным материалам, были значительно ниже современных. Тем не менее, особенности формирования литой структуры этих сплавов до сих пор не до конца изучены, что ведет к ошибкам при разработке литейной технологии. Преимущественно в промышленном производстве России в настоящее время используются сплавы, основанные на системах легирования Mg-Al-Zn-Mn (МЛ5, МЛ5пч), Mg-Zn-Zr(МЛ12), Mg-PЗМ-Zn-Zr (МЛ10, МЛ19).

Таблица 1 – Химический состав (% мас.) магниевых литейных сплавов ГОСТ 2856-79 [10]

| Марка сплава | Химический состав, % |          |          |         |         |         |    |           |    |    |   |                   |      |       |       |      |    |       |       |                |                             |
|--------------|----------------------|----------|----------|---------|---------|---------|----|-----------|----|----|---|-------------------|------|-------|-------|------|----|-------|-------|----------------|-----------------------------|
|              | основные компоненты  |          |          |         |         |         |    |           |    |    |   | примеси, не более |      |       |       |      |    |       |       |                |                             |
|              | Mg                   | Al       | Mn       | Zn      | Zr      | Cd      | In | сумма РЗМ | La | Nd | Y | Al                | Si   | Fe    | Ni    | Cu   | Zn | Be    | Zr    | прочие примеси | сумма определяемых примесей |
| МЛ3          | Основная             | 2,5-3,5  | 0,15-0,5 | 0,5-1,5 | -       | -       | -  | -         | -  | -  | - | -                 | 0,25 | 0,06  | 0,01  | 0,1  | -  | 0,002 | 0,002 | 0,1            | 0,5                         |
| МЛ4          |                      | 5,0-7,0  | 0,15-0,5 | 2,0-3,5 | -       | -       | -  | -         | -  | -  | - | -                 | 0,25 | 0,06  | 0,01  | 0,1  | -  | 0,002 | 0,002 | 0,1            | 0,5                         |
| МЛ4Пч        |                      | 5,0-7,0  | 0,15-0,5 | 2,0-3,5 | -       | -       | -  | -         | -  | -  | - | -                 | 0,08 | 0,007 | 0,002 | 0,04 | -  | 0,002 | 0,002 | -              | 0,13                        |
| МЛ5          |                      | 7,5-9,0  | 0,15-0,5 | 0,2-0,8 | -       | -       | -  | -         | -  | -  | - | -                 | 0,25 | 0,06  | 0,01  | 0,1  | -  | 0,002 | 0,002 | 0,1            | 0,5                         |
| МЛ5Пч        |                      | 7,5-9,0  | 0,15-0,5 | 0,2-0,8 | -       | -       | -  | -         | -  | -  | - | -                 | 0,08 | 0,007 | 0,001 | 0,04 | -  | 0,002 | 0,002 | -              | 0,13                        |
| МЛ5он        |                      | 7,5-9,0  | 0,15-0,5 | 0,2-0,8 | -       | -       | -  | -         | -  | -  | - | -                 | 0,35 | 0,08  | 0,01  | 0,25 | -  | 0,002 | 0,002 | 0,1            | 0,7                         |
| МЛ6          |                      | 9,0-10,2 | 0,1-0,5  | 0,6-1,2 | -       | -       | -  | -         | -  | -  | - | -                 | 0,25 | 0,06  | 0,01  | 0,1  | -  | 0,002 | 0,002 | 0,1            | 0,5                         |
| МЛ8          |                      | -        | -        | 5,5-6,6 | 0,7-1,1 | 0,2-0,8 | -  | -         | -  | -  | - | 0,02              | 0,03 | 0,01  | 0,005 | 0,03 | -  | 0,001 | -     | 0,12           | 0,2                         |

|      |   |   |                 |                 |   |                 |             |                 |                 |                 |          |          |      |           |          |          |           |   |      |      |
|------|---|---|-----------------|-----------------|---|-----------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------|----------|------|-----------|----------|----------|-----------|---|------|------|
| МЛ9  | - | - | -               | 0,4<br>-<br>1,0 | - | 0,2<br>-<br>0,8 | -           | -               | 1,9<br>-<br>2,6 | -               | 0,0<br>2 | 0,0<br>3 | 0,01 | 0,00<br>5 | 0,0<br>3 | 0,1<br>5 | 0,00<br>1 | - | 0,10 | 0,35 |
| МЛ10 | - | - | 0,1<br>-<br>0,7 | 0,4<br>-<br>1,0 | - | -               | -           | -               | 2,2<br>-<br>2,8 | -               | 0,0<br>2 | 0,0<br>3 | 0,01 | 0,00<br>5 | 0,0<br>3 | -        | 0,00<br>1 | - | 0,12 | 0,2  |
| МЛ11 | - | - | 0,2<br>-<br>0,7 | 0,4<br>-<br>1,0 | - | -               | 2,5-<br>4,0 | -               | -               | -               | 0,0<br>2 | 0,0<br>3 | 0,02 | 0,00<br>5 | 0,0<br>3 | -        | 0,00<br>1 | - | 0,12 | 0,2  |
| МЛ12 | - | - | 4,0<br>-<br>5,0 | 0,6<br>-<br>1,1 | - | -               | -           | -               | -               | -               | 0,0<br>2 | 0,0<br>3 | 0,01 | 0,00<br>5 | 0,0<br>3 | -        | 0,00<br>1 | - | 0,12 | 0,2  |
| МЛ15 | - | - | 4,0<br>-<br>5,0 | 0,7<br>-<br>1,1 | - | -               | -           | 0,6<br>-<br>1,2 | -               | -               | 0,0<br>2 | 0,0<br>3 | 0,01 | 0,00<br>5 | 0,0<br>3 | -        | -         | - | 0,12 | 0,2  |
| МЛ19 | - | - | 0,1<br>-<br>0,6 | 0,4<br>-<br>1,0 | - | -               | -           | -               | 1,6<br>-<br>2,3 | 1,4<br>-<br>2,2 | 0,0<br>3 | 0,0<br>3 | 0,01 | 0,00<br>5 | 0,0<br>3 | -        | 0,00<br>1 | - | 0,14 | 0,25 |

Это довольно старые сплавы и их эксплуатационные характеристики не в полной мере отвечают современным требованиям, предъявляемым к ним, как к конструкционным материалам таблица 2.

Таблица 2 — Механические свойства литейных магниевых сплавов, определяемые па отдельно отлитых образцах по ГОСТ 2856-79

| Сплав | Способ литья<br>(З - литье в песчаные формы;<br>К - литье в кокиль;<br>О - литье в оболочковые формы;<br>В - литье по выплавляемым формам;<br>Г - литье в гипсовые формы;<br>Д - литье под давлением) | Вид термической обработки<br>(Т1 - старение;<br>Т2 - отжиг;<br>Т4 - гомогенизация и закалка на воздухе;<br>Т6 – гомогенизация, закалка на воздухе и старение;<br>Т61 - гомогенизация, закалка в воду и старение) | Временное сопротивление<br>$\sigma_{\text{в}}$ , МПа (кгс/мм <sup>2</sup> ) | Предел текучести,<br>$\sigma_{0,2}$ , МПа (кгс/мм <sup>2</sup> ) | Относительное удлинение при<br>$l=5d$ , $\delta$ , % |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|       |                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                  | Не менее                                                                    |                                                                  |                                                      |
| МЛ4пч | З, О, К                                                                                                                                                                                               | -                                                                                                                                                                                                                | 160(16,0)                                                                   | 80(8,0)                                                          | 3                                                    |
|       | З, О, К                                                                                                                                                                                               | Т4                                                                                                                                                                                                               | 220(22,0)                                                                   | 80(8,0)                                                          | 5                                                    |
|       | З, О, К                                                                                                                                                                                               | Т6                                                                                                                                                                                                               | 225(23,0)                                                                   | 100(10,0)                                                        | 2                                                    |
| МЛ5   | З, О, К                                                                                                                                                                                               | -                                                                                                                                                                                                                | 160(16,0)                                                                   | 90(9,0)                                                          | 2                                                    |
|       | З, О, К                                                                                                                                                                                               | Т2                                                                                                                                                                                                               | 160(16,0)                                                                   | 85(8,5)                                                          | 2                                                    |
|       | З, О, К                                                                                                                                                                                               | Т4                                                                                                                                                                                                               | 235(23,5)                                                                   | 90(9,0)                                                          | 5                                                    |
|       | З, О, К                                                                                                                                                                                               | Т6                                                                                                                                                                                                               | 235(23,5)                                                                   | 100(11,0)                                                        | 2                                                    |
|       | Д                                                                                                                                                                                                     | -                                                                                                                                                                                                                | 175(17,5)                                                                   | 110(11,0)                                                        | 1                                                    |
| МЛ5пч | З, О, В, Г, К                                                                                                                                                                                         | -                                                                                                                                                                                                                | 160(16,0)                                                                   | 90(9,0)                                                          | 2                                                    |



|        |               |     |           |           |     |
|--------|---------------|-----|-----------|-----------|-----|
|        | 3, O, B, Г, К | T2  | 160(16,0) | 85(8,5)   | 2   |
|        | 3, O, B, Г, К | T4  | 235(23,5) | 90(9,0)   | 5   |
|        | 3, O, B, Г, К | T6  | 235(23,5) | 110(11,0) | 2   |
|        | Д             | -   | 175(17,5) | 110(11,0) | 1   |
| МJI5он | 3, O, К       | -   | 160(16,0) | 90(9,0)   | 2   |
|        | 3, O, К       | T4  | 230(23,0) | 85(8,5)   | 5   |
|        | 3, O, К       | T6  | 230(23,0) | 105(10,5) | 2   |
| МJI6   | 3, К          | -   | 150(15,0) | -         | 1   |
|        | 3, К          | T4  | 225(22,5) | 110(11,0) | 4   |
|        | 3, К          | T6  | 225(22,5) | 140(14,0) | 1   |
|        | 3, К          | T61 | 230(23,0) | 140(14,0) | 1   |
| МJI8   | 3, O, К, B, Г | T6  | 265(27,0) | 170(17,0) | 4   |
|        | 3, O, К, B, Г | T61 | 275(28,0) | 175(17,5) | 4   |
| МJI9   | 3, O, К, B, Г | T6  | 230(23,0) | 110(11,0) | 4   |
| МJI10  | 3, O, К, B, Г | T6  | 230(23,0) | 140(14,0) | 3   |
|        | 3, O, К, B, Г | T61 | 240(24,0) | 140(14,0) | 3   |
| МJI11  | 3, O, К, B, Г | -   | 120(12,0) | 70(7,0)   | 1,5 |
|        | 3, O, К, B, Г | T2  | 120(12,0) | 70(7,0)   | 1,5 |

|      |               |    |           |           |   |
|------|---------------|----|-----------|-----------|---|
|      | З, О, К, В, Г | T4 | 140(14,0) | 85(8,5)   | 3 |
|      | З, О, К, В, Г | T6 | 140(14,0) | 100(10,0) | 2 |
| МЛ12 | З, О, К, В, Г | -  | 200(20,0) | 90(9,0)   | 6 |
|      | З, О, К, В, Г | T1 | 230(23,0) | 130(13,0) | 5 |
| МЛ15 | З, О, К, В, Г | T1 | 210(21,0) | 130(13,0) | 3 |
| МЛ19 | З, К          | T6 | 220(22,0) | 120(12,0) | 3 |

Относительно низкая прочность, посредственная пластичность и коррозионная стойкость магниевых сплавов препятствуют крупномасштабному применению магния и его сплавов в новых изделиях [11,12].

### 1.3 Основные тенденции в развитии магниевых сплавов

Легирующие компоненты, растворимые в магнии и образующие твердый раствор  $\alpha$ -Mg могут оказывать различное влияние на свойства Mg-сплавов, например на упрочнение твердого раствора, коррозионную стойкость, их тепло- и электропроводимость и т.д. В настоящее время вопрос повышения прочности магниевых сплавов за счет упрочнения твердого раствора на основе магния привлекает большое внимание. Осознание того, что легирование магниевого твердого раствора одним элементом не приводит к увеличению прочности магниевых сплавов сверх того, что было достигнуто ранее (предел  $\sigma_b$  на уровне 250 МПа) заставляет современных исследователей искать новые подходы к легированию магния.

В результате длительного совершенствования магниевых сплавов за рубежом, исследователям удалось значительно улучшить характеристики Mg-сплавов [29, 30] и разработать и запустить в производство многие серии Mg-сплавов, например, AZ, AM, ZK, WE, LA.

В настоящее время приходит понимание того, что фундаментальные основы упрочнения сплавов Mg лежат в плоскости совместного легирования несколькими легирующими компонентами, что требует более тщательных расчетов, поскольку атомные взаимодействия в твердом растворе магния усложняются. Однако при этом, можно ожидать, что мультилегированные сплавы Mg за счет взаимодействия между несколькими компонентами сплава приведут к разработке более эффективных сплавов.

В этой связи интерес представляют работы исследователей [28, 30], в которых показано, что при правильном подборе легирующих элементов (с оптимальным их соотношением) в магниевых сплавах можно синергетически улучшить их свойства.

На рис.2 представлены основные направления развития магниевых сплавов и технологий производства изделий из них на настоящее время, сделанный с использованием сведений [29].

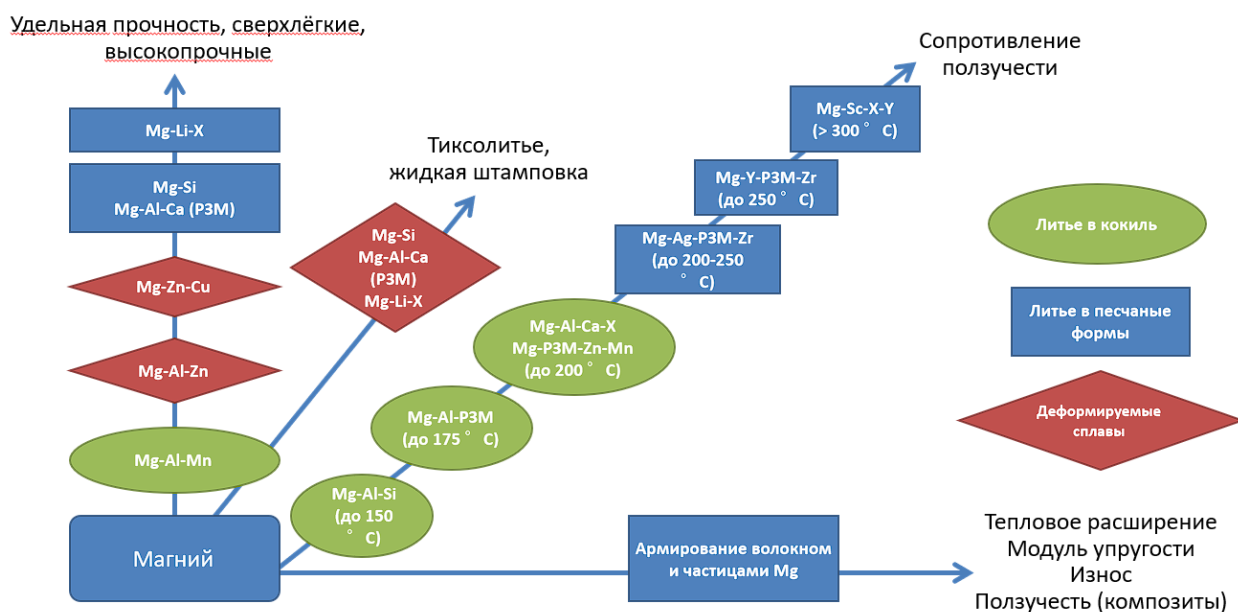


Рис. 2 – Основные направления в развитии магниевых сплавов.

Видно, что развитие сплавов идет как в сторону их удешевления, при сохранении приемлемого уровня свойств при использовании высокопроизводительных технологий литья, так и в сторону повышения эксплуатационных свойств за счет применения дорогостоящих и дефицитных

легирующих компонентов. Для создания дешевых сплавов для массового литья в основном используются сплавы систем Mg-Al, Mg-Zn, Mg-Si и Mg-Sn [31-34] без или с незначительными добавками РЗМ. Для создания дорогих высокопрочных сплавов используют сплавы на базе систем Mg-РЗМ (например, Gd и Nd) [23,31, 35].

В таблице 3 показаны некоторые наиболее распространенные зарубежные сплавы, используемые в настоящее время в литейном производстве.

Таблица 3 — Свойства литейных зарубежных сплавов (ASTM B80 – 15)

| Сплав* | Состояние | $\sigma_b$ , ksi (МПа) | $\sigma_{0,2}$ , ksi (МПа) | $\delta$ , % |
|--------|-----------|------------------------|----------------------------|--------------|
| AZ63A  | -         | 26.0(179)              | 11.0(76)                   | 4            |
|        | T4        | 34.0(234)              | 11.0(76)                   | 7            |
|        | T5        | 26.0(179)              | 12.0(83)                   | 2            |
|        | T6        | 34.0(234)              | 16.0(110)                  | 3            |
| AZ81A  | T4        | 34.0(234)              | 11.0(76)                   | 7            |
| AZ91C  | -         | 23.0(158)              | 11.0(76)                   | -            |
|        | T4        | 34.0(234)              | 11.0(76)                   | 7            |
|        | T5        | 23.0(158)              | 12.0(83)                   | 2            |
|        | T6        | 34.0(234)              | 16.0(110)                  | 3            |
| AZ91E  | T6        | 34.0(234)              | 16.0(110)                  | 3            |
| AZ92A  | -         | 23.0(158)              | 11.0(76)                   | -            |
|        | T4        | 34.0(234)              | 11.0(76)                   | 6            |
|        | T5        | 23.0(158)              | 12.0(83)                   | -            |
|        | T6        | 34.0(234)              | 18.0(124)                  | 1            |
| EQ21A  | T6        | 34.0(234)              | 25.0(172)                  | 2            |
| EV31A  | T6        | 36.0(248)              | 21.0(145)                  | 2            |
| EZ33A  | T5        | 20.0(138)              | 14.0(96)                   | 2            |
| K1A    | -         | 24.0(165)              | 6.0(41)                    | 14           |
| QE22A  | T6        | 35.0(241)              | 25.0(172)                  | 2            |

|       |    |           |           |     |
|-------|----|-----------|-----------|-----|
| WE43A | T6 | 32.0(221) | 25.0(172) | 2   |
| WE43B | T6 | 32.0(221) | 25.0(172) | 2   |
| WE54A | T6 | 37.0(255) | 26.0(179) | 2   |
| ZC63A | T6 | 28.0(193) | 18.0(124) | 2   |
| ZE41A | T5 | 29.0(200) | 19.5(133) | 2.5 |
| ZK51A | T5 | 34.0(234) | 20.0(138) | 5   |
| ZK61A | T6 | 40.0(276) | 26.0(179) | 5   |

\* - принцип буквенного наименования сплавов в ASTM: A – Al, B – Bi, C – Cu, D – Cd, E – PЗМ, F – Fe, H – Th, K – Zr, L – Li, M – Mn, N – Ni, P – Pb, Q – Ag, R – Cr, S – Si, T – Sn, W – Y, Y – Hg, Z – Zn.

Таким образом у традиционных зарубежных промышленных магниевых сплавов предел прочности на растяжение ( $\sigma_B$ ) обычно находится в диапазоне 75-200 МПа, предел текучести при растяжении ( $\sigma_{0,2}$ ) - 135-285 МПа, удлинение - 2-10%.

#### **1.4 Использование вычислительной термохимии для расчета фазовых диаграмм состояния**

Вычислительная термохимия дает возможность не только расчета многокомпонентных фазовых диаграмм. Появляется возможность изучения поведения отдельных сплавов при термической обработке или затвердевании отливок, вычисление фазового состава и количества фаз. Это основные данные, которые позволяют понять и контролировать поведение любого нового или существующего магниевых сплава, выбирать легирующие компоненты сплава и помогают избежать долгосрочных экспериментов с неперспективными сплавами. Таким образом, с развитием компьютерных программ термохимических расчетов появилась возможность для сокращения затрат при разработке магниевых сплавов.

Для прикладных программ расчета фазовых равновесий и построения диаграмм состояний используется метод CALPHAD (от англ. Calculation of Phase Diagrams). В настоящее время имеется несколько коммерческих программных продуктов (Thermo-Calc, FactSage, MTDATA, PANDAT и др.),

основанных на реализации метода CALPHAD [36]. Для реализации данного метода нужны специально разработанные термодинамические базы данных материалов, содержащие экспериментальные данные по ним [37]. Равновесное состояние многокомпонентного сплава определяется путем минимизации полной энергии Гиббса при постоянной температуре, давлении и составе. Этот метод успешно применяется при разработке Mg-сплавов [38, 39].

Вычислительная термохимия, основанная на методе CALPHAD, может быть использована для разработки магниевых сплавов или оптимизации процессов, зависящих от состава сплава [40].

### **1.5 Прочность и пластичность современных магниевых сплавов**

Пластичность и прочность магниевых сплавов определяется возможностью деформации кристаллов магния (твердого раствора на основе магния). Пластическая деформация в Mg осуществляется за счет активации определенных систем скольжения и двойников. Скольжение может происходить в направлении  $\langle 1120 \rangle$  или  $\langle a \rangle$  в основном на базисных плоскостях  $\{0002\}$  и призматической плоскости  $\{1010\}$  первого порядка, а также в направлении  $\langle 1123 \rangle$  или  $\langle c+a \rangle$  на пирамидальных плоскостях второго порядка  $\{1122\}$  [13], тогда как двойникование происходит преимущественно на пирамидальных плоскостях  $\{1012\}$  [14,15]. Вследствие низкой симметрии гексагональной плотноупакованной структуры и, связанного с этим отсутствия достаточного количества независимых систем скольжения, механические свойства Mg сильно зависят от кристаллографической ориентации [16, 43]. На пластичность магниевых сплавов также влияют особенности микроструктуры, такие как размер зерна [17], поведение легирующих компонентов, которые могут находиться в растворенном виде в твердом растворе на основе магния или в виде отдельных фаз [18] или могут образовывать выделения при распаде пересыщенного твердого раствора [19-20].

Таким образом, упрочнение магниевых сплавов обычно осуществляется с использованием трех механизмов: упрочнение твердого раствора за счет растворенных элементов, упрочнение за счет выделения частиц-упрочнителей в результате распада пересыщенного твердого раствора и упрочнение за счет измельчения зерна. Прочность достигается за счет тщательного контроля микро и макроструктуры литой детали в трех направлениях [25]:

1. Упрочнение за счет управления границами зерен: управление размером зерна, гранулометрическим составом, распределением и морфологией интерметаллических частиц на границах зерен.

2. Упрочнение путем легирования твердого раствора за счет взаимодействия между атомами растворенных компонентов, дислокационными структурами или двойниковыми границами в процессе термомеханической обработки или в процессе эксплуатации.

3. Упрочнение путем контролируемого распада пересыщенного твердого раствора, получаемого путем его закалки после литья или высокотемпературной термической обработки, когда упрочнение достигается за счет образования наноразмерных твердофазных осадков, препятствующих движению дислокаций, зарождению и росту двойников в процессе деформации.

Типичные легирующие компоненты, используемые для этого Al, Zn, Ca и РЗМ [21-23, 41, 42].

Твердые растворы на основе магния делятся на две группы, одна представлена сплавами Mg-Al, которые упрочняются за счет выделения случайно расположенных частиц упрочнителей [21,22], а другая - у которых скорость упрочнения в несколько раз выше, например сплавы, содержащие РЗМ, например Gd, Y [20, 23].

Упрочняющие частицы, обычно образующиеся в сплавах Mg, имеют форму стержней или пластин, лежащих на определенных кристаллографических плоскостях [20]. При этом, на прочность магниевых сплавов влияют не только количество, но и форма, ориентация и расположение

упрочняющих частиц в структуре сплава [24,25]. Так, в сплавах со случайным расположением упрочняющих частиц, например, сплавах системы Mg-Al-Zn (МЛ5) достигаемая прочность обычно ниже, чем при формировании упорядоченных призматических выделений частиц, как в сплавах системы Mg-Y-PЗМ (МЛ19) [20,26]. На рисунке 3 представлено влияние некоторых легирующих элементов на прочность сплава с магнием при комнатной температуре. В настоящее время считается, что влияние легирующих элементов на магний напрямую связано с их электронным строением. На рисунке 4 показано схематическое изображение влияния элементов в растворе на основе магния на прочность и пластичность Mg с учетом величины electron work function (EWF) [42]. EWF — это энергия, необходимая для перемещения электрона на уровне Ферми изнутри твердого тела к его поверхности без затрат кинетической энергии. EWF фундаментально характеризует атомные взаимодействия или взаимодействия между электронами и ядрами в объеме. Было показано, что модули Юнга, предел текучести и твердость металлов и сплавов связаны с EWF [44, 45]. Установлено, что легирующие компоненты с более низким показателем EWF способствуют возникновению двойников в сплавах с магнием, что ведет к улучшению деформируемости и повышению пластичности и прочности твердого раствора на основе магния, а, следовательно, и магниевое сплава. Элементы, имеющие величину EWF больше, чем у магния, наоборот уменьшают пластичность твердого раствора.

Исходя из этого, наиболее перспективными упрочнителями для магния являются щелочные и редкоземельные металлы.

Таким образом, современные магниевые сплавы разрабатываются, во многом опираясь на данные об электронном строении атомов магния и легирующих элементов и на результаты расчета фазовых равновесий.



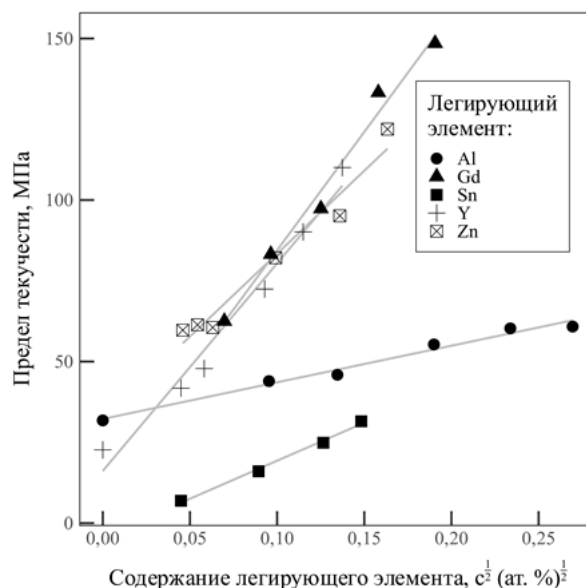


Рис. 3 – Зависимость предела текучести магниевого сплава от содержания легирующего компонента [28].

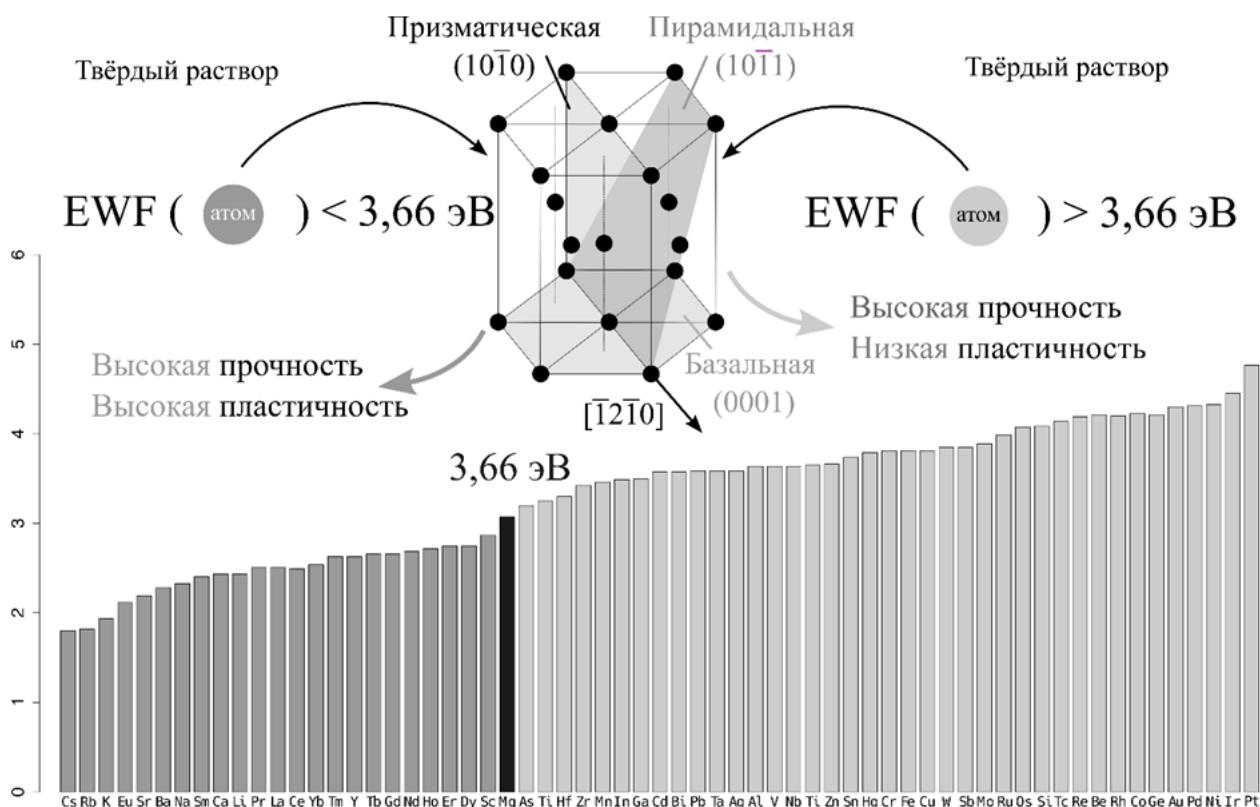


Рис. 4 - Схематическое изображение влияния элементов в растворе на основе магния на прочность и пластичность Mg с учетом величины Electron Work Function (EWF) [42].

## **1.6 Перспективы создания новых высокопрочных, негорючих, герметичных литейных сплавов**

Вопросом повышения температуры эксплуатации магниевых сплавов активно занимаются с середины прошлого века, в т.ч. и в СССР [50]. Обычно магниевые сплавы катастрофически теряют прочность при температуре от 120 до 150 °С [25, 27, 50]. Улучшение механических свойств при повышенных температурах является одним из важных задач для развития сплавов Mg. В настоящее время главным способом повышения температуры эксплуатации магниевых сплавов является их легирование редкоземельными элементами для образования термически стабильных упрочняющих выделений Mg-РЗМ, которые могут действовать как эффективные препятствия для скольжения дислокаций при повышенных температурах. Тем не менее, влияние частиц упрочнителей на механическое поведение сплавов Mg-РЗМ при повышенных температурах изучено недостаточно полно [12], а поведение сплавов при повышенных температурах, не всегда предсказуемо [12, 46]. Литейный магниевый сплав МЛ19, применяемый для получения крупногабаритных литых деталей, содержит Y и Nd повышающие температуру возгорания сплава, но его свойства недостаточны на сегодняшний день [117,118,119,120,121,122].

Создание негорючих литейных магниевых сплавов является весьма актуальной задачей, особенно для авиастроительной отрасли [127]. В настоящее время признано экономически и технологически выгодным расширение применения пожаробезопасных высокопрочных магниевых сплавов нового поколения в конструкциях авиационных изделий [128].

Пожаробезопасность напрямую зависит от способности оксидной пленки на поверхности магниевых сплавов защитить металл от контакта с кислородом воздуха в широком интервале температур [129]. Защитные свойства оксидной пленки можно оценить по значению коэффициента Пиллинга–Бэдвордса, показывающего отношение объёма оксида к объёму металла, если оно больше 1, то формирующаяся на поверхности сплава пленка является сплошной и

хорошо защищает его от дальнейшего окисления. Для магния и его оксида значение этого коэффициента составляет 0,81 [120], т.е. сплошной плены не образуется. Однако при добавлении некоторых легирующих элементов сплошность оксидной плены на поверхности сплавов значительно возрастает. Например, для пары иттрий/оксид иттрия этот коэффициент равен 1,39 [120], а значит, при наличии оксидной плены с преобладающим содержанием  $Y_2O_3$  она должна быть сплошной и хорошо защищать сплав от окисления и возгорания. Поэтому иттрий можно использовать в качестве легирующего компонента для пожаробезопасных сплавов. Другие РЗМ также способствуют формированию защитной оксидной плены. Например, известно положительное влияние иттрия [130], неодима [131], лантана [132], церия [133]. Другим хорошим кандидатом на роль компонента, повышающего защитные свойства оксидной плены, может быть кальций. Многочисленные исследования [134,135,136] свидетельствуют о значительном повышении температуры возгорания в сплавах после добавления кальция.

Следует отметить, что совместная добавка нескольких элементов, повышающих сплошность оксидной плены даёт максимальный защитный эффект. Так в работах [130, 133] было показано, что сплошная оксидная плена формируется на поверхности сплава Mg-Y в случае, когда содержание Y превышает 10 мас.%. Если же в сплав Mg-Y дополнительно добавляется небольшое количество Ce сплошная защитная плена образуется уже при содержании 3 мас.% Y.

Известны пожаробезопасные сплавы системы Mg-РЗМ-Zn-Zr с добавками Sc и Cd разрабатываемые ВИАМ [137]. Сплавы имеют высокие прочностные характеристики, высокие температуры возгорания и плотность менее 2 г/см<sup>3</sup>. Однако добавка Cd создаёт экологические риски при выплавке данного сплава, а Sc является очень дорогостоящим легирующим элементом и в настоящее время используется в промышленности лишь в качестве микродобавок в алюминиевых сплавах [138].

Тольяттинским Государственным Университетом (ТГУ) совместно с Соликамским Опытным Металлургическим Заводом (СОМЗ) предложен сплав МЛ-ОПБ, по содержанию иттрия и цинка близкий к сплаву  $Mg_{97}Y_2Zn_1$ , и для повышения температуры возгорания дополнительно легированный небольшими добавками Се и Yb. Сплав  $Mg_{97}Y_2Zn_1$  относится к так называемым сплавам с LPSO (long-period stacking-ordered) фазой, обычно используемым для получения изделий методами пластической деформации и хорошо изучен [139,140,141]. При этом в литом состоянии сплавы системы Mg-Y-Zn-Zr также могут обладать высокими механическими свойствами (предел текучести при растяжении 150-180 МПа, но только в случае присутствия в структуре фазы W ( $MgYZn_2$  или  $Mg_3Zn_3Y_2$ ) помимо LPSO [142,143]. Таким образом, в этой системе также могут быть перспективные литейные сплавы с хорошими литейными свойствами и высокой устойчивостью к возгоранию.

Кроме того, большой интерес вызывают сплавы содержащие, т.н. тяжелые РЗМ (от Gd и далее в ряду лантаноидов периодической таблицы Менделеева). Они обладают большой растворимостью в магнии и могут значительно упрочнять его твердый раствор. Например, тяжёлый редкоземельный элемент Gd обладает высокой растворимостью в твердом Mg (~24 мас.%) при температуре, близкой к эвтектической, но она резко падает (3,8 мас.%) при снижении температуры до 200 °С, что вызывает значительное упрочнение при старении [144,145]. Использование этих элементов для упрочнения сплавов на основе магния и повышения предельной температуры их эксплуатации весьма перспективно.

В перспективе, очевидно, за счет создания сложнолегированных сплавов удастся повысить прочность литейных магниевых сплавов до уровня, обеспечивающего предел прочности при растяжении в районе 300 МПа. При этом добившись высокой стойкости к возгоранию на воздухе вплоть до полного расплавления. Однако это потребует не только разработки новых

составов сплава, но и адаптации технологии плавки, литья и термической обработки отливок, обеспечивающих такой уровень свойств.

## **1.7 Особенности получения магниевых отливок из традиционных и перспективных сплавов**

### **1.7.1 Зерно в магниевых сплавах и способы измельчения зерна в отливках**

Из-за значительной анизотропии свойств магниевых сплавов большое влияние на механические свойства отливки оказывает размер зерна, получаемого в результате реализации литейной технологии и последующей термической обработки. Известно, что уменьшение размера зерна магниевых сплавов повышает их механические свойства снижает склонность сплава к образованию горячих трещин в процессе формирования отливки, повышает сопротивление коррозии [7, 47-49]. Мелкое зерно, формирующееся в отливке в процессе затвердевания в форме, позволяет обеспечить равномерную мелкозернистую структуру в конечной детали.

Мелкое зерно в отливке обычно достигается тремя путями:

1. За счет быстрого охлаждения металла в интервале кристаллизации (литье под давлением, в кокиль и т.п.);
2. За счет введения в расплав модифицирующих добавок;
3. За счет физического воздействия на расплав в процессе затвердевания отливки.

В силу особенностей отечественного литейного производства магниевых отливок литье в металлические формы под высоким давлением в последнее время практически не практикуется. Также не развито и применение физических методов воздействия на расплав, хотя работы в этом направлении ведутся [51, 52]. Основная масса магниевых отливок в России получается в разовые песчаные формы. Небольшая часть производится в постоянные металлические формы (кокили). Скорость затвердевания расплава в таких формах значительно ниже, чем при литье под высоким давлением, и равномерная мелкозернистая микроструктура в этих отливках может быть

получена в условиях отечественного производства только при использовании модифицирующих добавок в расплав.

По отношению к модифицирующим добавкам магниевые сплавы могут быть разделены на две группы: безалюминиевые (к ним в основном относятся сплавы, содержащие цирконий, такие как ZE41, ZK60, WE43, МЛ12, МЛ19 и МЛ10 и др.) и алюмосодержащие (AZ91, AM50, AM60, МЛ3, МЛ4, МЛ5 и др.). Известно, что цирконий является очень эффективным модификатором для магниевых сплавов, но в присутствии алюминия он образует стойкие интерметаллиды, которые не оказывают модифицирующего воздействия на сплав. Поэтому сплавы, содержащие алюминий, не модифицируются цирконием [11, 55-58].

Механизм модифицирования литого зерна в сплавах магния различными добавками не одинаков. Было давно замечено, что цирконий эффективно измельчает зерно в магниевых сплавах, которые не содержат такие элементы как Al, Mn, Si, Fe в качестве легирующих элементов, поскольку они образуют стойкие интерметаллические соединения с Zr, выводя его из расплава. Было замечено, что в сплавах, содержащих до 1 мас. % Zr формируется достаточно мелкое зерно, причем в центре литых зерен часто наблюдались частицы, богатые цирконием [54]. В [53, 59, 60] указывается, что модифицирующее действие циркония связано с первичным образованием из расплава множества зародышей циркония, которые в чистом виде или в виде соединения с водородом выступают в роли центров кристаллизации из-за схожести параметров кристаллической решетки циркония и магния ( $3.20 \text{ \AA}$  у магния и  $3.19 \text{ \AA}$  у циркония).

Однако, цирконий оказывает, хотя и не столь выраженный, модифицирующий эффект и при достаточно малом содержании, когда его частицы не обнаруживаются внутри зерен магниевых твердых растворов, т.е. в расплаве при кристаллизации отсутствует первичное выделение частиц, богатых цирконием. Очевидно, что механизм модифицирующего воздействия циркония на магний не так однозначен.

В последнее время считается, что причиной, приводящей к измельчению зерна магния при добавлении циркония и некоторых других элементов, например, железа и кальция, является действие концентрационного переохлаждения, которое может быть оценено с помощью фактора измельчения зерна «Growth Restriction Factor», GRF или  $Q$  [61-62]. Понятие фактора измельчения зерна было введено I. Maxwell and A. Hellawell [61] для описания сплавов Ti-Al, как величина, обратная параметру  $X$ :  $Q=1/X$ , где  $X$  – параметр описания скорости выпадения твердого раствора из жидкости при кристаллизации [63].

$$Q = m_l(k - 1)C_0 \quad (1)$$

где  $m_l$  – наклон линии ликвидуса,  $k$  – коэффициент распределения,  $C_0$  – содержание легирующего компонента в двойном сплаве. Также  $Q$  может быть рассчитан и для многокомпонентных систем [67]. Например, в [65]  $Q$  был рассчитан для сплава AZ31+Sr, а в [66] для сплава AZ91 с добавками церия кальция и стронция.

Механизм GRF сводится к действию концентрационного переохлаждения, которое заключается в зарождении новых кристаллов впереди фронта кристаллизации (в жидкости) из-за образования перед фронтом кристаллизации очень тонкого слоя с повышенным содержанием растворенного легирующего элемента. Впервые, явление кристаллизационного переохлаждения, которое всегда сопровождает неравновесную кристаллизацию сплава, было подробно описано еще М.С. Flemings [64], однако он не указывал на влияние этого фактора на размер зерна в отливке.

В работе [62] рекомендуется другая формула (2) для расчета  $Q$  для многокомпонентных систем, которая более подходит для реальных расчетов, т.к. формула (1) дает не всегда хороший результат:

$$Q = d\Delta T / df_s | f_s \rightarrow 0 \quad (2)$$

Где  $f_s$  - доля твёрдой фазы при соответствующем переохлаждении  $\Delta T$ .

В работе [7] исходя из расчетных показателей  $Q$ , составлен ряд элементов, расположенных в порядке убывания модифицирующего потенциала по отношению к магнию. Исходя из этих данных, наиболее эффективными модификаторами для магния являются железо, цирконий и кальций. Данный вывод был сделан исходя из расчета  $Q$  для соответствующих двойных систем.

Таким образом, Zr растворяется в жидком магнии и ограничивает рост зерен твердого раствора на основе магния (Mg) при его затвердевании [7] и, в то же время, в процессе затвердевания отливки, образует первично кристаллизующуюся фазу богатую цирконием [53, 67], многочисленные микроскопические частицы которой служат подложками для формирования зерен твердого раствора на основе магния. За счет сочетания этих механизмов происходит эффективное измельчение зерна в литом магниевом сплаве, содержащем цирконий.

Механизм модифицирования сплавов, содержащих алюминий не столь очевиден. До сих пор не обнаружено эффективного модификатора, одинаково хорошо измельчающего зерно в отливках из всех сплавов, не содержащих циркония [75]. Есть множество добавок, которые влияют на размер зерна сплавов с алюминием [65,66,68,69,70,71,72]. Тем не менее, существуют несколько подходов к измельчению зерна в таких сплавах, эффективных в том или ином случае.

В 1931 году [7,53] был разработан способ модифицирования зерна магниевых сплавов, содержащих алюминий, основанный на перегреве расплава в стальном или чугунном тигле. Процесс включает в себя нагрев расплава до температуры, значительно превышающей температуру ликвидуса сплава (на 180 до 300 °C) с последующим быстрым охлаждением до температуры заливки и кратковременной выдержкой при ней с последующей заливкой расплава в литейные формы. Эффективность измельчения зерна при этом способе зависит от множества факторов и не всегда прогнозируемо. Непременным условием для проявления эффекта модифицирования является



наличие алюминия в сплаве, хотя встречаются упоминания об эффективности такого способа и для безциркониевых сплавов, не содержащих алюминий, для измельчения некоторых структурных составляющих в отливке [76]. Причем, при содержании алюминия менее 8% мас. эффект модифицирования значительно снижается. Для уверенного модифицирования зерна желательно наличие примесей Fe и Mn. Процесс объясняется образованием множества центров кристаллизации в виде микроскопических частиц  $Al_8(Mn,Fe)_5$ , которые являются эффективными центрами кристаллизации для зерен магниевых твердых растворов [70,73]. Очевидно, что стальной или чугуновый тигель также может являться в этом случае источником железа, необходимого для модифицирования. Среди других предложенных механизмов модифицирования перегревом присутствуют гипотезы зарождения зерен на оксидах магния, алюминия и т.п. неметаллических включениях, образующихся в процессе перегрева. Однако, скорее всего, существует более одного механизма, действующего при перегреве.

Похожий механизм модифицирования имеет процесс, описанный в [74], где расплав магниевого сплава, содержащего алюминий, обрабатывался безводным  $FeCl_3$  при 740 - 780 °C. В результате восстановления железа магнием, в расплаве образуются микроскопические частицы интерметаллидов, содержащих железо, алюминий и марганец, служащие центрами кристаллизации для магниевых твердых растворов. Данный механизм был реализован в промышленности под именем Elfinal процесса [75]. Однако, процесс не получил широкого распространения из-за нестабильности результатов.

Еще один вероятный механизм при добавлении железа любым способом связан с высокими значениями GRF для железа в магниевом расплаве [7]. Это указывает на то, что его ограничивающий рост эффект очень высок, хотя он и ограничен низкой растворимостью железа в магнии. Необходимо отметить, что Fe, как известно, является элементом, негативно влияющим на коррозионную стойкость магниевых сплавов [78].

Наиболее универсальный способ, на основе которого была разработана целая серия процессов модифицирования магниевых сплавов, основывается на механизме формирования карбида алюминия  $Al_4C_3$ ,  $Al_2MgC_2$  который образуется в сплавах с алюминием при обработке расплава углеродсодержащими веществами. Микрочастицы карбида алюминия, выделяющиеся в результате обработки магниевого расплава углеродсодержащими веществами служат центрами кристаллизации при выпадении из расплава твердого раствора на основе магния [53,72,77,83]. Наиболее эффективным способом ввода углерода в магниевый расплав является использование соединения  $C_2Cl_6$  (гексахлорэтана) и работа над этим методом модифицирования продолжается и в настоящее время [79]. Однако остается нерешенным вопрос токсичности этого соединения, поэтому сейчас активно изучается вопрос альтернативных способов ввода углерода, включая использование углеродсодержащих сплавов и древесного угля [77,80,81,82,83,87]. Тем не менее, основным направлением совершенствования технологии ввода углерода в магниевый расплав сейчас считается технология обработки расплава газообразными реагентами, содержащими углерод [72, 84, 85, 86]. Это становится особенно актуально в современных условиях, когда использование флюсов при плавке магниевых сплавов постепенно вытесняется бесфлюсовыми технологиями плавки и литья с использованием защитных газовых сред, предотвращающих окисление магниевого расплава [88]. Необходимо отметить, что использование активных газов, содержащих углерод для защиты от окисления магниевых сплавов, в последнее время характерно не только для сплавов, содержащих алюминий, но и для сплавов с цирконием [88].

### **1.7.2 Защита от возгорания при плавке и литье**

Чаще всего защитная атмосфера состоит из смеси двух газов – газа носителя, обычно инертного по отношению к магниевому расплаву и химически активного газа, который изменяет состав оксидной пленки

магниевого расплава и, тем самым, повышает её защитные свойства. В качестве газов носителей обычно используют аргон (Ar) [89,90,91,92,93,94], азот ( $N_2$ ) [95,96,97,97,99,100,101], углекислый газ ( $CO_2$ ) [101,102,103,104,105,106], сухой или синтетический воздух (20 % об.  $O_2$ +80 % об.  $N_2$ ) [107,108,109,110,111,112,113,114,115]. К активным газам, используемым при плавке магниевых сплавов, относят шестифтористую серу, имеющую в отечественной промышленности собственное название элегаз ( $SF_6$ ) [89,90,91,92,107,108,109], диоксид серы ( $SO_2$ ) [95,96,97,98,99,100,115], фреон HFC-R134a [110,111,112,113,114,115,116],  $BF_3$  [101,106],  $NF_3$  [107] и другие соединения [101,106,107]. Особенно часто за рубежом применяется технология с защитными газовыми атмосферами, где в качестве активного газа используется фреон HFC-R134a. Фреон HFC-R134a приобретает всё большую популярность в мире как замена  $SF_6$ , т.к. с 1 января 2018 года в странах Евросоюза запрещено использование  $SF_6$  в защитных газах для плавки магниевых сплавов [123]. С экологической точки зрения  $SF_6$  имеет очень сильное влияние на глобальное потепление (GWP – gas warming potential), которое превышает влияние  $CO_2$  в 22800 раз [123]. Это привело к ряду предложений по использованию альтернативных активных газов, к которым можно отнести различные фторсодержащие соединения (HFC-R134a, HFE7100, Novac 612 и др.) из которых HFC-R134a, который имеет химическую формулу  $CF_3CFH_2$  [126], используется чаще. Однако, взаимодействие различных магниевых сплавов с защитными атмосферами недостаточно изучено. В большинстве случаев изучение взаимодействия с защитными газовыми атмосферами ведётся для чистого магния [95,96,97,98,107,108] или для сплава AZ91 (МЛ5) [99,100,111,112,113]. Что же касается серьезных исследований для сплавов, содержащих РЗМ и Zr, то таких работ крайне мало. Имеются отдельные работы, где рассмотрено окисление сплавов, содержащих имеющиеся в сплаве легирующие элементы по отдельности [91,92,124,125]. При плавке в атмосфере, содержащей HFC-R134a, на поверхности сплава Mg-3 % мас. Nd образовывалась плена  $MgO+MgF_2+Nd_2O_3$  [91], похожий результат

был получен для сплава Mg-1 % мас. Y, только вместо оксида неодима образовывался оксид иттрия  $Y_2O_3$ . Следует отметить, что наличие оксида иттрия в оксидной плёнке способствует повышению значения фактора Пиллинга – Бэджвордса и, как следствие, ее защитных свойств [120]. Плёнка, образовавшаяся на поверхности сплава ZK60 при его выдержке в атмосфере воздуха - 1 % об. HFC-R134a состояла из  $MgF_2$ , C, MgO и  $ZrF_4$  и защитные свойства сплава превосходили защитные свойства чистого магния, в плёнке которого отсутствовал фторид циркония [114]. Видно, что состав оксидной плёнки и способность газовой атмосферы создавать ее на поверхности расплава, зависят не только от состава атмосферы, но и от состава сплава.

### **1.7.3 Особенности защиты поверхности отливки при литье в разовые формы**

В настоящее время в отечественной литейной отрасли преобладает способ получения отливок из магниевых сплавов в песчаные разовые формы, в основном на основе смесей, содержащих различные синтетические связующие, отверждаемые в холодной оснастке (ХТС). Литье в разовые формы предполагает добавление ингибиторов горения (или как их ещё называют противопопригарных присадочных материалов) в формовочную смесь [146]. Их присутствие в форме направлено на предотвращение образования таких дефектов как: пригар, раковины, засоры и других поверхностных дефектов [147]. В качестве добавок используются сера, борная кислота, фторборат калия, фторсиликат аммония, карбамид, борная кислота, бура, метилцеллюлоза, сульфаты, аммонийные и углекислые соли по отдельности или в различных комбинациях [146, 148, 149]. Значительный вклад в разработку противопопригарных составов внесли сотрудники ВИАМ, которыми были разработаны присадки типа ВМ [147, 149, 150, 151, 152].

По типу защиты можно разделить ингибиторы горения на две основные группы. К первой относятся добавки, образующие газовую прослойку между отливкой и формой (сера и соединения на её основе, фтористые, хлористые,

аммониевые соли и др.), а ко второй - образующие на поверхности отливки защитную плену (борная кислота, тетрафторборат калия и др.) [146,147,148, 150]. Например, при диссоциации борной кислоты образуется борный ангидрид, взаимодействующий с магнием. Высвобождающийся при этом бор внедряется в поверхностные слои отливок и уплотняет оксидную плену [151]. Также возможно комбинирование добавок, относящихся к различным типам.

Добавление ингибиторов второй группы позволяет изменить отношение Пиллинга-Бедворта (отношение молекулярного объема окисла металла к молекулярному объему металла) [154]. Для магния это соотношение равно 0,7, а значит, реакция между металлом и формой протекает беспрепятственно. Однако при добавлении фторсодержащих ингибиторов в формовочную смесь на поверхности расплава образуется фторборат магния, для которого отношение Пиллинга-Бедворта составляет 3,1 [154].

Для литья магниевых сплавов все чаще, вместо песчано-глинистых форм применяются формы из холодно твердеющих смесей (ХТС) [151]. Обычно ХТС состоят из кварцевого песка, синтетического связующего, катализатора отверждения и улучшающих добавок [151]. Основные процессы, применяемые в отрасли за рубежом для литья магниевых сплавов, где для отверждения используются жидкие реагенты: пеп-сет и новатан (фенольно-уретановые связующие) [148]. Тем не менее, особенно в отечественной промышленности, часто используются и другие процессы, например, фуран (фурановые, фенолофурановые и карбамидофурановые связующие) и альфа-сет (щелочные фенолформальдегидные связующие). До недавнего времени в России было популярно использование для литья магниевых сплавов карбамидоформальдегидных связующих (крепитель М-3), отверждаемых кислотным катализатором. Эта композиция при всех своих недостатках, успешно использовалась для получения магниевых отливок, поскольку при термодеструкции карбамидного связующего выделялся в т.ч. аммиак, препятствующий окислению магния.

Поскольку количество добавляемого ингибитора зависит от влажности смеси (чем выше влажность, тем больше ингибитора требуется) формы из ХТС [148, 155,156,157] имеют преимущество перед песчано-глинистыми формами при литье магниевых сплавов, так как имеют низкую влажность. Также количество ингибитора зависит от температуры заливки, состава заливаемого сплава, и толщины стенки отливки [157]. Ингибиторы, как правило, являются летучими или выделяют газообразные вещества в процессе нагрева, а значит, при нагревании формы их концентрация в области контакта формы и металла со временем снижается и требуется восполнение ингибитора из областей, находящихся на расстоянии от области контакта [157]. Поэтому чем толще стенка отливки, тем ниже скорость охлаждения и тем большее количество ингибитора требуется. Важной задачей является обеспечение однородности состава противопригарной добавки и однородность её распределения в материале формы. На однородность распределения добавки ингибитора в формовочной или стержневой смеси влияет её гранулометрический состав [152].

Использование ингибиторов может неблагоприятно сказываться на экологической обстановке в цеху. Недостатком фтористых ингибиторов (кислый фтористый аммоний, борфтористый аммоний, фтористый аммоний) является высокая токсичность [149]. Большое количество серы приводит к образованию  $SO_2$ . В связи с этим для снижения количества вредных выделений и для экономии дорогостоящих ингибиторов иногда, вместо, или вместе с добавками к смеси, используют противопригарные краски для литейных форм, содержащие ингибитор. Однако, для массивных отливок использование исключительно покрытий (красок) чревато возгоранием расплава [148].

В литературе также имеется некоторое число работ по использованию ингибиторов в керамических формах для магниевых отливок, изготавливаемых методом литья по выплавляемым моделям [1158,159,160,161]. В качестве ингибиторов используются те же компоненты,

что и для литья в песчаные формы, но ингибитор наносится на поверхность формы после прокалки.

#### **1.7.4 Газотворность ХТС форм при получении магниевых отливок**

Выделяющиеся из формы газы могут быть причиной образования газовых дефектов в отливках. Газотворность зависит от типа и количества органических (подвергающихся термодеструкции) добавок, от содержания влаги, а также от скорости выделения газообразных продуктов в процессе нагрева смеси. Чем позже после заливки формы металлом начинают выделяться газы из смеси, тем ниже вероятность возникновения газовых дефектов за счет образования твердой корки на поверхности отливки, контактирующей с формой, препятствующей проникновению в отливку газовых пузырьков [162]. Увеличение количества связующего также повышает газотворность [163, 151]. Значительное влияние на количество выделяющихся газов оказывает время, которое прошло с момента изготовления стержней или форм до заливки их металлом. В процессе хранения газотворность стержней изменяется, что отражается на качестве отливок. На производстве стержни могут храниться до 5 дн., а в некоторых случаях и больше. Время хранения сказывается на прочности и газотворности стержней.

Один из распространенных способов изготовления форм и стержней – пер-set-процесс (пеп-сет). Преимущество его, по сравнению с традиционно применяемыми в России смесями кислотного отверждения (карбамидными, фурановыми и другими смолами), заключается в отсутствии на стадии изготовления форм и стержней выделений в окружающую среду токсичных компонентов: фенола, формальдегида, фурилового спирта и др. [164]. При термодеструкции пер-set смеси выделяются различные газы:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  [165]. Газовыделение при изготовлении стержней и форм по пер-set-процессу, а также при заливке, охлаждении и выбивке отливок в 1,5–1,7 раза

ниже, чем при использовании кислотоотверждаемых ХТС в связи с меньшим общим содержанием связующей композиции. В настоящее время все большую популярность приобретают аддитивные технологии получения литейных форм и стрижней [166]. Одной из распространённых технологий является струйная печать, где в качестве материала основы используется смесь песка и отвердителя, а в качестве связующего – смола, подаваемая через печатающую головку. Существующие системы 3D-печати литейных форм, используемые в промышленности, работают чаще всего на основе фурановых связующих из-за их низкой вязкости в жидком состоянии и высокой прочности после отверждения [167,168].

Таким образом, свойства получаемых отливок зависят не только от их химического состава, но и от технологических приемов, применявшихся при их изготовлении. Только правильный подбор параметров технологических процессов на всех стадиях литья и последующей обработки отливок может обеспечить получение нужного набора свойств.

## **Заключение к Главе 1**

Исходя из современных тенденций в развитии магниевых литейных сплавов и технологий получения отливок в мире и в России можно сделать вывод о том, что отечественная литейная отрасль развивается несколько в другом, отличном от общемировых тенденций направлении. Если в мировой индустрии магниевого литья преобладают технологии массового производства отливок, основанные прежде всего на литье под высоким давлением и соответствующим образом развиваются и магниевые сплавы, ориентируясь прежде всего на получение высоких эксплуатационных свойств отливок при минимальных затратах. Основной фокус при этом направлен на автомобилестроение, приборостроение и другие массовые отрасли производства. Поэтому там активно развиваются сплавы, содержащие недорогие, недефицитные легирующие компоненты (Al, Zn, Mn, Ca, Si, Sr и т.п.), позволяющие получить дешевые отливки. В то же время, в



отечественном литейном производстве, ориентированном прежде всего на авиа- и ракетостроение, требуются технологии с гораздо меньшей производительностью, но обеспечивающие достаточно высокий уровень эксплуатационных свойств магниевых отливок при достаточно малой серийности производства и быстрой смене номенклатуры изготавливаемых отливок. Это обуславливает ориентацию отечественной литейной отрасли на использовании технологий литья в разовые песчаные формы, прежде всего, изготавливаемые с использованием ХТС. В то же время, к используемым сплавам предъявляются повышенные требования в части прочности, жаропрочности, пожаробезопасности, коррозионной стойкости и т.п., которые должны достигаться при литье в песчаные формы. Это требует несколько другого подхода при разработке отечественных сплавов и технологий их плавки и литья. Основу легирующих композиций при этом должны составлять дорогостоящие РЗМ, обеспечивающие наибольшее упрочнение магния и придания сплавам нужного набора свойств. В то же время, существующие промышленные магниевые сплавы еще не исчерпали своего потенциала и могут быть успешно применены в качестве материала для магниевых литых деталей. Но их применение в данном качестве требует некоторой адаптации к новым условиям производства, ориентированным на использование технологии бесфлюсовой плавки и литья в формы из ХТС.

## **Глава 2 Совершенствование современных промышленных магниевых сплавов**

Содержание легирующих компонентов в сплаве в пределах, определенных стандартом, ранее привлекало мало внимания. При получении отливок в кокиль это не так важно, за счет высокой скорости охлаждения. Однако в условиях, когда отливки получают в формы из ХТС, оказалось, что отливки, изготовленные из одной марки сплава, могут иметь различные свойства, например, различную склонность к образованию усадочной пористости, горячих трещин и т.д. Назрела необходимость в определении желательного состава сплава в пределах марки для получения стабильных результатов. С появлением возможностей компьютерного моделирования многокомпонентных диаграмм состояния эта задача упростилась.

### **2.1 Оптимизация состава промышленного сплава МЛ10 для использования в отливках ответственного назначения полученных в условиях отечественных предприятий**

Несмотря на то, что промышленный сплав МЛ10 известен уже несколько десятилетий [169], получение качественных отливок из него часто связано с некоторыми сложностями. Отсюда стремление исследователей к улучшению его свойств путем изменения режимов термообработки или микролегирования различными элементами [9, 170-172]

Одна из типичных сфер применения этого сплава в отечественной промышленности – изготовление различных тонкостенных отливок для деталей корпусов, работающих под давлением и требующих, поэтому, повышенной герметичности.

Любые литейные дефекты сильно сказываются на пригодности таких деталей к использованию по назначению. Чаще всего литейные дефекты магниевых отливок с трудом поддаются исправлению заваркой и пропиткой,

поэтому большая доля брака, выявляемая при испытаниях на герметичность – типичная ситуация для производителей корпусных отливок.

Особенно остро данная проблема ощущается сейчас, когда многие предприятия, используя современные формовочные материалы и новые способы получения разовых форм, часто отказываются от технологии кокильного литья, переводя часть своей номенклатуры или всю номенклатуру отливок на литье в разовые песчаные формы на основе ХТС [173]. Из-за снижения скорости охлаждения металла в интервале кристаллизации при затвердевании отливок, качество литого металла, полученного в разовые формы, сильнее зависит от состава сплава, чем в случае кокильного литья.

Известно [174], что температурный интервал кристаллизации сплава влияет на то, каким образом будет реализована его объемная усадка в отливке. Широкий интервал кристаллизации, в общем случае, повышает склонность сплава к образованию рассеянной усадочной пористости и уменьшает объем концентрированной усадочной раковины [175], тем самым снижая эффективность работы прибыли в отливке. Поэтому, в сплавах системы Mg-Al-Zn-Mn типа МЛ5 прибыли малоэффективны в борьбе с т.н. «рыхлотами». Вероятно, что снижение температурного интервала кристаллизации должно способствовать снижению склонности сплава к образованию усадочной пористости.

Основной целью данного исследования является описание возможных причин формирования необходимой структуры отливок и возможных способов ее достижения в условиях получения отливок в разовых песчаных формах.

Ниже описывается влияние содержания основных легирующих компонентов сплава МЛ10 в пределах, установленных ГОСТ 2856–79 на интервал кристаллизации сплава и порядок выпадения фаз при кристаллизации. Были рассмотрены ход кристаллизации сплава МЛ10 и

влияние основных легирующих компонентов: неодима, цинка и циркония на его интервал кристаллизации. Также, был описан механизм формирования литой структуры в отливках и параметров, влияющих на их формирование.

Металлографический анализ проводился с помощью микроскопа Carl Zeiss Axio Observer.D1m. Травление осуществляли 5%-ным раствором  $\text{HNO}_3$  в спирте.

Политермические разрезы получали с использованием программы Thermo-Calc. Вычисления в этой программе производятся с помощью CALPHAD-метода. Использовалась термодинамическая база TTMG3. При этом считалось, что в составе сплава находится только Nd, влияние других РЗМ, содержание которых допускается, в расчетах не учитывалось.

Сплав МЛ10 изготавливался из следующих шихтовых материалов: сплава МЦр1НЗ (ГОСТ 2581-78), лигатуры МН (ТУ 48-4-271-86) и лигатуры Л-4 (ТУ 1714-002-00545484-99).

## **2.2 Влияние легирующих элементов на структуру, фазовый состав и ход кристаллизации сплава МЛ10**

Были проанализированы составы, отвечающие сплаву МЛ10 при различном содержании циркония (от 0,4 до 1 мас. %), неодима (от 2,2 до 2,8 мас. %), цинка (от 0,1 до 0,7 мас. %). Основным легирующим компонентом здесь является неодим чистотой не менее 87,5%, остальное лантан, церий, празеодим и др. РЗМ [9]. Однако, в последнее время из-за улучшения технологии очистки элементов сплав МЛ10 изготавливают с применением чистого неодима, что позволяет точнее прогнозировать его структуру, избегая неконтролируемого появления интерметаллической фазы в отливке. Из-за значительной растворимости неодима в магнии интерметаллическая фаза, появляющаяся в литой структуре сплава (рисунок 5), полностью растворяется в процессе термообработки. В литом состоянии структура сплава МЛ10 состоит из зерен твердого раствора неодима, цинка и циркония в магнии и

вырожденной эвтектики по границам зерен в виде прожилок интерметаллической фазы. Раньше считалось, что это соединение  $Mg_{12}Nd$ , и что фаза  $Mg_{12}Nd$  является стабильной [9], но более поздние работы показали, что она существует в структуре только при закалке металла из жидкого состояния [174] и обычно, в литой структуре преобладает соединение  $Mg_{41}Nd_5$  [175-177], вследствие чего, в дальнейшем, интерметаллическая фаза будет обозначаться  $Mg_{41}Nd_5$ , хотя на самом деле, в литой структуре возможно присутствие как стабильной, так и метастабильной формы соединений Mg-Nd. Другие РЗМ имеют меньшую растворимость, что может являться причиной появления в структуре сплава нерастворенной интерметаллической фазы по границам зерен твердого раствора на основе магния. Это несколько снижает коррозионную стойкость сплава, т.к. эти выделения являются катодами по отношению к твердому раствору и ускоряют электрохимическую коррозию в отливках.

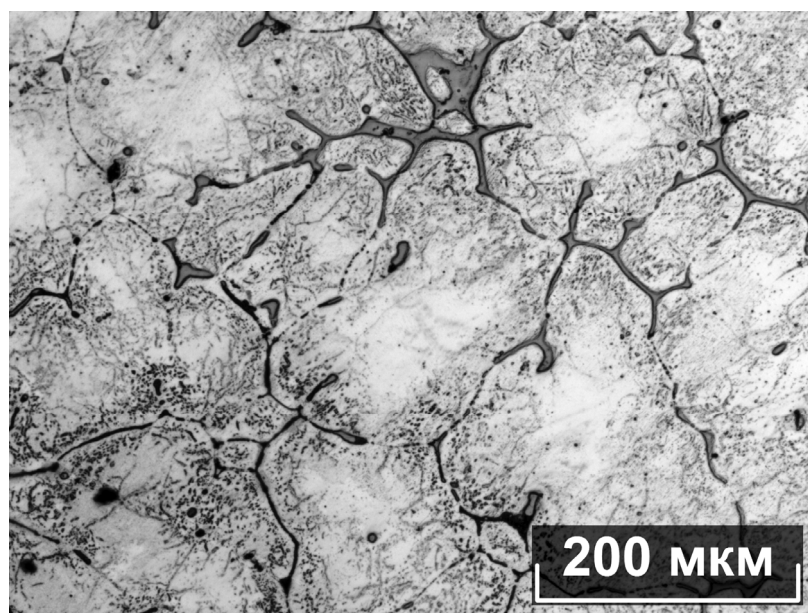


Рис.5 - Типичная структура сплава МЛ10, полученного литьем в песчаную форму из ХТС (ОМ).

С помощью анализа диаграммы состояния в области состава сплава, было рассмотрено влияние циркония на ход кристаллизации сплава МЛ10. На рисунке 6 представлен политермический разрез диаграммы состояния Mg–

Nd–Zn–Zr при переменном содержании Zr от 0 до 1% и постоянном содержании легирующих элементов – 2,5% Nd и 0,5% Zn.

При равновесной кристаллизации сплава *d* (рисунок 6) сначала выделяется богатая цирконием фаза (Zr). Цирконий, выделяясь в виде отдельной фазы, содержащий практически только этот элемент.

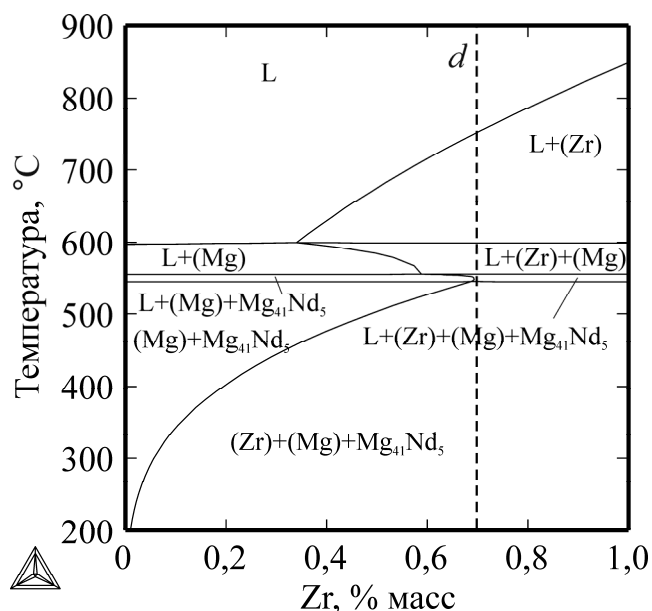


Рис. 6 - Политермический разрез диаграммы состояния  
Mg–2,5%Nd–0,5%Zn–Zr [173].

Выделяясь, он по мере снижения температуры сплава, при взаимодействии с жидкостью, полностью исчезает в равновесных условиях по перитектической реакции при его содержании в сплаве до примерно 0,6 мас.%. Если циркония примерно 0,7 мас. % и более, то его первичные кристаллы не исчезают полностью и остаются до конца кристаллизации. Однако, при неравновесной кристаллизации, свойственной для реального затвердевания отливки в форме, перитектическая реакция подавляется из-за высокой скорости охлаждения расплава и первичные кристаллы циркония, образующиеся при его содержании в сплаве около 0,35-0,4 мас.% и более, остаются в структуре сплава до полного затвердевания отливки. Присутствие микроскопических первичных кристаллов циркониевой фазы очень важно для образования мелкодисперсной структуры из-за образования центров

кристаллизации зерен твердого раствора на основе магния. Из рисунка 6 видно, что кристаллизация сплавов, содержащих цирконий в количестве более 0,35 мас. %. начинается с выпадения первичных кристаллов циркониевой фазы, в то время как в сплавах, имеющих в своем составе меньшее количество циркония, кристаллизация начинается с выпадения из расплава кристаллов твердого раствора на основе магния, при этом дополнительных центров кристаллизации, которыми являются мелкодисперсные кристаллы циркониевой фазы не существует, она начинает выделяться только в самом конце процесса кристаллизации, когда выпадает тройная эвтектика (Zr)+(Mg)+Mg<sub>41</sub>Nd<sub>5</sub>, при этом модифицирующее влияние циркония на структуру литого металла по механизму образования новых центров кристаллизации проявляться не будет в силу того, что весь магниевый твердый раствор уже закристаллизовался ранее. Поэтому нижний предел содержания циркония в сплаве МЛ10 по ГОСТ 2856-79 ограничивается 0,4 мас. %. Однако, модифицирующее влияние циркония проявляется не только за счет формирования новых центров кристаллизации в затвердевающем сплаве. Как было описано в главе 1, цирконий, за счет высокого значения фактора ограничения роста зерна (GRF) проявляет модифицирующее действие и при отсутствии в сплаве первично кристаллизующейся богатой цирконием фазы. Цирконий является одним из самых эффективных элементов, измельчающих зерно литого магниевых сплава за счет ограничения роста зёрен [178-179], но механизм образования в процессе затвердевания расплава зерен твердого раствора на основе магния вокруг первичных кристаллов твёрдого раствора на основе циркония (Zr) еще более усиливает эффект измельчения зерна [180-181, 182]. Частица (Zr), вокруг которой вырос кристалл твердого раствора на основе магния в литой структуре сплава 0,6 мас.% Zr, показана на рисунке 7. В связи с этим, наличие первичной кристаллизации твердого раствора (Zr) при затвердевании должно способствовать формированию более мелкой структуры. Например, при равных условиях затвердевания, в одном и том же сплаве, сплаве с 0,6 мас.% Zr формируется гораздо более мелкое зерно, чем в

сплаве с 0,3 мас.% Zr как в литом, так и в термообработанном состоянии (рисунок 8).

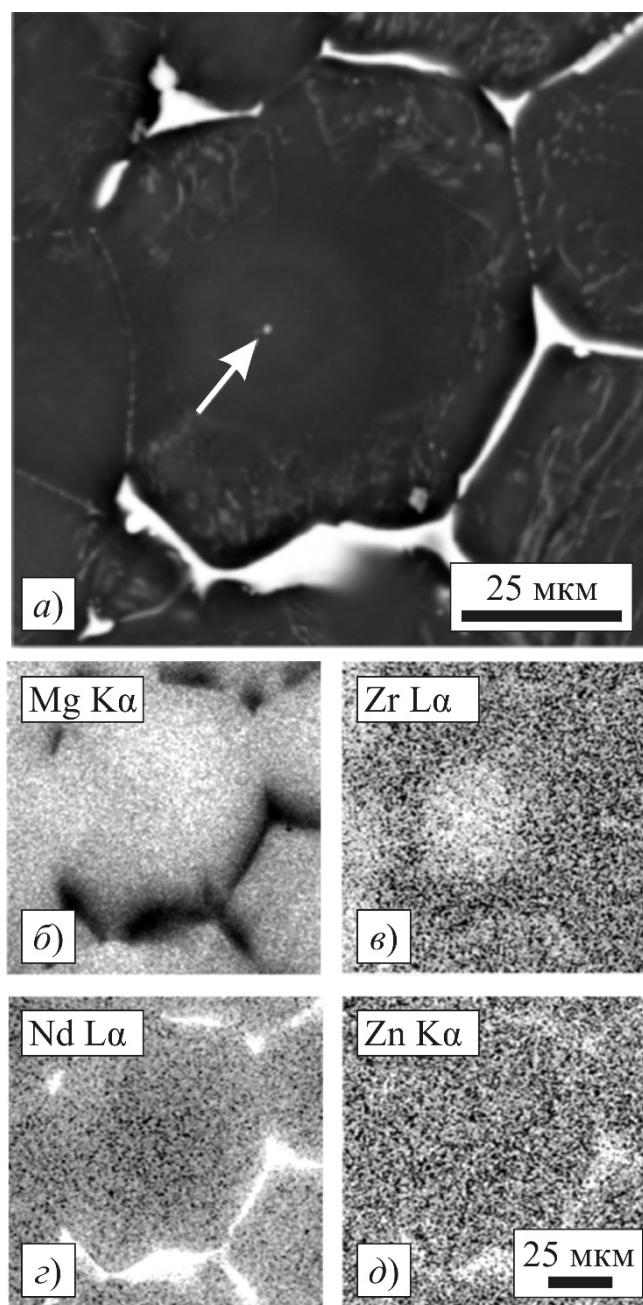


Рис. 7 - Первичный кристалл (Zr) внутри образовавшегося вокруг него зерна твердого раствора на основе магния (СЭМ): *a* – частица циркония в центре зерна твердого раствора на основе магния (показана стрелкой); *б* – *д* – распределение элементов в структуре (СЭМ)



## 2.3 Влияние термической обработки на структуру сплава МЛ10

Микроструктура магниевых сплавов после термической обработки по режиму Т6 представлена на рисунке 8, в, г. При этом средний размер зерна в сплаве 0,3 мас.% Zr практически в 2 раза больше, чем в сплаве 0,6 мас. % Zr ( $105 \pm 10$  мкм и  $51 \pm 5$  мкм соответственно).

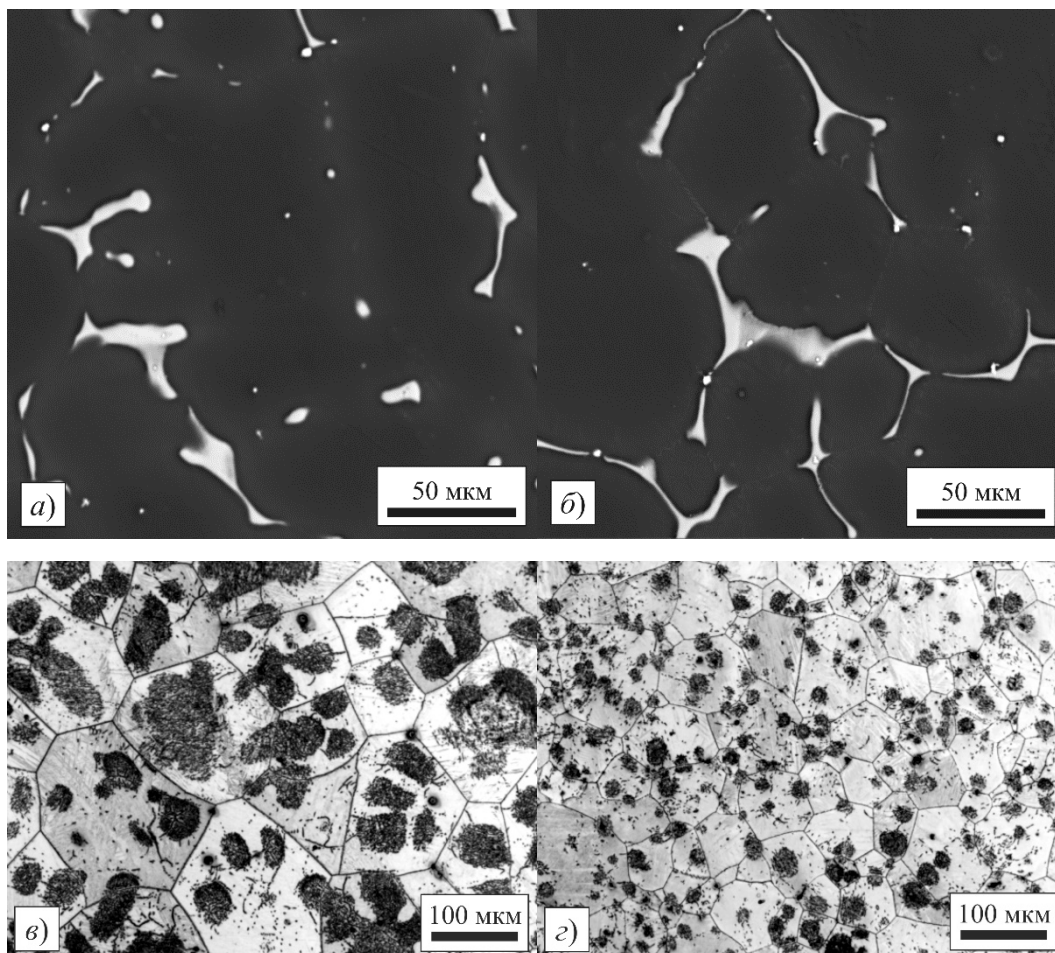


Рис. 8 - Структура магниевого сплава, содержащего 0,3 мас. % Zr (а, в) и 0,6 мас. % Zr (б, г): а, б – в литом состоянии (СЭМ); в, г – после термической обработки по режиму Т6 (ОМ травлено)

Термически обработанные сплавы различаются также и по характеру выделения дисперсоидов. В структуре сплава с 0,3 мас. % Zr они имеют форму, частично повторяющую конфигурацию литого зерна. В сплаве с 0,6 мас. % Zr дисперсоиды выделяются в виде шаровидных скоплений, хаотично расположенных в структуре. Это связано с тем, что при затвердевании сплава с 0,6 мас. % Zr образуется более мелкая структура, чем в сплаве с 0,3 мас. %

Zr, с неразвитыми ветвями дендритов. Зерна (Mg), из-за ограниченной возможности роста, имели более компактную форму, чем в сплаве с 0,3 мас. % Zr. На рисунке 9 представлена структура сплава МЛ10 при большом увеличении. Видно, что при 0,3 мас. % Zr форма областей выделения дисперсоидов в структуре имеет форму облаков неправильного очертания, очевидно, повторяя форму дендритов, сформировавшихся в литой структуре. Скопления дисперсоидов в структуре сплава, содержащего 0,6 мас.% Zr имеют практически шаровидную форму и, очевидно, формируются вокруг каких-то центров роста.

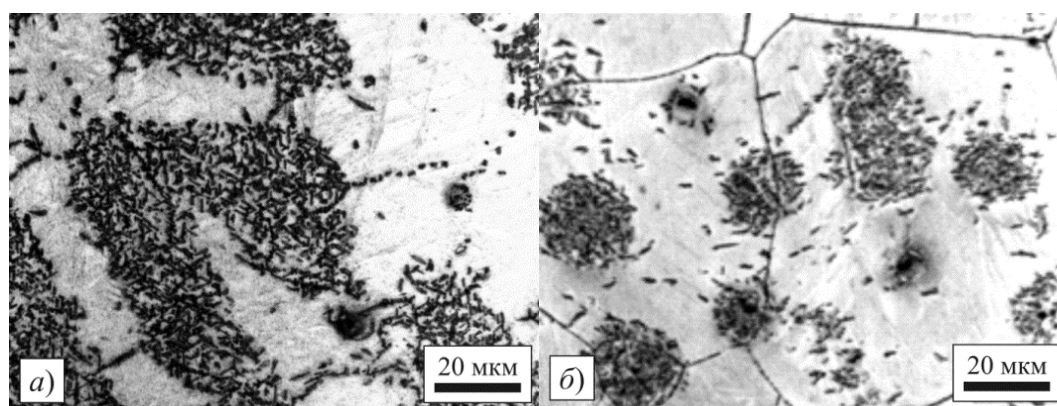


Рис.9 – Микроструктура сплавов с 0,3 мас. % Zr и 0,6 мас. % Zr (ОМ травлено)

Для выяснения этого вопроса был проведен микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) структуры сплава. На рисунке 10 представлены результаты МРСА замеренные вдоль отрезка, проходящего через центр скопления дисперсоидов в сплавах. Установлено, что в центре дендритов (рисунок 10, б) и зерен (рисунок 10, г) сплава 0,6 мас. % Zr часто присутствуют частицы твердого раствора на основе циркония (Zr), вокруг которых наблюдается повышенное содержание циркония в магниевом твёрдом растворе. Такой эффект обнаружен как для литого, так и для термически обработанного сплава 0,6 мас. % Zr. Видно, что дисперсоиды формируются вокруг включений, богатых цирконием. В случае сплава, имеющего его недостаток этих включений мало, поэтому выделения дисперсоидов образуют относительно крупные скопления неправильной формы. В случае сплава, где циркония

достаточно для формирования множества частиц богатой им фазы, в первые моменты затвердевания отливки они выступают не только в роли зародышей для образования на них кристаллов твердого раствора на основе магния, но и центрами формирования скоплений дисперсоидов в ходе распада пересыщенного твердого раствора в процессе искусственного старения.

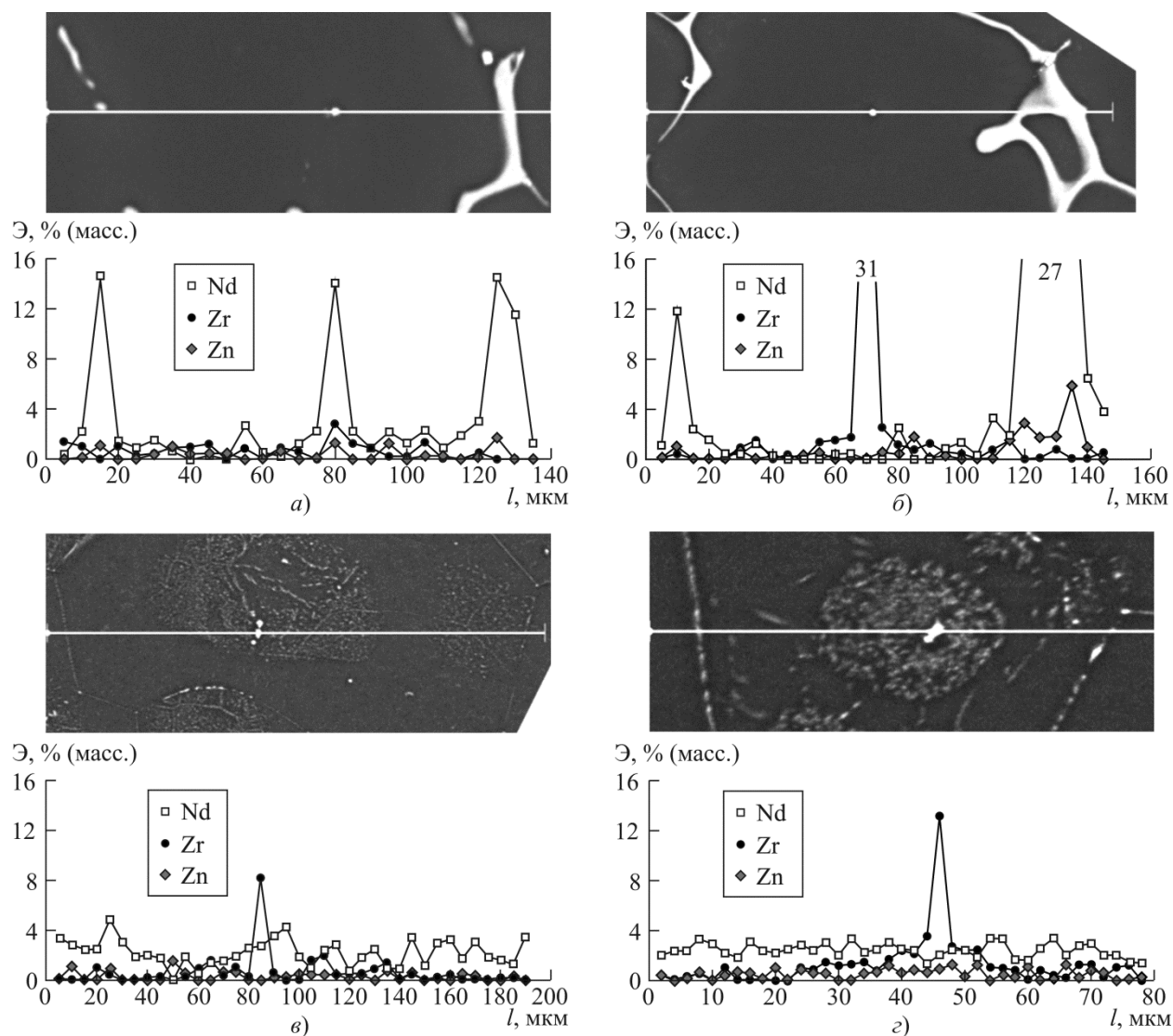


Рис.10 – Распределение легирующих элементов в структуре сплавов 0,3 мас.

% Zr (а, в) и 0,6 мас. % Zr (б, г) в литом (а, б) и термообработанном по режиму Т6 (в, г) состоянии (МРСА, СЭМ).

После термической обработки наблюдается изменение распределения элементов в структуре сплава. В термически обработанных сплавах цинк распределяется в структуре равномерно. В сплаве с 0,3 мас. % Zr неодим концентрируется, в большей степени, в зонах выделения дисперсоидов, а в

сплаве с 0,6 мас. % Zr распределен более равномерно с небольшим повышением концентрации в области границ зерен (рисунок 10, в, г). Это, скорее всего, связано с эффектом измельчения зерна в отливке, в результате которого сплав с более мелким зерном гораздо лучше гомогенизируется в ходе высокотемпературного отжига, чем крупнозернистый сплав.

## **2.4 Определение необходимого количества легирующих компонентов в сплаве**

### **2.4.1 Содержание циркония в сплаве**

Рассмотрим кристаллизацию сплава, содержащего цирконий от 0,4 до 0,6 мас. %. Видно, что сначала из жидкости будет образовываться богатая цирконием фаза. По достижении примерно 599 °С начинается взаимодействие циркониевой фазы и расплава с образованием кристаллов твердого раствора на основе магния по перитектической реакции, после чего, при снижении температуры до примерно 560 °С, первичные кристаллы циркониевой фазы в равновесных условиях должны раствориться полностью, после чего кристаллизуется эвтектика (Mg)+Mg<sub>41</sub>Nd<sub>5</sub> и, затем при последующем охлаждении из магниевого твердого раствора должны выделиться кристаллы циркониевой фазы. Окончательный фазовый состав при условии равновесности процесса будет состоять из трех компонентов: (Zr)+(Mg)+Mg<sub>41</sub>Nd<sub>5</sub>. Конечно, в условиях неравновесной кристаллизации растворение первичных кристаллов циркония не происходит, однако, их количество в литом металле будет невелико. Неравновесный характер кристаллизации сплава, когда перитектическое превращение полностью подавляется, наблюдается в реальных условиях затвердевания отливок. Например, при получении тонкостенных отливок (толщина стенки 5-10 мм) в кокиль. В современных условиях, когда все большее количество отливок получают в песчаные формы, обеспечивающие гораздо меньшую скорость охлаждения металла в интервале кристаллизации, прохождение

перитектической реакции может сказаться на эффекте модифицирования неблагоприятным образом, поскольку выделяющиеся частицы первичной циркониевой фазы очень малы и если перитектическая реакция в условиях малой скорости охлаждения будет проходить хотя-бы частично, значительная их часть может раствориться до того, как станет центрами кристаллизации твердого раствора на основе магния. Однако, уже при содержании циркония в сплаве в количестве 0,6-0,7 мас. %, даже в условиях равновесной кристаллизации, циркониевая фаза непрерывно выпадает из жидкости до достижения сплавом температуры порядка 550 °С, где циркониевая фаза должна исчезнуть в интервале 550-540 °С. На рисунке 6 видно, что только при содержании циркония 0,7 мас. % и более первичные кристаллы циркониевой фазы присутствуют в твердой фазе во всем интервале кристаллизации. Поэтому, для достижения стойкого эффекта модифицирования в сплаве МЛ10 необходимо, чтобы нижнее содержание циркония не опускалось ниже 0,6 мас. %, где заканчивается зона существования двухфазной области  $L+(Mg)$ . Рекомендованное же содержание циркония, не связанного железом и другими примесями, в готовом сплаве должно быть на уровне 0,7 мас. %. Увеличение содержания свободного циркония выше 0,8 мас. % не оправдано с технологической точки зрения, поскольку реальная температура металла в процессе плавки не поднимается выше 800 °С, а обычно находится на уровне 740-760 °С, что приведет к образованию нерастворимых при температуре плавки включений циркония, которые будут оседать в процессе плавки на дно тигля.

Далее был рассмотрен ход кристаллизации сплава Mg–Nd–Zn–Zr при содержании 0,5 мас. % цинка, 0,7 мас. % циркония и переменном содержании неодима (рисунок 11). Видно, что увеличение содержания неодима в сплаве снижает температуру эффективного ликвидуса (температура начала кристаллизации сплава без учета выпадения первичных кристаллов циркониевой фазы) при практически неизменной температуре солидуса.

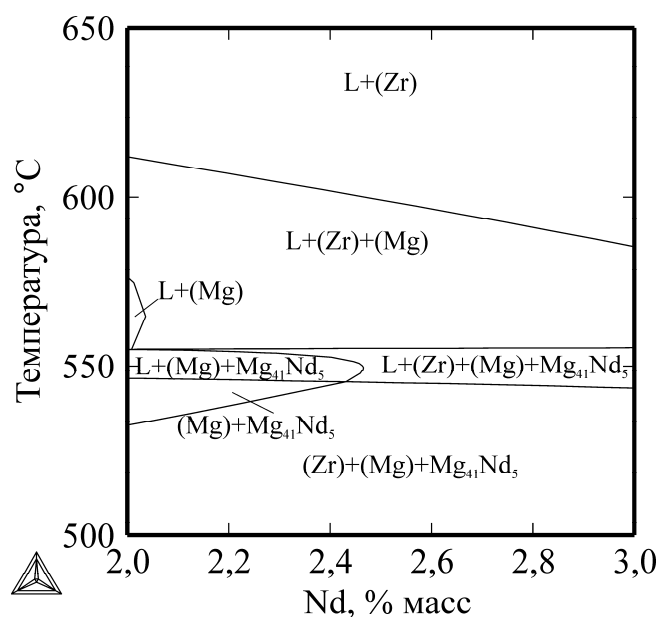


Рис. 11 - Политермический разрез диаграммы состояния Mg–0,5% Zn–0,7% Zr–Nd.

Таким образом, увеличение содержания неодима уменьшает эффективный температурный интервал кристаллизации сплава (интервал кристаллизации без учёта выпадения первичных кристаллов циркониевой фазы).

#### 2.4.2 Содержание неодима

Неодим, как и цирконий, распределяется в литой структуре неравномерно, концентрируясь вблизи границ зерен, где располагаются выделения фазы богатой неодимом интерметаллидной фазы (рис. 7, з). Аналогично ведет себя и цинк, который концентрируется в литой структуре там же, где и неодим (рис. 7, д).

Из рисунка 11 видно, что при содержании неодима в сплаве в количествах менее 2,45 мас. %. при равновесной кристаллизации наблюдается перитектическая реакция, с растворением первичных кристаллов циркониевой фазы  $L+(Zr) \rightarrow (Mg)+Mg_{41}Nd_5$ . Циркониевая фаза здесь появляется потом, уже в результате распада твердого раствора при температуре ниже 540-530 °C . Таким образом видно, что увеличение содержания неодима в сплаве более 2,4 - 2,45 мас. %. способствует присутствию в литом металле первичных

кристаллов циркониевой фазы, уменьшение его содержания, наоборот – препятствует. Исходя из этих соображений содержание неодима в сплаве на уровне не менее 2,4 мас. %. вплоть до верхнего предела содержания допустимого ГОСТ 2856-79, должно обеспечивать более эффективное модифицирующее действие циркония. Конечно, с экономической точки зрения необходимо удерживать содержание неодима на минимально достаточном уровне для снижения себестоимости получаемых отливок. Исходя из этого, оптимальным для сплавов, отливаемых в песчаные формы, будет содержание неодима на уровне 2,4-2,5 мас. % [182].

На рисунке 12 представлена макро и микроструктура сплава, содержащего 2,4 мас. %Nd и 0,6 мас. % Zr, но не содержащего Zn. Видно, что зерно в литом металле достаточно мелкое, что говорит о достаточно эффективном модифицирующем воздействии циркония на сплав и в отсутствии цинка. Однако, было замечено, что цирконий легче растворяется и удерживается в расплаве в присутствии цинка. Поэтому наличие цинка в заметном количестве упрощает процесс растворения циркония.

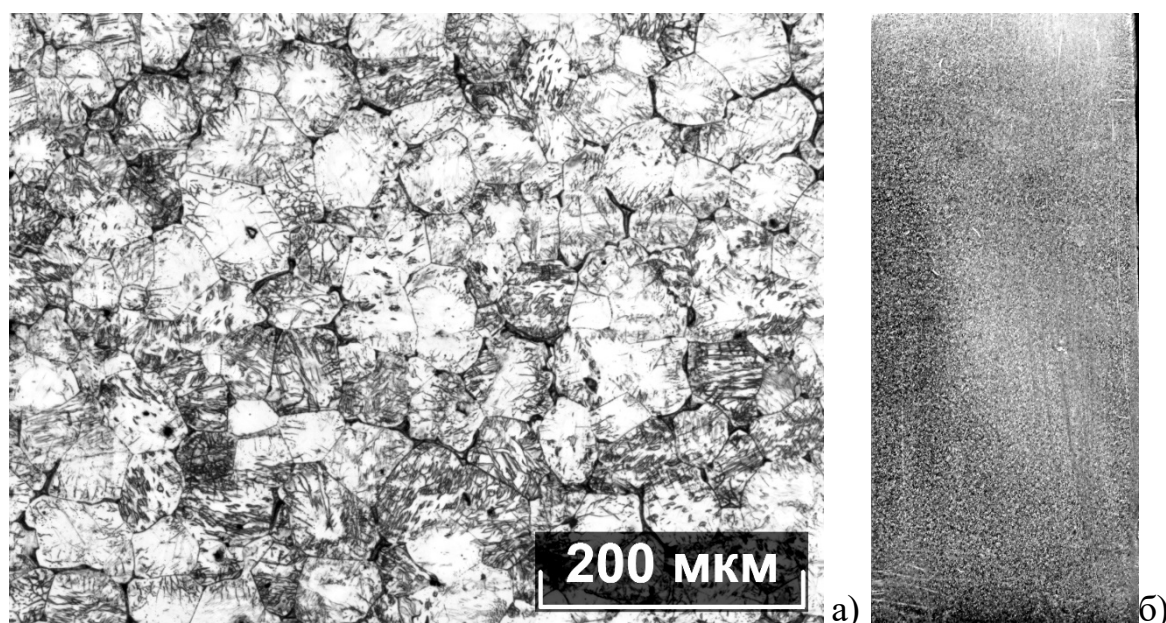


Рис. 12 - Микро (а) и макроструктура (б) сплава, содержащего 2,4% Nd и 0,6% Zr (ОМ, травлено).

### 2.4.3 Содержание цинка

Было проанализировано влияние цинка на фазовый состав и ход кристаллизации сплава Mg–2,5%Nd–0,5%Zn–Zr. Установлено, что цинк не образует самостоятельных фаз, входя практически полностью в состав твердого раствора на основе магния.

Было отмечено некоторое незначительное расширение эффективного температурного интервала кристаллизации сплава при увеличении содержания цинка за счет снижения температуры солидуса (таблица 4).

Таблица 4 — Влияние содержания цинка на эффективный интервал кристаллизации сплава Mg–Nd–Zn–Zr с содержанием неодима – 2,5 мас. %, циркония – 0,7 мас. %. (расчетные данные)

| Температура,<br>°C | Содержание цинка, мас. %. |     |     |     |
|--------------------|---------------------------|-----|-----|-----|
|                    | 0,1                       | 0,3 | 0,5 | 0,7 |
| $t_{\text{ЛИКВ}}$  | 600                       | 600 | 600 | 599 |
| $t_{\text{СОЛ}}$   | 554                       | 549 | 546 | 540 |

Видно, что при содержании цинка в пределах, установленных ГОСТ 2856-79 (0,1 – 0,7 мас. %) снижение солидуса незначительно и не превышает 15 градусов. В то же время, содержание цинка благотворно влияет на механические свойства сплава, поэтому его содержание не должно быть низко. Однако, содержание цинка в сплаве сильно влияет не только на температурный интервал кристаллизации, но и на технологические свойства сплава, например жидкотекучесть. Кроме того, от его содержания зависят прочностные свойства литой детали. Добавка цинка в сплав вызывает измельчение зерна в литом состоянии и в результате повышает эффективность термической обработки, после которой увеличивается предел текучести и сопротивление ползучести сплава [170, 173]. В то же время увеличение содержания цинка обычно ведет к повышению риска образования горячих трещин в отливках за счет расширения неравновесного температурного интервала кристаллизации сплава, но не в



случае ограничений установленных для сплава МЛ10. На рисунке 13 видно, что при превышении допустимого ограничения по цинку в 0,7 мас. % в структуре сплава возможно появление выделений фазы  $MgZn$  нежелательной из-за небольшого вклада в упрочнение сплава и, в то же время, снижающей пластичность сплава. При этом видно, что независимо от содержания циркония эта фаза выпадает примерно при 0,7 мас. %  $Zn$ . В то же время какое-то влияние на кристаллизацию сплава  $Zn$  начинает оказывать с 0,1 мас. %, несколько расширяя температурный интервал выпадения эвтектики  $(Mg)+Mg_{41}Nd_5$ . Таким образом, оптимальным было бы обеспечение содержания цинка в сплаве на уровне 0,3-0,5 %, т.е. в середине марочного состава сплава МЛ10 в соответствии с ГОСТ 2856–79, что с одной стороны обеспечивает положительное влияние цинка на сплав, особенно на усвоение циркония, а с другой, не приводит к появлению в структуре отливки в процессе ее эксплуатации ненужных выделений  $MgZn$ .

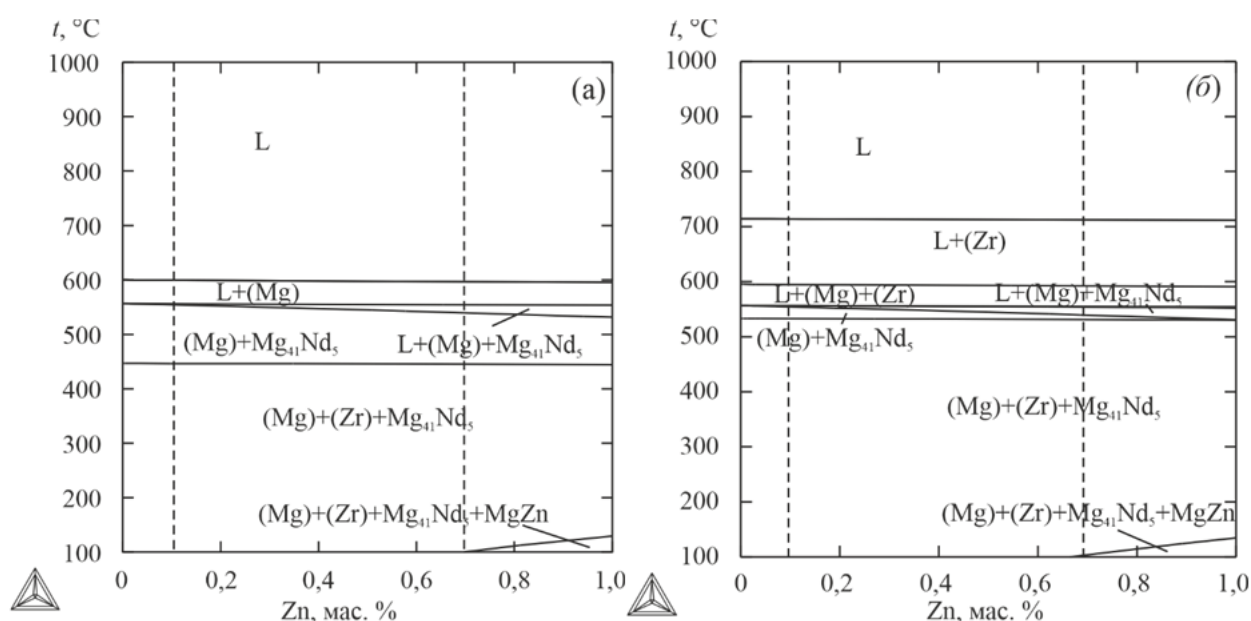


Рис. 13 - Политермические разрезы диаграммы состояния системы  $Mg-Nd-Zn-Zr$ ,  $Mg-2,6 \text{ мас. \% Nd} -0,3 \text{ мас. \% Zr-Zn}$  (а),  $Mg-2,7Nd -0,6Zr-Zn$  (б).

#### 2.4.4 Исследование изломов сплава МЛ10

Изломы образцов получали непосредственно перед исследованием. Визуальный осмотр показал, что внешний вид излома сплава 0,3 мас. % Zr хрупкий, граненый, при вращении излома под источником света видны многочисленные блики от граней кристаллов. Внешний вид излома сплава 0,6 мас. % Zr вязкий. При вращении излома под источником света визуально видно, что излом равномерно серый, матовый.

Структура изломов, исследованных с использованием СЭМ [182], представлена на рисунке 14. Видно, что разрушение сплава 0,3 мас. % Zr проходило по границам зерен (рис. 14, а). Сплав 0,6 мас. % Zr разрушался частично по телу зерна (рис. 14, б).

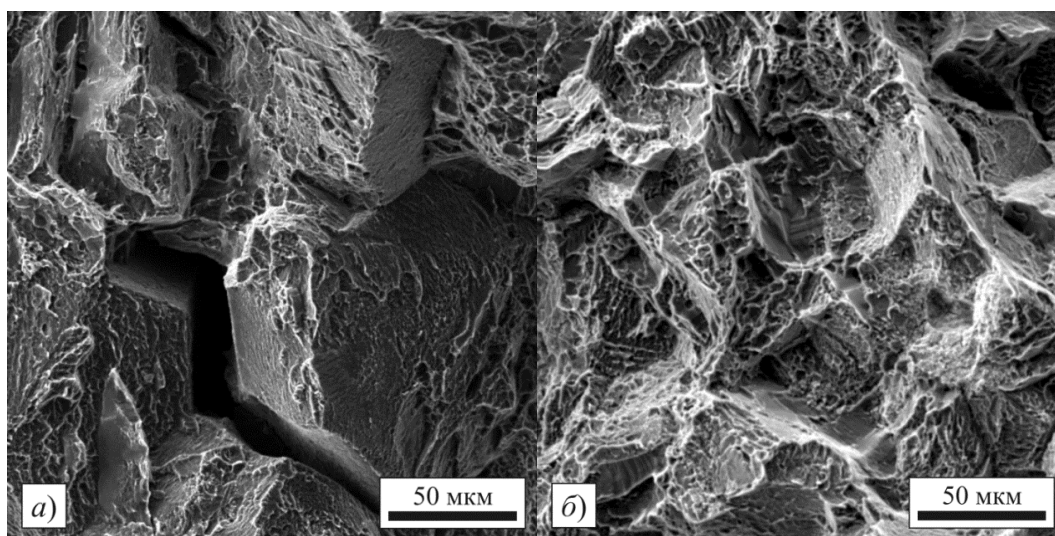


Рис. 14 - Излом сплава 0,3Zr (а) и 0,6Zr (б) после термической обработки по режиму Т6 (СЭМ).

Проводили МРСА излома сплавов 0,3 мас. % Zr и 0,6 мас. % Zr в области границ зерен. Установлено, что в сплаве 0,6 мас. % Zr по границам зерен содержание неодима выше среднего, что является одной из причин их упрочнения. Таким образом, повышение содержания неодима в сплаве МЛ10 способствует упрочнению границ зерен сплава и повышению его механических свойств.

## **2.5 Влияние примесей на ход кристаллизации сплава МЛ10 и усвоение легирующих элементов**

### **2.5.1 Влияние отдельных примесей на кристаллизацию сплава**

Одной из типичных причин ликвации циркония в объеме тигля, является длительная выдержка металла при температурах выпадения богатой цирконием фазы (Zr). Для сплава МЛ10, при температуре, находящейся в интервале 650–750 °С. При этом расплав в тигле будет полностью жидким, однако значительная доля циркония будет находиться в твердом состоянии и из-за разности в плотностях магния и циркония оседать на дно тигля, не участвуя в дальнейшем в формировании литой структуры. Это известный факт и опытные плавильщики всегда отслеживают температуру плавки с целью недопущения выпадения циркония в твердом виде. Однако, даже в случае поддержания температуры плавки на должном уровне не всегда удастся достичь положительного результата. Для анализа причин этого рассмотрим процесс кристаллизации сплава, содержащего примеси в допустимом ГОСТ 2856-79 количестве.

На рисунке 15 представлены политермические разрезы диаграммы состояния Mg–Nd–Zn–Zr–M, где M – содержание Al (a), Fe (б), Si (в), Cu (г) при постоянном содержании легирующих элементов – 2,5 мас. % Nd, 0,5 мас. % Zn, 0,7 мас. % Zr [196]. Пунктирной линией показано допустимое ГОСТ количество примесей. Видно, что наличие даже небольшого, разрешенного ГОСТ количества примесей резко меняет ход кристаллизации сплава МЛ10 в высокотемпературной области. Практически все рассмотренные элементы, кроме меди, в той или иной степени повышают температуру начала выпадения обогащенной цирконием фазы. Особенно сильно этот эффект проявляется в присутствии железа и, в немного меньшей степени, кремния. Наличие этих элементов в расплаве буквально «высаживает» цирконий из него. Причем, это происходит не только за счет образования твердых частиц

цирконийсодержащей фазы, но и за счет образования второй жидкости ( $L_2$ ), богатой цирконием при температуре плавки. При этом капли новой жидкости также ликвируют в толще расплава, как и твердые частицы цирконийсодержащей фазы. Таким образом для того, чтобы избежать ликвации, казалось бы, необходимо повысить температуру расплава выше температуры расслоения жидкости, но это ведет к резкому увеличению растворимости железа и, как следствие, к повышению температуры образования и увеличению количества жидкости  $L_2$  содержащей большое количество циркония.

Повсеместное использование для плавки магниевых сплавов тиглей, изготовленных из сплавов железа, делает описанный процесс весьма вероятным. Недостаточно качественная подготовка тигля к плавке, ведущая к прямому контакту стенки тигля с расплавом ведет к активному усвоению железа и ликвации циркония. Причем, чем активнее плавильщик пытается растворить выпадающие выделения цирконийсодержащей фазы, поднимая температуру плавки, тем больше этой фазы выпадает из расплава, обедняя его цирконием.

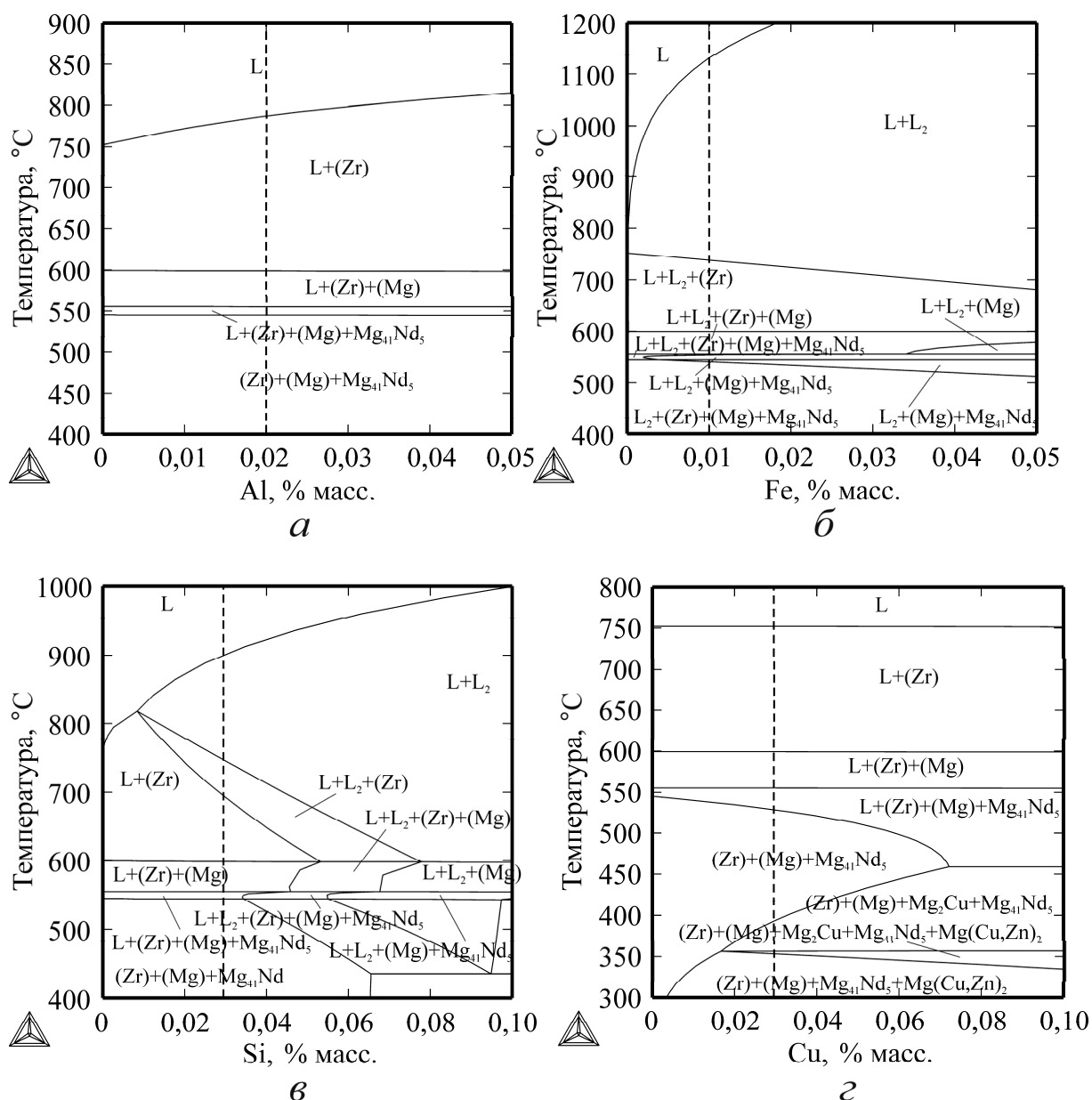


Рис. 15 - Политермические сечения диаграммы состояния Mg–Nd–Zn–Zr–M, где M – содержание Al (*a*), Fe (*б*), Si (*в*), Cu (*г*) при постоянном содержании легирующих элементов – 2,5 % Nd, 0,5 % Zn, 0,7 % Zr. Пунктиром обозначены допустимые ГОСТ 2856-79 пределы содержания примесей в сплаве МЛ10.

## 2.5.2 Влияние суммы примесей на кристаллизацию сплава МЛ10

На рисунке 16, *a* представлен политермический разрез диаграммы состояния Mg–Nd–Zn–Zr–Al–Si–Fe–Cu при переменном содержании Zr от 0,5 до 1% и постоянном содержании легирующих элементов и примесей – 2,5 %

Nd, 0,5 % Zn, 0,02 % Al, 0,01 % Fe, 0,03 % Si, 0,03 % Cu. На рисунке 16, б кривая зависимости количества твердой фазы от температуры при неравновесной кристаллизации сплава Mg–2,5%Nd–0,5%Zn–0,7%Zr–0,02%Al–0,03%Si–0,01%Fe–0,03%Cu (сплав *e*) по модели Шейля-Гулливера [196]. Рассмотрим равновесную кристаллизацию сплава *e*, который отличается от ранее рассмотренного сплава *d* наличием примесей. В отличие от сплава *d*, при понижении температуры перед началом кристаллизации, кристаллизация начинается с образования второй жидкости  $L_2$  богатой цирконием. Был произведён расчёт фазового состава при температуре 800°C. В жидкости  $L_2$  при этой температуре содержится 88 % Zr, а её массовая доля составляет 0,0022. Следовательно, в жидкости  $L_2$  содержится около 0,2%Zr при 0,7 % Zr в сплаве [196]. Эта циркониевая фаза, скорее всего не будет участвовать в формировании зерен магниевого твердого раствора, поскольку не образует подложек для их зарождения в процессе затвердевания и не будет участвовать в ограничении их роста по механизму GRF. При дальнейшем понижении температуры появляется богатая цирконием фаза (Zr), которая окажет модифицирующий эффект на магниевый твердый раствор при затвердевании. Далее, как и в сплаве *d* (рис. 6) по эвтектической реакции образуется фаза  $Mg_{41}Nd_5$ . При неравновесной кристаллизации сплава *e* (рис 12, б) образуется значительное количество фазовых составляющих, отсутствующих при равновесной кристаллизации.

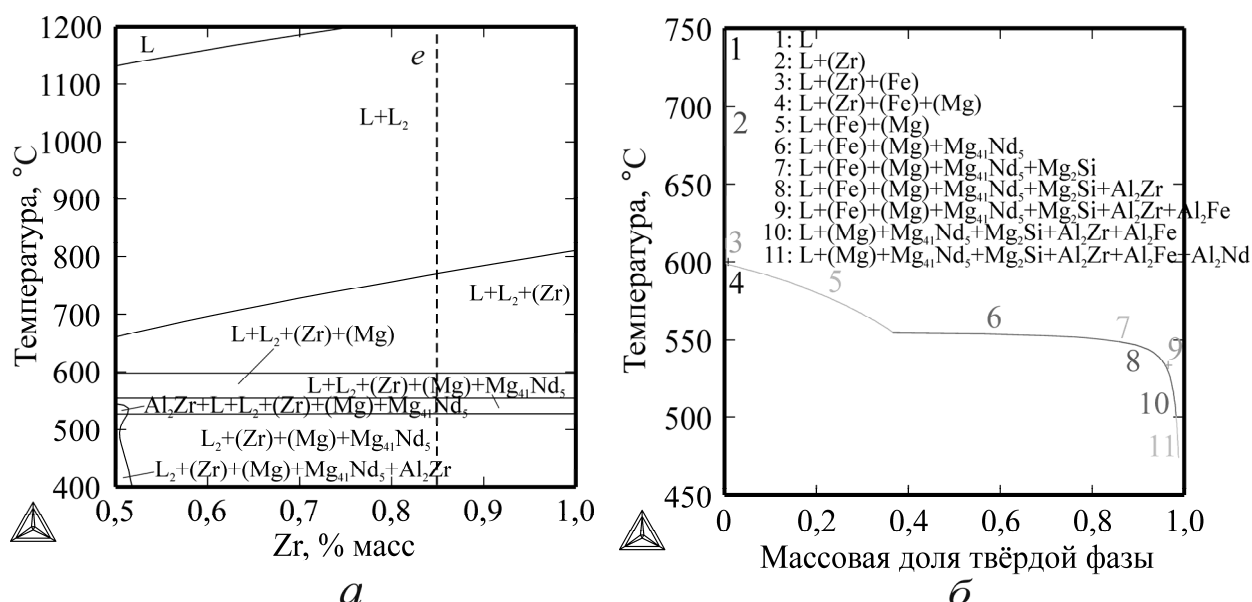


Рис.16 - Политермический разрез диаграммы состояния Mg–Nd–Zn–Zr–Al–Si–Fe–Cu при переменном содержании Zr от 0,5 до 1% и постоянном содержании легирующих элементов и примесей – 2,5%Nd, 0,5%Zn, 0,02%Al, 0,01%Fe, 0,03%Si, 0,03%Cu (а) и кривая зависимости количества твердой фазы от температуры при неравновесной кристаллизации сплава Mg–2,5%Nd–0,5%Zn–0,7%Zr–0,02%Al–0,03%Si–0,01%Fe–0,03%Cu (сплав е) по модели Шейля-Гулливера (б).

Видно, что совместное действие примесей на процесс выпадения мало полезной для измельчения зерна в отливке, богатой цирконием фазы усиливается. В сплаве, загрязненном примесями, даже если их количество не превышает допустимых ГОСТом значений, расслоение жидкой фазы начинается при температурах, превышающих температуру ведения плавки. Это означает, что цирконий в таком сплаве будет постепенно ликвидировать в расплаве, оседая на дно тигля в любом случае. Конечно, этот процесс происходит во времени, и, если плавка проводится достаточно быстро, вероятность получения сплава, удовлетворяющего по химическому составу требованиям ГОСТ достаточно велика. Однако, в случае, когда плавка ведется длительное время, фактор ликвации становится весьма ощутимым, что часто приводит к недостатку циркония в литом металле. Такое постоянно случается

на производстве при получении отливок методом литья под низким давлением, например, с использованием установок фирмы KURTZ, где процесс плавки и разливки весьма длителен и расплавленный металл находится в печи при температуре литья практически без перемешивания.

## **2.6 Повышение содержания циркония в сплаве МЛ10**

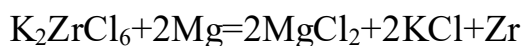
Типичным явлением для сплавов, содержащих цирконий (МЛ10, МЛ19, МЛ12 и др.), возникающем в процессе плавки в тигельных печах сопротивления или пламенных тигельных печах (весьма распространенные плавильные агрегаты для приготовления магниевых сплавов в промышленных условиях), является обеднение сплава цирконием и выход химического состава сплава за рамки, установленные ГОСТ 2856–79. Из-за того, что цирконий в процессе плавки часто «выпадает» из расплава и скапливается вблизи дна тигля, остальной расплав обедняется им. В результате литой металл не имеет должных свойств [173].

Для поднятия содержания циркония в сплаве в промышленных условиях часто используют лигатуру Mg-Zr с большим содержанием циркония. В частности, широкое распространение имеет лигатура, содержащая примерно 15% мас. Zr (до 20%). Однако, ее применение часто не дает предполагаемого эффекта, т.к. содержание циркония в готовом сплаве увеличивается слабо. Для того чтобы понять причину этого явления, необходимо рассмотреть структуру промышленной лигатуры Mg-Zr и процесс ее формирования.

### **2.6.1 Исследование структуры промышленной лигатуры Mg-Zr**

Основным поставщиком лигатуры магний-цирконий на Российский рынок является Соликамский магниевый завод (СМЗ, г. Соликамск).

В условиях СМЗ лигатуры магний-цирконий получают путем восстановления циркония из хлорцирконата калия ( $K_2ZrCl_6$ ) магнием [183] по реакции, которая идет с выделением тепла:





Была исследована лигатура Mg-Zr марки Л-4 (ТУ 1714-002-00545484-99), производства СМЗ, содержащая примерно 15 мас. % Zr. Микроструктура лигатуры Л-4 представлена на рис. 17.

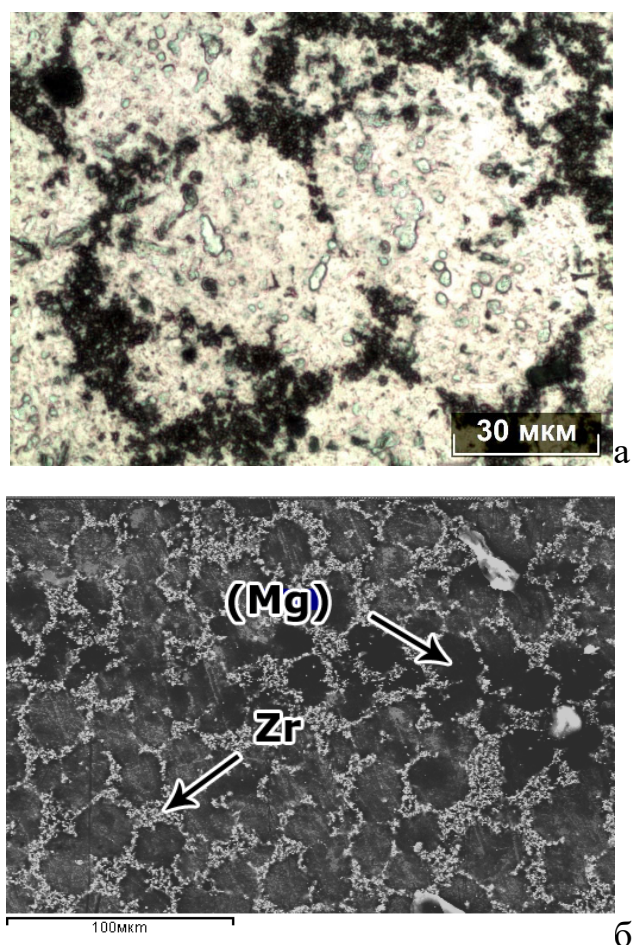


Рис.17 - Микроструктура лигатуры Л-4 (Mg-15% Zr) (ОМ травлено (а), СЭМ (б)).

На рисунке 13 видно, что микроструктура сплава состоит из двух фазовых составляющих. Практически все поле шлифа занимают зерна твердого раствора на основе магния с вкраплениями светлых включений циркония неровной формы и неоднородных по размеру. По границам зерен твердого раствора наблюдается выделение очень мелких частиц циркония.

Для идентификации фаз была рассмотрена кристаллизация сплава Mg-15% Zr с использованием диаграммы состояния Mg-Zr, построенной с помощью программы Thermo-Calc (рис. 18), которая в общих чертах не

противоречит известным данным по этой системе [184,185]. Линией на ней обозначен примерный состав лигатуры Л-4.

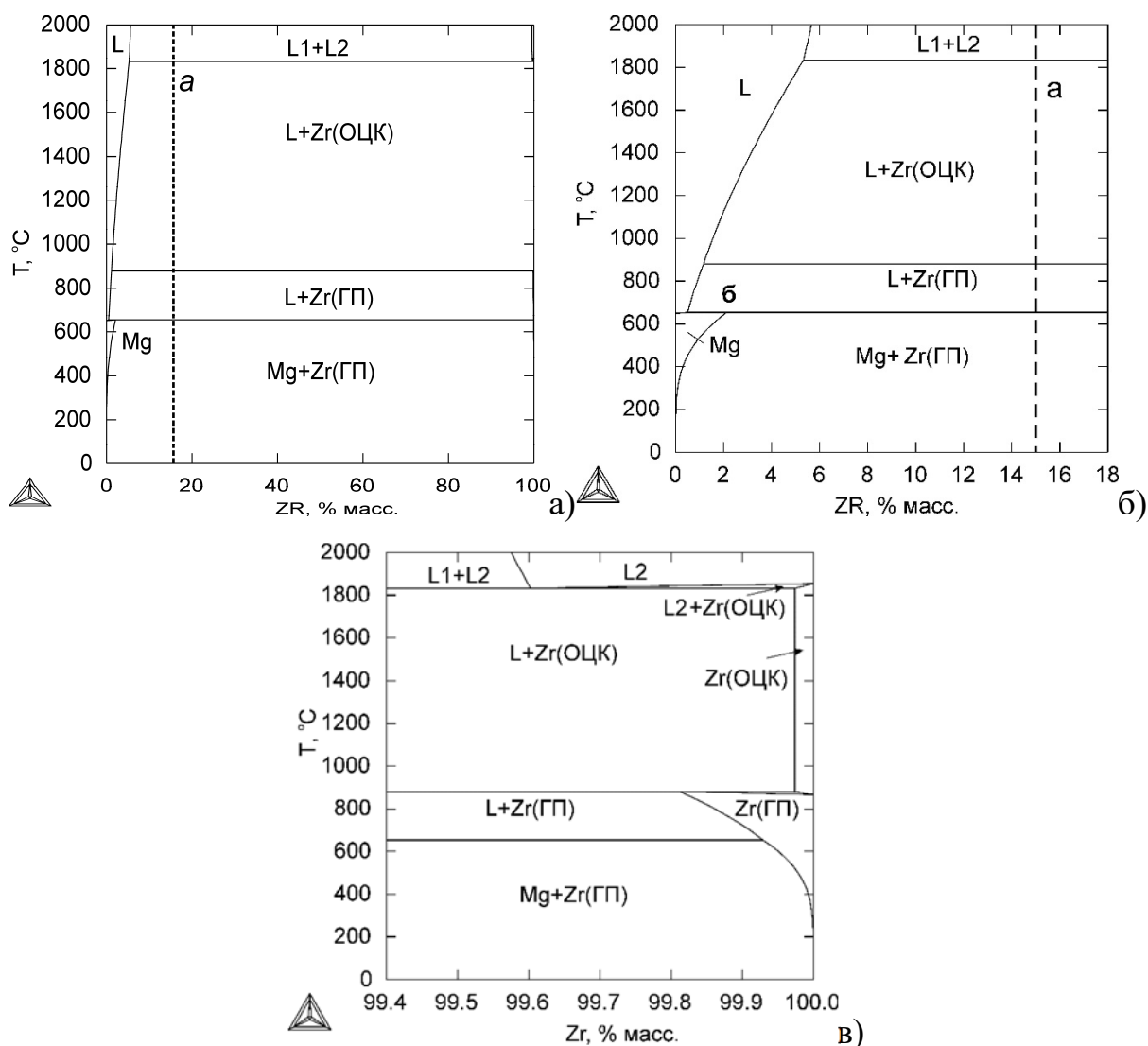


Рис. 18 – Диаграмма состояния Mg-Zr; а – общий вид; б – магниевый угол; в – циркониевый угол

Интерес представляет область, находящаяся ниже температуры кипения магния при атмосферном давлении (примерно 1100 °C), поскольку при большей температуре и нормальных условиях представленная диаграмма теряет смысл. При содержании циркония порядка 15 % здесь начнется выделения первичной фазы, богатой цирконием (практически чистый цирконий), имеющей до температуры примерно 860 °C ОЦК решетку, т.н.  $\beta$ -

Zr ( $a = 3,62 \text{ \AA}$ ) [186]. По достижении этой температуры в твердом цирконии происходит переход ОЦК в ГП решетку ( $\alpha\text{-Zr}$   $a = 3,23 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,15 \text{ \AA}$ ) [186]. Таким образом, при температурах плавки магниевых сплавов стабилен именно  $\alpha\text{-Zr}$ .

Модифицирующий эффект циркония объясняется схожестью периодов кристаллических решеток  $\alpha\text{-Zr}$  ( $a = 3,23 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,15 \text{ \AA}$ ) и магния ( $a = 3,21 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,21 \text{ \AA}$ ) [187]. Большое количество мелких частиц циркония, попавших в магниевый расплав при типичных для магниевых сплавов температурах ведения плавки  $700\text{-}800^\circ\text{C}$ , распределяется в расплаве, становясь центрами кристаллизации. Однако, как видно из рис. 17 большая часть частиц циркония оттесняется к границам растущих зерен расплава, образуя области, богатые цирконием. Большое количество мелких частиц циркония, попавших в магниевый расплав при типичных для магниевых сплавов температурах ведения плавки  $700\text{-}800^\circ\text{C}$ , распределяется в расплаве, становясь центрами кристаллизации. Однако, при затвердевании сплава Mg-15% Zr до температуры примерно  $650^\circ\text{C}$  выделяются весьма крупные первичные кристаллы циркония, которые не могут служить эффективными многочисленными центрами кристаллизации магниевого твердого раствора и, по большей части, не будут быстро растворяться в магниевом расплаве при температуре промышленной плавки, т.е. будут почти бесполезны для модифицирования магния.

При достижении температуры примерно  $650^\circ\text{C}$  ( $653,6^\circ\text{C}$  по данным [184]) жидкость исчезнет по перитектической реакции с  $\alpha\text{-Zr}$  с образованием твердого раствора на основе магния, имеющего при температуре перитектической реакции состав б (рис.18). В дальнейшем, при понижении температуры она должна распадаться на магниевый твердый раствор с меньшим содержанием растворенного циркония и мелкодисперсные частицы  $\alpha\text{-Zr}$ . Можно предположить, что в формировании литой структуры сплава эффективно участвует преимущественно цирконий, выпадающий из расплава в интервале температур от  $860$  до  $650^\circ\text{C}$ , и имеющий ГП решетку и

дисперсную форму. Именно этот цирконий, должен наиболее эффективно участвовать в модифицировании сплава МЛ10. Однако, чаще всего в процессе литья перитектическая реакция либо не идёт совсем, либо проходит не полностью, поэтому такой механизм возможен только при достаточно низкой скорости охлаждения при перитектической температуре и ниже.

Таким образом, в формировании литой структуры сплава МЛ10 эффективно участвует в лучшем случае примерно 2% мас., т.е. около 13% от общего содержания циркония в лигатуре, легкоусвояемого циркония. Остальной цирконий в виде относительно крупных частиц находится в расплаве, реагируя с ним только на поверхности раздела цирконий – магниевый расплав, и постепенно, за счет разницы в плотностях, оседает на дно тигля, слабо участвуя в формировании структуры сплава.

### **2.6.2 Влияние циркония из лигатуры Mg-Zr на структуру сплава МЛ10**

В промышленном сплаве МЛ10 минимально допустимым является содержание циркония в количестве 0,4 % мас. (ГОСТ 2856–79). Причем, не различается, в каком виде данный цирконий попадает в сплав. А между тем, в соответствии с изложенным выше, «хорошего» легкоусвояемого циркония, при вводе его целиком из лигатуры там будет не более 0,06% мас. При этом надо учитывать, что цирконий в магниевом сплаве часто находится не только в виде частиц твердого раствора на его основе, но и в виде различных тугоплавких соединений с примесями, встречающимися в магниевом расплаве. Чаще всего эти соединения не могут выполнять роль модификатора из-за неблагоприятных параметров кристаллической решетки и также не могут измельчать зерно по механизму GRF, поскольку не растворены в расплаве. Поэтому, реальное количество циркония, участвующего в модифицировании сплава будет меньше, чем выявляется при химическом анализе сплава. Правда, надо отметить, что на отечественных предприятиях сплав МЛ10 из чистых компонентов практически не производится. Обычно в промышленных условиях сплав МЛ10 выплавляется из первичного сплава МЦр1НЗ (ГОСТ 2581-78), где цирконий содержится в количестве, чаще всего

соответствующем нижнему пределу для сплава МЛ10. В последнее время ООО «СОМЗ» (СОМЗ, г.Соликамск) поставляет на отечественный рынок и готовый сплав МЛ10. Однако в какой форме цирконий содержится в этом сплаве, при его производстве также не контролируется.

Таким образом, весь цирконий, находящийся в расплаве, можно разделить на три группы:

1. Цирконий, участвующий в формировании литой структуры сплава. Он находится в сплаве при температуре кристаллизации в виде мельчайших твердых частиц  $\alpha$ -Zr, служащих центрами кристаллизации твердого раствора на основе магния;
2. Цирконий, переходящий из лигатуры в расплав в виде достаточно крупных частиц, которые по ряду причин не полностью растворяются в магниевом расплаве и, поэтому практически не участвуют в формировании литой структуры, частично оседая на дно тигля, частично оставаясь в виде включений в структуре сплава;
3. Связанный цирконий. Цирконий, образовавший тугоплавкие химические соединения с примесями, находящимися в расплаве и, поэтому, не участвующий в формировании литой структуры.

Исходя из этого, можно утверждать, что для формирования правильной структуры сплава МЛ10 большое значение имеет не столько общее количество циркония, вводимого в расплав, сколько форма, в которой этот цирконий находится в процессе кристаллизации сплава [189].

### **2.6.3 Влияние быстрого охлаждения при затвердевании на лигатуру Mg-Zr**

Для формирования требуемой структуры сплава большое значение имеет не столько общее количество циркония, вводимого в расплав, сколько форма, в которой этот цирконий вводится. Поскольку, реально легкоусвояемую форму имеет всего около 2% циркония (по данным [183], полученным прямыми измерениями на образцах промышленной лигатуры Л-4 – редко до

2,4% в отдельных частях товарной чушки, среднее же содержание колеблется на уровне 1,9%) циркония, находящегося в лигатуре, чрезвычайно важно придать частицам первичного циркония, не связанного примесями, форму и размеры, благоприятствующие его усвоению и препятствующие их оседанию на дно тигля. Т.е. необходимо, чтобы как можно большее число кристаллов циркония находилось в контакте с расплавом как можно дольше, растворяясь в нем. Этого можно добиться только максимально измельчив первичные выделения циркония в лигатуре при ее производстве. Современные способы управления скоростью охлаждения сплава в процессе кристаллизации позволяют это сделать. Известно, что размер структурных составляющих сплава зависит от скорости его охлаждения в процессе кристаллизации. Чем она больше, тем мельче структура. Кроме того, в процессе выплавки сплава МЛ10 необходимо добиваться наиболее эффективного растворения первичного циркония, повысив градиент концентраций на границе раздела, интенсивно перемешивая расплав, добиваясь интенсивного «омывания» частиц циркония расплавом [189].

Для изучения влияния скорости охлаждения в процессе кристаллизации на структуру лигатуры Л-4 ее переплавляли и разливали в чугунные формы, в которых получали образцы толщиной 1 – 10 мм. Формы представляли собой две параллельно установленные чугунные плиты толщиной примерно 100 мм, имеющие на момент заливки температуру окружающей среды. Толщина образцов литых образцов регулировалась изменением зазора между плитами. При этом температура литья составляла примерно 860-870 °С, температура формы – 20 °С. Микроструктура полученных образцов представлена на рис. 19.

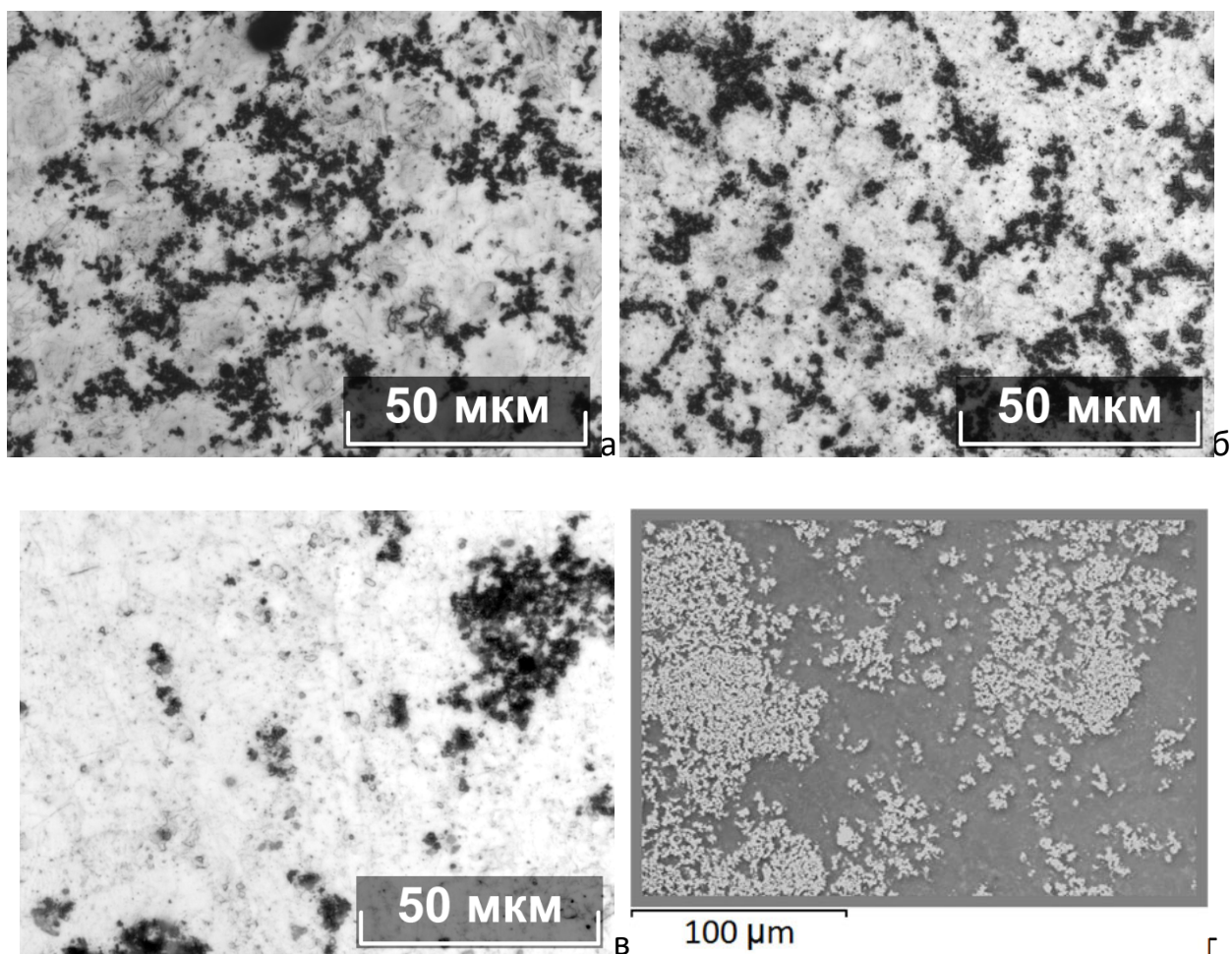


Рис. 19 – Микроструктура переплавленной лигатуры Л4 в образцах толщиной 10 мм (а), 3 мм (б) и 1 мм (в,г); оптическая микроскопия (а, б, в), электронная микроскопия (г).

Из рис.19 (а,б) видно, что после переплава и затвердевания расплава в условиях повышенных скоростей охлаждения размер зерна сплава по сравнению с исходным (рис. 17) значительно уменьшился и составил примерно 20 мкм. Также снизилось и количество выделений первичного циркония. Однако форма и размер выделений циркония изменились мало. В образцах толщиной менее 1 мм (рис.19 в,г) выделения циркония стали гораздо мельче по сравнению с исходной структурой (рис. 17). Его выделения, концентрирующиеся в обычных условиях по границам зерен, при быстром охлаждении образуют конгломераты мелкодисперсных частиц циркония, располагающиеся в структуре хаотично, образуя более или менее (в



зависимости от тепловых условий существующих во время кристаллизации расплава) равномерную смесь с магниевой основой (рис.19 в,г). Таким образом, ясно, что повышенная скорость охлаждения весьма положительно сказывается на структуре лигатуры магний-цирконий. Хотя при переплаве порядка 2% циркония теряется на угар, оставшийся цирконий приобретает более благоприятную для модифицирования магниевого расплава форму.

#### **2.6.4 Получение сплава МЛ10 с использованием быстроохлажденной лигатуры магний-цирконий**

Для проверки эффективности использования быстроохлажденной (БО) лигатуры была проведена плавка сплава МЛ10 с ее использованием. Для сравнения в аналогичных условиях был изготовлен образец из сплава МЛ10 с использованием стандартной лигатуры Л4. Химический состав сплавов, полученных в ходе плавки, представлен в таблице 5

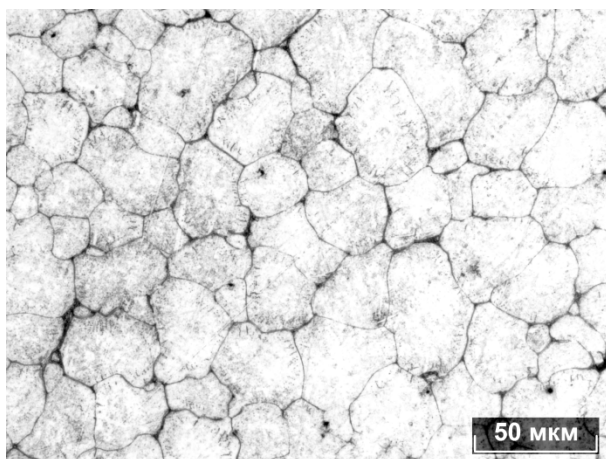
Таблица 5 — Химический состав выплавленных сплавов

| Элемент | С лигатурой Л4 | С БО лигатурой | Содержание по ГОСТ 2856–79 |
|---------|----------------|----------------|----------------------------|
| Mg      | Осн.           | Осн.           | Осн.                       |
| Zn      | 0,55           | 0,55           | 0,1-0,7                    |
| Zr      | 0,52           | 0,57           | 0,4-1,0                    |
| Nd      | 2,55           | 2,23           | 2,2-2,8                    |

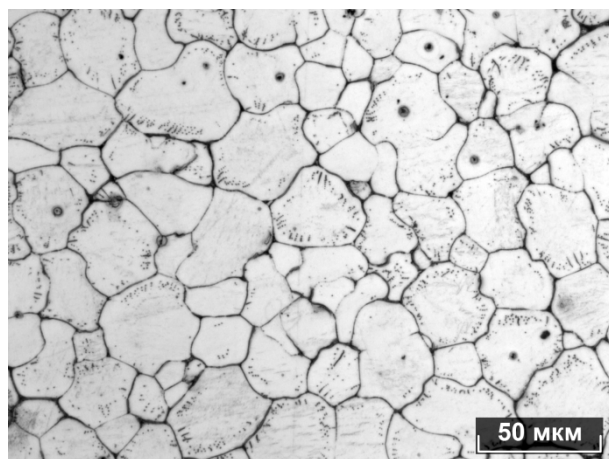
Из таблицы 5 видно, что химический состав обоих выплавленных сплавов соответствует марке МЛ10 по ГОСТ 2856-79. Были проведены сравнения металлографических структур полученных сплавов. Для этого из отлитых в одинаковых условиях образцов готовили металлографические шлифы и изучали структуру сплавов.

Микроструктура сплавов МЛ10 с лигатурой Л4 и БО лигатурой представлена на рис. 20. Количество зерен на 1 см<sup>2</sup> шлифа представлено в таблице 6.





а)



б)

Рис. 20 - микроструктура сплава МЛ10 после литья, полученного с быстроохлаждённой лигатурой (а) и лигатурой Л4 (б).

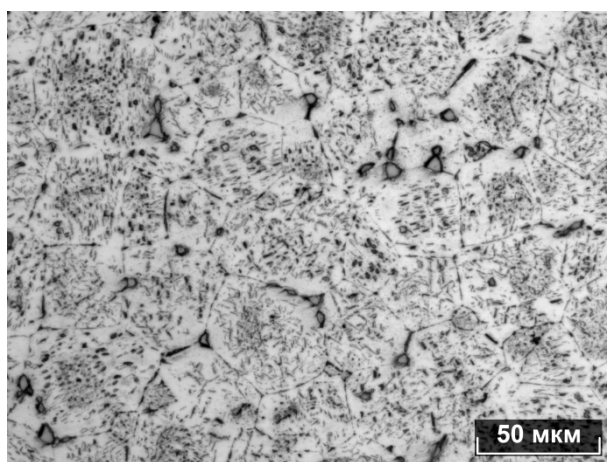
Таблица 6 – Средний размер зёрен и их количество на 1 см<sup>2</sup> шлифа для сплава МЛ10 в литом состоянии, полученного с использованием промышленной лигатуры Л4 и быстроохлаждённой лигатуры Mg-Zr

| Тип сплава | Средний размер зерна, мкм | Количество зёрен на 1 см <sup>2</sup> , шт |
|------------|---------------------------|--------------------------------------------|
| Л4         | $24,2 \pm 1,2$            | $171350 \pm 16735$                         |
| БО         | $25,1 \pm 1,8$            | $161068 \pm 20809$                         |

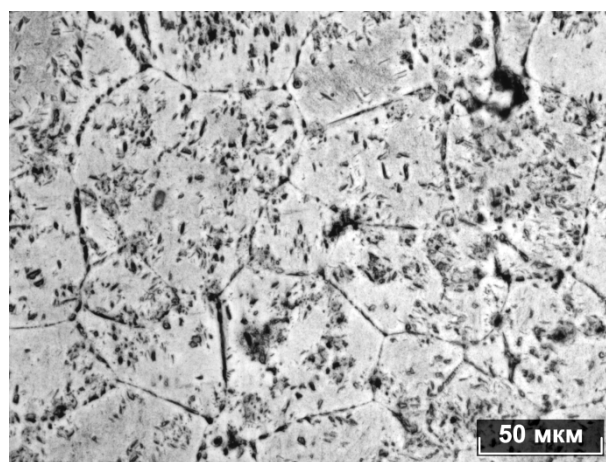
Структура сплава МЛ10 после термической обработки по режиму Т6 (выдержка при 530-540 °С - 11 часов, закалка на воздухе, старение 190-200 °С - 7 часов, охлаждение на воздухе) представлена на рис. 21. Видно, что после термообработки изменилась форма границ и размер зерен твердого раствора на основе магния. Количество зерен на 1 см<sup>2</sup> шлифа для сплавов после термообработки по режиму Т6 представлено в таблице 7.

Таблица 7 – Средний размер зёрен и их количество на 1 см<sup>2</sup> шлифа для сплава МЛ10 в термообработанном состоянии, полученного с использованием промышленной лигатуры Л4 и быстроохлажденной лигатуры Mg-Zr.

| Тип сплава | Средний размер зерна, мкм | Количество зёрен на 1 см <sup>2</sup> , шт |
|------------|---------------------------|--------------------------------------------|
| Л4         | 46,1 ± 1,9                | 47223 ± 3947                               |
| БО         | 31,1 ± 3,2                | 86263 ± 5866                               |



а)



б)

Рис. 21 – Микроструктура сплава МЛ10 после термообработки по режиму Т6 с быстроохлаждённой лигатурой (а) и лигатурой Л4 (б).

Видно (рис. 20, табл. 6), что способ изготовления лигатуры практически не повлиял на структуру сплава МЛ10 в литом состоянии. Однако в термообработанном сплаве применение быстроохлаждённой лигатуры ведет к резкому (почти в 2 раза) увеличению количества зерен в структуре и уменьшению их размера по сравнению с образцами, изготовленными с применением лигатуры Л-4 (таблица 7). Этот факт заставляет задуматься над механизмом модифицирующего воздействия циркония на структуру магниевых сплавов. По существующей теории модифицирования магния цирконием частицы циркония с ГП решеткой оказывают модифицирующее действие на магниевые сплавы, выступая в качестве подложек для

кристаллизации магния [187]. Но в быстрозакристаллизованной лигатуре количество мелкодисперсных частиц циркония должно быть большим, чем в стандартной магний-циркониевой лигатуре. Тем не менее, из рис. 20 видно, что увеличение скорости охлаждения не приведет к увеличению количества  $\alpha$ -Zr циркония с ГП решеткой, выпадающего непосредственно из расплава при температуре ниже 860 °С и выступающих в роли зародышей для затвердевания твердого раствора на основе магния. Очевидно, что если в образовании зерен твердого раствора на основе магния участвует в качестве зародышей только цирконий, образовавшийся из раствора при температуре ниже температуры перехода  $\beta$ -Zr в  $\alpha$ -Zr, то количество этих зерен в литой структуре, скорее всего, будет близко. Если же в образовании зерен участвует и цирконий, выпавший ранее, то количество зерен в литой структуре при применении быстрозакристаллизованной лигатуры должно быть большим, чем в структуре сплава, полученного с применением промышленной лигатуры. Как видно (рис. 20), в данной работе это не подтвердилось.

В то же время, увеличение количества зерен в термообработанном состоянии в структуре сплава МЛ10, приготовленном с использованием быстроохлаждённой лигатуры по сравнению со сплавом с промышленной лигатурой (рис. 22), также не может быть объяснено количеством зародышей, которые действуют в процессе кристаллизации, но не в процессе термообработки, где за формирование структуры отвечают диффузионные процессы. Вероятно, цирконий оказывает модифицирующее воздействие на структуру сплава МЛ10 не только за счет образования новых зародышей в расплаве, на которых начинается рост зерен в процессе кристаллизации. Очевидно, здесь присутствуют и другие процессы. Данный вопрос требует дополнительного изучения. Похожие особенности в механизме модифицирования магниевых сплавов наблюдались при введении малых добавок кальция в сплавы типа МЛ5 (системы Mg-Al-Zn), где исследования [188] не подтвердили преобладающего влияния гидридного механизма

образования зародышей зерен магниевого сплава при добавлении малых количеств кальция в сплав, описанного в работе [187].

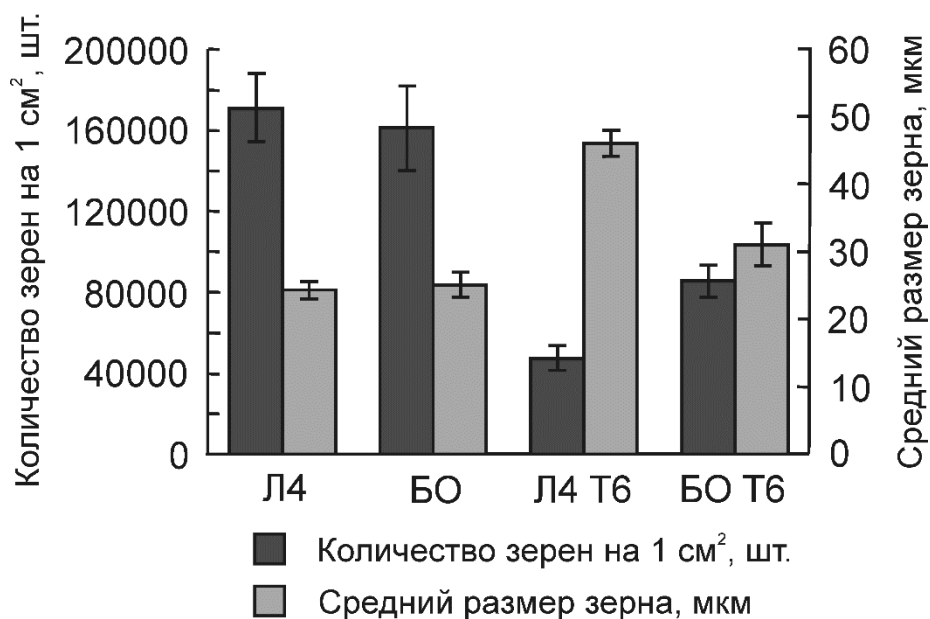


Рис. 22 – Влияние лигатуры Mg-Zr на размер зерна сплава МЛ10 в литом и термообработанном состоянии.

Возможно, более эффективное модифицирующее действие циркония при применении быстрозакристаллизованной лигатуры, наряду с образованием зародышей при кристаллизации сплава, можно объяснить также увеличением количества ультрадисперсных выделений циркония, образующихся в сплаве в процессе быстрой кристаллизации лигатуры магний-цирконий и не участвующих непосредственно в процессе кристаллизации в качестве зародышей. По мере роста зерен магниевого твердого раствора эти частицы концентрируются по границам зерен, что типично для двойных сплавов магний-цирконий, как это можно наблюдать в структуре двойной лигатуры магний-цирконий (рис.17). Концентрируясь по границам зерен, частицы циркония тормозят их рост в процессе термообработки, препятствуя движению границ, поскольку для обхода включения граница зерна должна сначала увеличить свою кривизну и удлиниться, огибая включение с флангов и принимая форму резко выгнутой линии [190,191]. Для преодоления включения и выпрямления границы зерна требуется дополнительная энергия.

Это объясняет наличие после термообработки более мелкого зерна в сплаве с большим количеством включений, по сравнению со сплавом, где количество включений меньше. Мелкозернистая структура, в общем случае, должна благоприятно сказываться на механических свойствах получаемых литых изделий, а большое количество ультрадисперсных тугоплавких выделений циркония – увеличивать жаропрочность сплава.

#### **2.6.5 Влияние состава и способа получения отливки на коррозионную стойкость сплава МЛ10**

Важной частью работы являлось исследование влияния скорости охлаждения в интервале кристаллизации, а также содержания легирующих элементов в пределах, установленных ГОСТ 2856-79, на коррозионную стойкость сплава МЛ10.

В литом состоянии сплав МЛ10 имеет невысокие механические свойства и коррозионную стойкость [172], поэтому для изделий из него ГОСТ 2856-79 предусматривает проведение термообработки по режиму Т4 или Т6. При протекании процесса коррозии фазы  $Mg_{41}Nd_5$  и (Zr) выступают в качестве катода, а (Mg) - в качестве анода [192]. В результате изотермической выдержки под закалку интерметаллическая фаза  $Mg_{41}Nd_5$  растворяется в (Mg), а значит, площадь катодных участков становится меньше и скорость коррозии снижается. Также увеличению коррозионной стойкости способствует повышение содержания неодима в (Mg). При искусственном старении выделяются дисперсоиды упрочняющих фаз, выступающие в качестве катодных областей, и коррозионная стойкость сплава снова снижается. Таким образом, максимальная коррозионная стойкость сплава МЛ10 будет наблюдаться в состоянии Т4, средняя - в состоянии Т6 и минимальная - в литом состоянии. Поскольку максимальные механические свойства наблюдаются после термообработки по режиму Т6, именно в этом состоянии целесообразно исследовать коррозионную стойкость сплава МЛ10 [193].

На отечественных предприятиях сплав МЛ10 готовят в соответствии с РТМ 1.4.1715-87 путем переплава лигатуры МЦр1НЗ ГОСТ 2581-78 с

добавлением лигатур магний-цирконий (Л2, Л4), магний-неодим (МН) и чистого цинка, что позволяет снизить расход легирующих элементов и обеспечить равномерность состава сплава [194]. Сложность такого способа получения сплава связана с использованием лигатуры магний-цирконий, в частности, с недостаточным усвоением циркония сплавом [195]. В работе [196] показано, что наличие примесей железа и кремния в расплаве резко интенсифицирует процесс ликвации богатой цирконием фазы. В сплав из лигатуры могут попадать нерастворимые в магнии интерметаллиды циркония и гафния с кремнием, железом и алюминием [195]. С другой стороны, высокая активность циркония приводит к связыванию нежелательных примесей, например железа, и повышению коррозионной стойкости [192].

В сплаве МЛ10 также может наблюдаться ликвация циркония по плотности, которая на рентгенограмме отливки появляется в виде светлых пятен размерами до нескольких миллиметров, но этот дефект не оказывает значительного влияния на коррозионную стойкость сплава в целом, хотя и способствует появлению локальных очагов коррозии [197].

Флюсовые включения могут присутствовать как в сплаве МЦр1НЗ, так и в сплаве МЛ10, приготовленном с использованием сплава МЦр1НЗ, причём основным источником флюсовых включений является лигатура магний-цирконий [194].

Были получены слитки из сплава МЛ10 с различным содержанием легирующих элементов в пределах, установленных ГОСТ 2856-79. Химический состав сплавов (таблица 8) определяли с помощью оптико-эмиссионного спектрального анализа на установке АРГОН-5СФ (ООО "Спектрософт", Россия). Видно, что в полученных сплавах содержание некоторых легирующих элементов иногда выше или ниже, чем границы содержаний, установленные ГОСТом, но эти отклонения незначительны.

Полученные слитки подвергались термообработке по режиму Т6: выдержка при температуре 540 °С в течение 10 ч с последующим охлаждением на воздухе, старение при температуре 205 °С в течение 15 ч.

Таблица 8 – Химический состав слитков сплава МЛ10

| Обозначение                           | Содержание элементов в сплаве, % мас. |         |         |         |         |       |       |       |        |         |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|-------|--------|---------|
|                                       | Легирующие элементы                   |         |         |         | Примеси |       |       |       |        |         |
|                                       | Mg                                    | Nd      | Zn      | Zr      | Fe      | Si    | Mn    | Al    | Cu     | Be      |
| Слитки, залитые в металлическую форму |                                       |         |         |         |         |       |       |       |        |         |
| M1                                    | Ост.                                  | 2,19    | 0,17    | 0,35    | <0,001  | <0,01 | 0,031 | 0,008 | <0,001 | <0,0001 |
| M2                                    | Ост.                                  | 2,34    | 0,27    | 0,46    | <0,001  | <0,01 | 0,033 | 0,008 | <0,001 | <0,0001 |
| M3                                    | Ост.                                  | 2,52    | 0,43    | 0,50    | <0,001  | <0,01 | 0,034 | 0,007 | <0,001 | <0,0001 |
| M4                                    | Ост.                                  | 2,57    | 0,59    | 0,56    | <0,001  | <0,01 | 0,036 | 0,012 | <0,001 | <0,0001 |
| M5                                    | Ост.                                  | 2,90    | 0,81    | 0,77    | <0,001  | <0,01 | 0,040 | 0,011 | <0,001 | 0,0003  |
| Слитки, залитые в форму из ХТС        |                                       |         |         |         |         |       |       |       |        |         |
| X1                                    | Ост.                                  | 2,32    | 0,18    | 0,37    | <0,001  | <0,01 | 0,031 | 0,007 | <0,001 | <0,0001 |
| X2                                    | Ост.                                  | 2,73    | 0,31    | 0,42    | <0,001  | <0,01 | 0,032 | 0,006 | <0,001 | <0,0001 |
| X3                                    | Ост.                                  | 2,98    | 0,49    | 0,48    | <0,001  | <0,01 | 0,033 | 0,007 | <0,001 | <0,0001 |
| X4                                    | Ост.                                  | 2,96    | 0,66    | 0,49    | <0,001  | <0,01 | 0,033 | 0,008 | <0,001 | <0,0001 |
| МЛ10<br>ГОСТ 2856-79                  | Ост.                                  | 2,2-2,8 | 0,1-0,7 | 0,4-1,0 | <0,01   | <0,03 | -     | <0,02 | <0,03  | <0,001  |

На рисунке 23 представлена микроструктура сплавов, полученных в формах из стали и ХТС, после термообработки по режиму Т6. В структуре сплавов видны зерна твердого раствора на основе магния (Mg) и скопления сферической формы, состоящие из выделений упрочняющих фаз, которые преимущественно располагаются вокруг первичных кристаллов (Zr). В сплавах системы Mg-Nd-Zn-Zr могут встречаться следующие упрочняющие частицы  $\beta''$ ,  $\beta'$ ,  $\beta$ ,  $\beta_1'$ ,  $\beta_2'$ ,  $Mg_3Nd$ ,  $ZnZr$ , (Zr) [198,199]. Также в сплавах с содержанием неодима ближе к верхнему пределу легирования можно видеть остатки не растворившейся эвтектической фазы  $Mg_{41}Nd_5$  (крупные светлые частицы). Несмотря на различные содержания циркония в сплавах и скорости охлаждения, можно видеть, что размер зерна сплавов после термообработки практически не различается.

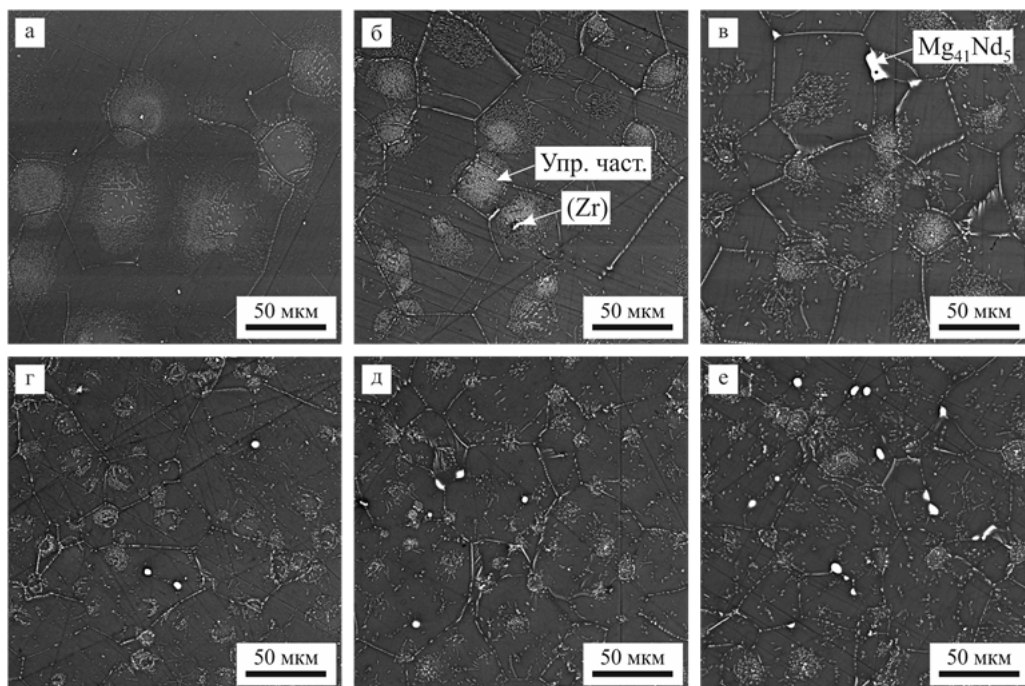


Рис. 23 - Микроструктура слитков из сплава МЛ10, полученных в формах из ХТС ((а), (б), (в)) и стали ((г), (д), (е)). Состав сплавов представлен в таблице 2: (а) – Х1; (б) – Х2; (в) – Х4; (г) – М2; (д) – М4; (е) – М5 (СЭМ).

В таблице 9 представлена доля не растворившейся в ходе термообработки по режиму Т6 фазы  $Mg_{41}Nd_5$  в слитках из сплава МЛ10. Также на рисунке 24 представлена доля этой фазы в зависимости от содержания неодима в сплавах. Видно, что с увеличением содержания неодима доля фазы  $Mg_{41}Nd_5$  растёт. Так, при содержании неодима, соответствующем нижнему пределу для сплава МЛ10 (2,2 мас. %), термообработка приводит к полному растворению фазы  $Mg_{41}Nd_5$ . Фаза  $Mg_{41}Nd_5$  также полностью растворяется, если сплав легирован по верхнему пределу (2,7-2,8 мас. % Nd) и слиток был получен литьём в форму из ХТС. В случае, когда слиток получен литьём в металлическую форму и содержание неодима более 2,4 мас. %, после термообработки наблюдается фаза  $Mg_{41}Nd_5$  в количестве более 0,1 об. %. В соответствии с расчётами в программе Thermo-Calc при температуре термообработки 540 °С вне зависимости от того, легирован сплав по нижнему или верхнему пределу, фаза  $Mg_{41}Nd_5$  должна растворяться полностью. Следует учитывать, что доля эвтектической фазы  $Mg_{41}Nd_5$  в литой структуре



сплава должна быть выше при высоких скоростях охлаждения (литье в металлическую форму) за счёт более неравновесных условий кристаллизации. Так, в литых сплавах, легированных по нижнему и верхнему пределу, доля фазы  $Mg_{41}Nd_5$  при неравновесной кристаллизации по модели Шейля-Гулливера составляет 3,7 % мас. и 6,3 % мас., соответственно. В таблице 9 представлена доля выделившихся в ходе термообработки по режиму Т6 частиц упрочняющих фаз в слитках из сплава МЛ10.

При старении сплава МЛ10 происходит выделение различных частиц упрочняющих фаз, но их анализировали вместе, так как используемыми методами различить их в микроструктуре сплавов достаточно сложно. На рисунке 25 представлена доля упрочняющих частиц в зависимости от суммарного содержания неодима и циркония в сплавах. Можно видеть, что при легировании сплава по нижнему пределу (2,2 мас. % неодима и 0,4 мас. % циркония) доля упрочняющих фаз, образующихся при термообработке по режиму Т6, составляет ~ 2 об. %. Начиная с суммарного содержания неодима и циркония, равного 2,8 мас. %, доля упрочняющих частиц достигает ~ 7,5 об. % и при дальнейшем увеличении содержания легирующих элементов в сплаве остаётся постоянной. Скорость охлаждения при кристаллизации сплава практически не влияет на количество частиц упрочняющих фаз.

Объёмная доля частиц упрочняющей фазы должна оказывать влияние на механические свойства сплава. Можно предположить, что для получения высоких механических свойств сплава МЛ10 достаточно обеспечить суммарное содержание неодима и циркония  $\geq 2,8$  % мас. и дальнейшее увеличение суммарного содержания этих легирующих элементов не приведёт к значительному повышению прочности.

Таблица 9 – Скорость коррозии и количество структурных составляющих в сплавах

| Обозначение                           | Содержание легирующих элементов в сплаве, % мас. |      |      |      | Скорость коррозии, мм/год | Доля эвт. фазы Mg <sub>41</sub> Nd <sub>5</sub> , % об. | Доля упрочняющих частиц Mg <sub>41</sub> Nd <sub>5</sub> и ZnZr, % об. |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------|------|------|------|---------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
|                                       | Mg                                               | Nd   | Zn   | Zr   |                           |                                                         |                                                                        |
| Слитки, залитые в металлическую форму |                                                  |      |      |      |                           |                                                         |                                                                        |
| M1                                    | Ост.                                             | 2,19 | 0,17 | 0,35 | 0,72±0,23                 | 0                                                       | 2,4±0,6                                                                |
| M2                                    | Ост.                                             | 2,34 | 0,27 | 0,46 | 0,95±0,14                 | 0,07±0,01                                               | 8,0±0,8                                                                |
| M3                                    | Ост.                                             | 2,52 | 0,43 | 0,50 | 1,31±0,39                 | 0,25±0,09                                               | 7,9±0,8                                                                |
| M4                                    | Ост.                                             | 2,57 | 0,59 | 0,56 | 1,12±0,34                 | 0,29±0,10                                               | 7,5±1,7                                                                |
| M5                                    | Ост.                                             | 2,90 | 0,81 | 0,77 | 2,38±0,31                 | 0,54±0,09                                               | 7,7±1,1                                                                |
| Слитки, залитые в форму из ХТС        |                                                  |      |      |      |                           |                                                         |                                                                        |
| X1                                    | Ост.                                             | 2,32 | 0,18 | 0,37 | 1,22±0,16                 | 0                                                       | 4,8±1,9                                                                |
| X2                                    | Ост.                                             | 2,73 | 0,31 | 0,42 | 1,64±0,44                 | 0                                                       | 7,4±0,9                                                                |
| X3                                    | Ост.                                             | 2,98 | 0,49 | 0,48 | 2,67±0,48                 | 0,37±0,07                                               | 6,5±1,4                                                                |
| X4                                    | Ост.                                             | 2,96 | 0,66 | 0,49 | 2,47±0,14                 | 0,66±0,03                                               | 7,9±0,9                                                                |

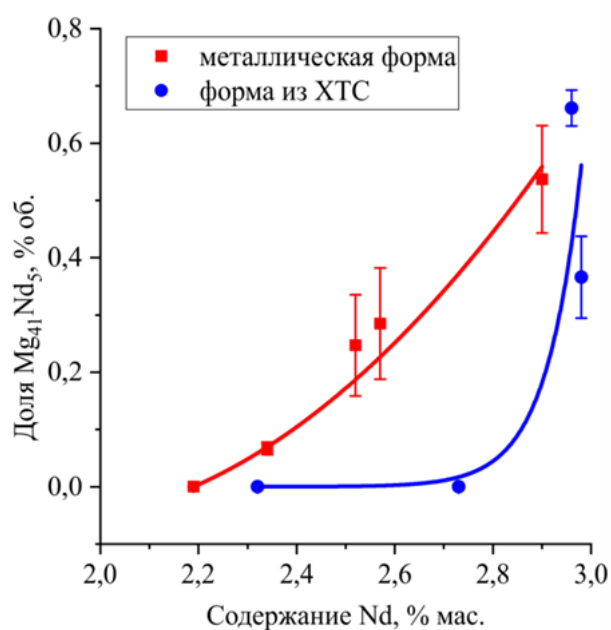


Рис. 24 - Доля фазы  $Mg_{41}Nd_5$ , не растворившейся в ходе термообработки (Т6) сплава МЛ10 в зависимости от содержания неодима

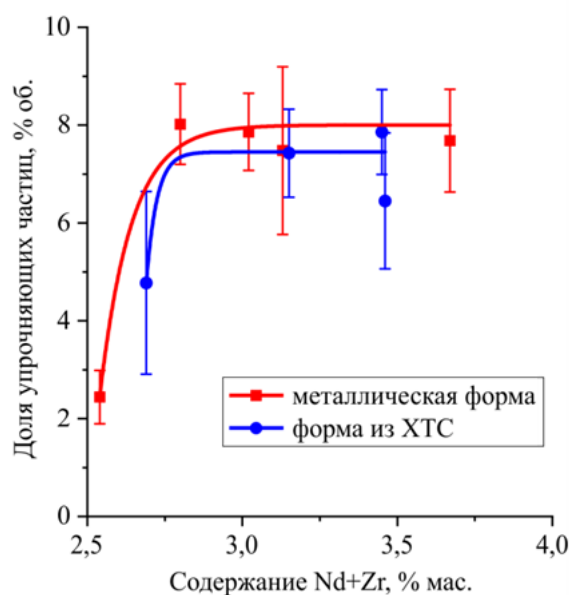


Рис. 25 - Доля частиц упрочняющих фаз в структуре слитков из сплава МЛ10 (Т6) в зависимости от суммарного содержания неодима и циркония в сплавах

На рисунке 26 представлено количество водорода, выделившегося в ходе коррозионных испытаний образцов из сплава МЛ10 в водном 3 % растворе NaCl. Испытания проводили на образцах, вырезанных из слитков, полученных литьём в формы из стали и ХТС после термообработки по режиму Т6. Можно видеть, что количество водорода, выделяющееся в единицу времени, для сплавов с низким содержанием неодима (образцы Х1, М1 и М2) снижается с течением времени, что может быть связано с формированием слоя продуктов коррозии на поверхности испытываемых образцов. В то же время, для сплавов с высоким содержанием неодима (образцы Х3, Х4 и М5) зависимость количества выделившегося в ходе коррозионных испытаний водорода от времени является почти линейной, и таким образом скорость коррозии практически постоянна. Это может быть связано с тем, что в сплавах с высоким содержанием неодима имеются катодные участки эвтектической фазы  $Mg_{41}Nd_5$  со значительной площадью поверхности, где протекает локальная питтинговая коррозия.

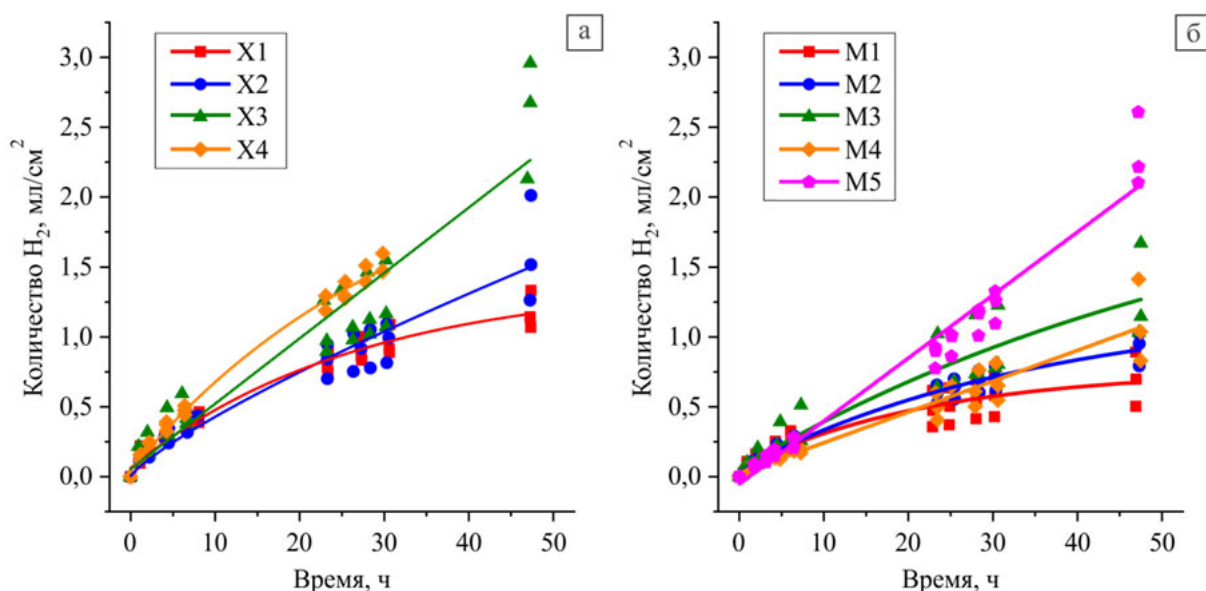


Рис. 26 - Количество водорода, выделившегося при коррозионных испытаниях образцов из сплава МЛ10 (Т6) в водном растворе 3 % мас. NaCl. Образцы из слитков, залитых в формы из ХТС (а) и стали (б). Состав сплавов указан в таблице 8.

В таблице 9 представлена скорость коррозии образцов из сплава МЛ10, полученных из слитков, залитых в формы из стали и ХТС, и термообработанных по режиму Т6. На рисунке 27 представлена скорость коррозии этих сплавов в зависимости от содержания в них неодима и циркония. Как видно, с увеличением количества неодима и циркония в сплавах скорость коррозии увеличивается и зависимость скорости коррозии от содержания элементов близка к линейной. При этом скорость коррозии сплавов, легированных по верхнему пределу, в три раза выше, чем сплавов, легированных по нижнему пределу, для обеих скоростей охлаждения. Также следует отметить, что скорость коррозии образцов из сплавов, залитых в металлическую форму, несколько ниже, чем для образцов, полученных литьём в форму из ХТС.

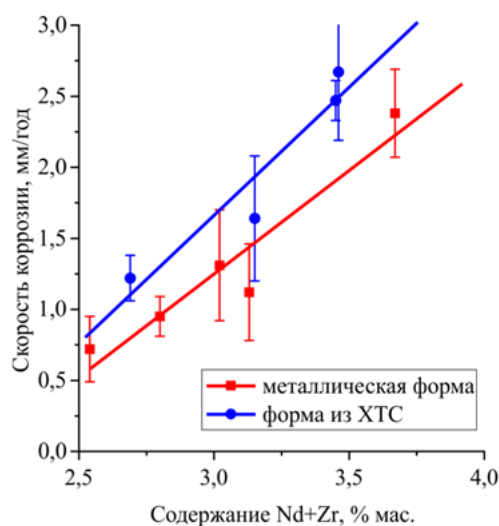


Рис. 27 - Скорость коррозии образцов из сплава МЛ10 (Т6) в водном растворе 3 % мас. NaCl в зависимости от суммарного содержания неодима и циркония

На рисунке 28 показано влияние доли упрочняющих частиц на скорость коррозии сплава МЛ10 (Т6). Как видно, для большинства сплавов основное влияние на скорость коррозии оказывает не количество упрочняющих частиц, а доля другой структурной составляющей, также выступающей в качестве катода.

Несмотря на то, что в отличие от частиц упрочняющих фаз доля нерастворимой фазы  $Mg_{41}Nd_5$  очень мала, она оказывает значительное влияние на скорость коррозии. Как видно на рисунке 29, наличие в структуре сплава всего 0,5 % об. фазы  $Mg_{41}Nd_5$  приводит к трёхкратному увеличению скорости коррозии. Также следует отметить, что в сплавах, полученных литьём в металлическую форму, скорость коррозии увеличивается с ростом доли фазы  $Mg_{41}Nd_5$  не так быстро, как для сплавов, полученных литьём в песчаную форму.

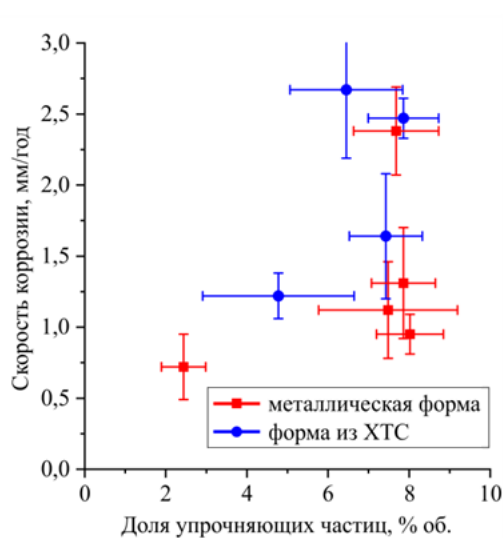


Рис. 28 - Изменение скорости коррозии образцов из сплава МЛ10 (Т6) в зависимости от доли упрочняющих частиц

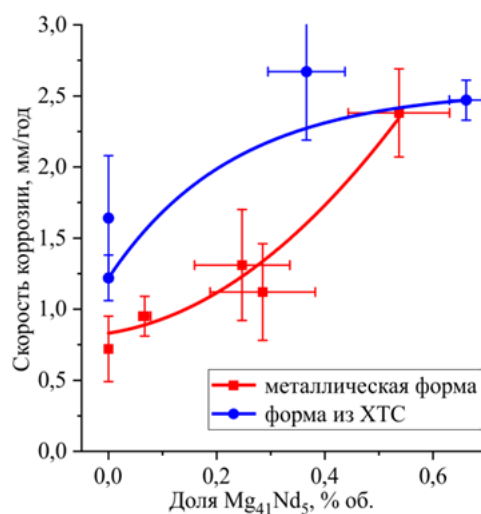


Рис. 29 - Изменение скорости коррозии образцов из сплава МЛ10 (Т6) в зависимости от доли не растворившейся эвтектической фазы  $Mg_{41}Nd_5$ .

Анализ микроструктуры сплавов показал, что размер частиц эвтектической фазы  $Mg_{41}Nd_5$ , не растворившихся после термообработки, зависит от скорости охлаждения при литье. При литье в металлическую форму размер этих частиц значительно меньше. Таким образом, на скорость коррозии сплава МЛ10 значительное влияние оказывает не только площадь, занимаемая фазой  $Mg_{41}Nd_5$ , выступающей в качестве катода, но и размеры ее включений

[287]. Для обеспечения высокой коррозионной стойкости изделий из сплава МЛ10, легированного по верхнему пределу, необходимо обеспечивать полное растворение эвтектической фазы  $Mg_{41}Nd_5$ , увеличив время изотермической выдержки под закалку.

## 2.7 Получение отливки из сплава МЛ10

Прежде всего, задача оптимизации сплава МЛ10 в пределах марки, установленной ГОСТ 2856–79 обусловлена массовым переходом отечественной промышленности на литье в песчаные формы в противовес используемому ранее литью в кокиль. В силу значительно меньшей скорости охлаждения, обеспечиваемой песчаными формами по сравнению с металлическими, отливки, получаемые в них более склонны к образованию усадочной пористости, а прибыли, предназначенные для компенсации усадки недостаточно эффективны в борьбе с ней.

На площадке МИСИС в рамках отработки технологии получения была изготовлена опытная отливка корпус коробки приводов для двигателя ВК-2500 для ПАО «ОДК-УМПО». В рамках проекта были проведены следующие работы:

- Разработка литейной технологии;
- Построение 3D-моделей отливки, литниково-питающей системы;
- Анализ процесса заливки в программном комплексе ProCast;
- Печать форм на установке S15 Prometal;
- Сборка форм, подготовка сплава и заливка;
- Контроль геометрической точности отливки путем оцифровки сканером Atos II XL;
- Рентген-контроль, анализ микроструктуры и механических свойств сплава.

На рисунке 30 представлен двигатель ВК-2500 с литой деталью «Корпус».

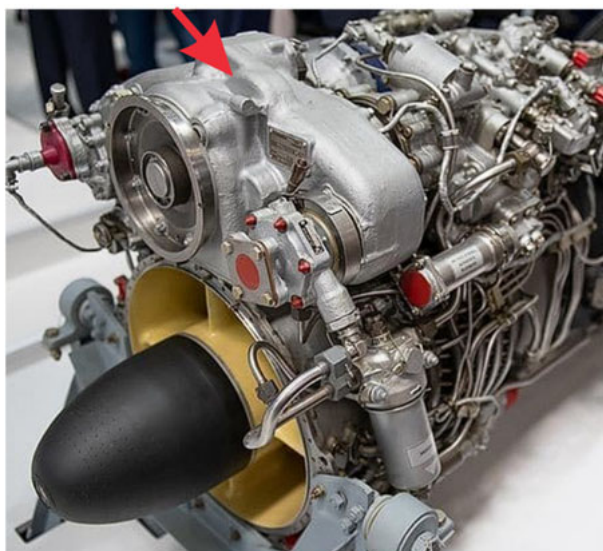


Рис. 30 – Литая деталь «Корпус» (показана стрелкой) из сплава МЛ10 на двигателе ВК-2500.

Поскольку ранее такая отливка изготавливалась литьем в кокиль, потребовалась отработка новой технологии получения отливки в формы из ХТС (рис.31). Была изготовлена форма из ХТС, полученная по no-bake процессу с использованием карбамидофурановой смолы и кислотного отвердителя. Отливка заливалась по технологии, разработанной в МИСИС. Отработанная технология была передана на ПАО «ОДК-УМПО» для дальнейшего использования.



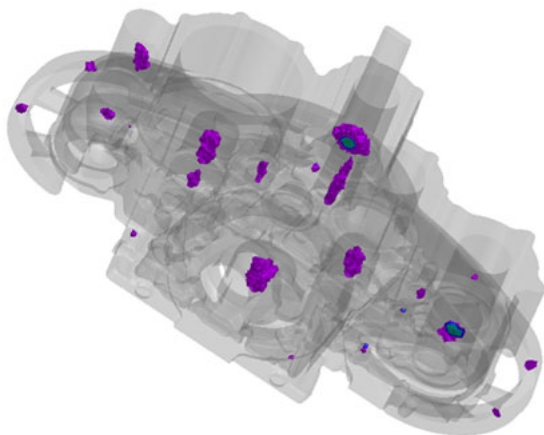
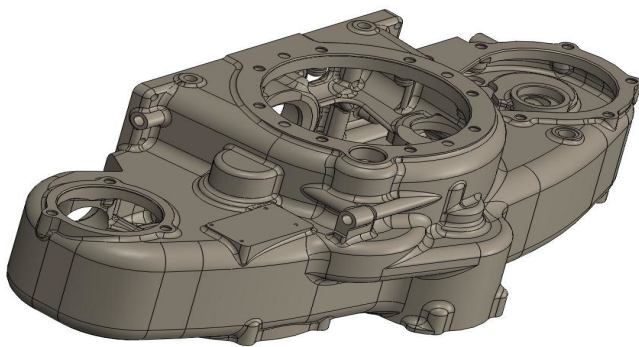


Рис. 31 – Отливка «Корпус коробки приводов» полученная в МИСИС из сплава МЛ10 в форме из ХТС.

## **2.8 Оптимизация состава промышленного сплава МЛ19 для использования в отливках ответственного назначения полученных в условиях отечественных предприятий**

### **2.8.1 Сравнение сплава МЛ19 с аналогичными зарубежными сплавами**

Сплавы на основе системы Mg-Zr-PЗМ (PЗМ=Nd, Y, Gd, Dy и др.) привлекают особое внимание в области авиа- и ракетостроения. Они имеют благоприятное сочетание высоких механических свойств при комнатной и повышенной до 250 °С (кратковременно до 300 °С) температуре с достаточно хорошей коррозионной стойкостью и технологичностью [3, 29, 200].

В промышленности наиболее распространены сплавы, содержащие Nd и Y [5]. Неодим является одним из самых эффективных упрочнителей магния среди PЗМ цериевой группы [29, 201]. Эти сплавы хорошо упрочняются в результате термической обработки [202]. Упрочнение происходит за счет высокой растворимости иттрия и неодима в твердом растворе на основе магния при температуре, близкой к солидусу, которая сильно уменьшается при снижении температуры сплава [29, 203-205]. Обычно промышленные сплавы с неодимом и иттрием (WE54 и WE43) содержат примерно 5 мас. % Y, 2 мас. % Nd и 2 мас. % тяжелых редкоземельных элементов. Некоторые авторы отмечают, что добавка иттрия в сплав МЛ10 (сплав системы Mg-Nd-Zn-Zr) повышает длительную прочность при повышенной температуре за счет образования соединений (MgZn)Y и  $Mg_{24}Y_5$ , но немного снижает прочность при комнатной температуре [206]. Поэтому основное направление использования таких сплавов — изготовление отливок, работающих при повышенных температурах. Благодаря присутствию циркония в сплавах системы Mg-Zr-PЗМ отливки из них имеют однородную, мелкозернистую структуру [179, 207].

Наиболее распространенные сплавы магния с неодимом и иттрием WE54 и WE43 (таблица 10) в состоянии Т6 имеют предел прочности на растяжение при комнатной температуре 275 МПа, предел текучести 200 МПа и относительное удлинение 4% [31]. Режим упрочнения Т6 включает

высокотемпературный отжиг в течение 8 ч при 525 °С с охлаждением в воде и последующее старение в течение 16 ч при 250 °С [208]. Механизм упрочнения сплавов магния с иттрием и неодимом связан с образованием из твердого раствора на основе магния (Mg) метастабильных фаз, имеющих форму пластин и сфероидов [209, 210]. Некоторые авторы утверждают, что для достижения максимального упрочнения при комнатной температуре необходимо снизить температуру старения с 250 до 210 °С, что приведет к образованию большего количества дисперсных выделений упрочняющих метастабильных фаз [211, 212].

Сплав МЛ19 (ГОСТ 2856-79) содержит меньшее количество иттрия (таблица 10), чем сплавы WE54 и WE43. Он также содержит небольшое количество цинка, которого в других распространенных сплавах с иттрием нет. Присутствие цинка положительно сказывается на прочности сплава МЛ19. Установлено, что нахождение цинка в сплавах с РЗМ, когда весовое отношение Zn/РЗМ составляет около 1,7, позволяет добиться при старении выпадения высокодисперсных частиц типа  $MgZn_2$  и  $Mg_{12}Nd$ , что повышает прочность сплава [212]. Однако и малое количество цинка в сплавах Mg-Zr-РЗМ повышает сопротивление ползучести [205, 214]. Кроме того, наличие цинка также немного повышает прочность [205] и увеличивает твердость сплава при старении [200], поэтому его использование в составе сплава позволяет снизить содержание дорогого иттрия.

Таблица 10 – Химический состав сплава МЛ19 и ближайших аналогов

| Сплав             | Содержание элементов, % мас. |           |           |              |                                         |
|-------------------|------------------------------|-----------|-----------|--------------|-----------------------------------------|
|                   | Zn                           | Zr        | Nd        | Y            | Прочие                                  |
| МЛ19              | 0,1 – 0,6                    | 0,4 – 1,0 | 1,6 – 2,3 | 1,4 – 2,2    |                                         |
| ELEKTRON WE54     | -                            | ≥0,4      | 1,5 – 2,0 | 4,75–<br>5,5 | 1,0–2,0 Тяжелые РЗМ<br>(Yb, Er, Dy, Gd) |
| ELEKTRON<br>WE43B | -                            | ≥0,4      | -         | 3,7–4,3      | 2,4–4,4 Сумма РЗМ                       |

Таким образом, литейный сплав МЛ19 во многих случаях представляет собой дешевую альтернативу сплавам типа WE43, WE54 и в этой связи весьма интересен для промышленного использования. Однако за пределами России он не популярен и не имеет стандартизованных аналогов среди литейных сплавов, поэтому сведений о нем не много. В России этот сплав также применяется весьма ограниченно, в основном для крупногабаритных корпусных деталей отечественных авиационных двигателей. Однако, это практически безальтернативный материал для большинства крупногабаритных литых деталей отечественных двигателей, выполняемых из магниевого сплава и от его качества зависит успешность их эксплуатации. Поэтому было проведено описание кристаллизации данного сплава, его структуры и свойств в литом и термообработанном состоянии для определения возможности оптимизации состава этого сплава согласно условиям изготовления отливок с использованием возможностей компьютерного моделирования.

## **2.8.2 Приготовление сплава МЛ19**

Для получения образцов сплава в качестве шихты использовали чистые шихтовые материалы: магний Мг90 (99,9 % Mg) производства ОАО «СМЗ» (Россия), цинк Ц0 (99,98 % Zn) и лигатуру Mg-15 % Zr производства ООО «СОМЗ» (Россия), готовый магниевый сплав МЛ10 содержащий 2,36% Nd, 0,27% Zn и 0,51% Zr производства СОМЗ, лигатуры Mg-20%Nd и Mg-20%Y производства ООО «ПК Метатран» (Россия). Плавка велась в высокочастотной индукционной печи в стальных тиглях. Масса сплава для каждой плавки составляла 300 г. Плавку вели под флюсом на основе карналлита ( $KCl \cdot MgCl_2$ ). После расплавления магниевого сплава МЛ10 добавляли другие компоненты шихты для получения требуемого химического состава. В последнюю очередь добавлялась лигатура Mg-Zr. После добавления лигатуры Mg-Zr расплав выдерживался в течение 15 минут при температуре 760-780°C. При температуре 760°C расплав заливали в металлическую форму.

Получали слитки диаметром 35 мм и высотой 140 мм. Полученные слитки разрезали и приготавливали образцы для определения твёрдости и металлографические шлифы.

Микроструктура сплавов и содержание элементов в фазах исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega SBH3 с приставкой энергодисперсионного микроанализа Oxford.

Химический состав выплавленных сплавов, определяли методом микрорентгеноспектрального анализа (EDS) на площади 1x1 мм. Химический состав выплавленных образцов сплава представлен в таблице 11.

Твёрдость по Бринеллю определяли на универсальном твердомере NEMESIS 9001 фирмы INNOVATEST. Использовались следующие параметры испытания: шарик диаметром 2,5 мм, нагрузка 62,5 кгс ( $\approx 61,3$  кН), время выдержки под нагрузкой 30 секунд.

Исследовали образцы в литом и термообработанном состоянии. Для определения механических свойств сплава проводили отдельную плавку по технологии, описанной выше. Плавка проводилась в печи сопротивления с использованием стального тигля большей вместимости. Заготовки для вырезки образцов по ГОСТ 1583-93 отливали в кокиль. Механические свойства определялись на цилиндрических образцах диаметром 5 мм, выточенных из литых заготовок после их термообработки (Тип III, №7 ГОСТ 1497-84). Испытания на растяжение проводились на универсальной испытательной машине Instron 5569.

Политермические разрезы диаграмм состояния, фазовый состав сплавов и кристаллизацию сплавов по модели Шейла-Гулливера рассчитывали с использованием программы Thermo-Calc 2016a [36]. Использовали термодинамическую базу TTMG3 (Magnesium alloys database version 3) [37].

Таблица 11 – Состав выплавленных сплавов

| Обозначение сплава                | Содержание элементов, % мас. |              |              |           |              |
|-----------------------------------|------------------------------|--------------|--------------|-----------|--------------|
|                                   | Mg                           | Zn           | Y            | Zr        | Nd           |
| Y1Nd2                             | Осн.                         | 0,1          | 1,2          | 0,6       | 1,9          |
| Y2Nd3                             |                              | 0,7          | 2,0          | 0,7       | 2,6          |
| Y2Nd2*                            |                              | 0,5          | 1,8          | 0,5       | 2,0          |
| МЛ19 ГОСТ 2856-79 (для сравнения) |                              | 0,1 –<br>0,6 | 1,4 –<br>2,2 | 0,4 – 1,0 | 1,6 –<br>2,3 |

\* Из сплава Y2Nd2 получали образцы для механических испытаний.

### 2.8.3 Кристаллизация сплава МЛ19

На рисунке 32 представлены политермические разрезы диаграммы состояния Mg-Zn-Zr-Nd-Y в области существования сплава МЛ19. Показано влияние изменения содержания каждого из легирующих элементов в пределах определённых стандартом (серые области) на температуры фазовых превращений при среднем, относительно марочного, содержании остальных легирующих элементов [215].

Равновесная кристаллизация начинается при достижении сплавом температуры равновесного ликвидуса (около 700 °С при содержании циркония 0,6%) с выпадения из жидкости первичных кристаллов практически чистого циркония (рис. 32, а) с незначительной примесью других легирующих элементов (Zr). Затем, при понижении температуры до 573-552 °С (в зависимости от содержания неодима) из жидкости по перитектической реакции  $L+(Zr) \rightarrow (Mg)$  начинают появляться кристаллы твердого раствора на основе магния (Mg).

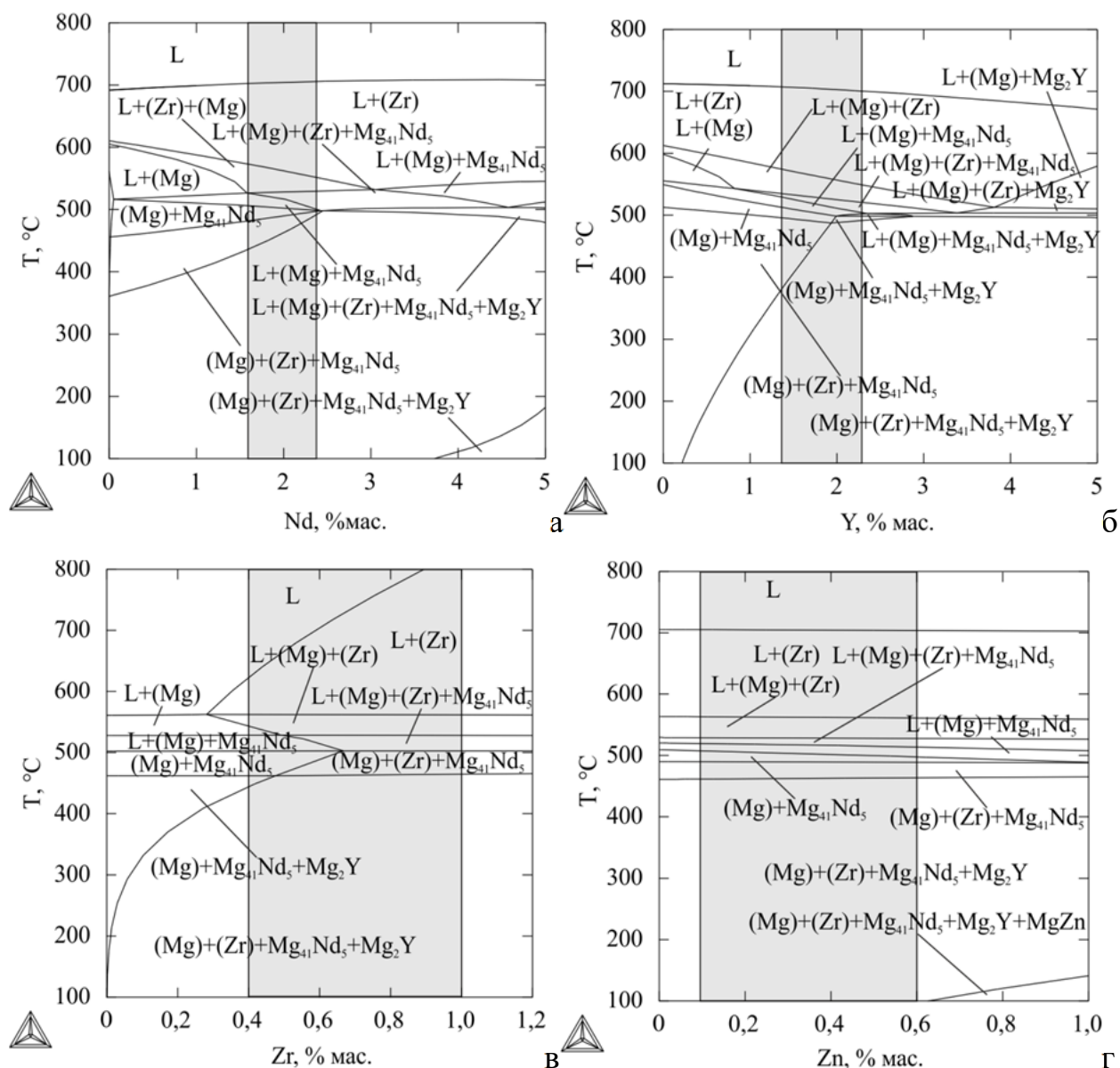


Рис. 32 – Политермические сечения диаграммы состояния Mg-Zn-Zr-Nd-Y: *а* – Mg-0,35%Zn- 0,6%Zr-1,8%Y-(0-5)%Nd; *б* – Mg-0,35%Zn-0,6%Zr-2%Nd-(0-5)%Y; *в* – Mg-0,35%Zn-2%Nd-1,8%Y-(0-1,2)%Zr; *г* – Mg-0,6%Zr-2%Nd-1,8%Y-(0-1)%Zn.

При достижении температуры ~530 °C протекает перитектическая реакция  $L + (Zr) \rightarrow (Mg) + Mg_{41}Nd_5$  в результате которой наряду с (Mg) образуется интерметаллическая фаза  $Mg_{41}Nd_5$ . По этой реакции кристаллы на основе циркония (Zr) полностью растворяются в интервале 530-500 °C, причем повышение содержания неодима в сплаве (рис. 32, а) расширяет температурный интервал протекания перитектической реакции.

Кристаллизация сплава заканчивается эвтектическим превращением  $L \rightarrow (Mg) + Mg_{41}Nd_5$ . При этом температура равновесного солидуса несколько уменьшается с увеличением содержания неодима с 507 до 500 °С.

Увеличение содержания иттрия в сплаве в пределах его марочного состава (таблица 10) не оказывает существенного влияния на температуру ликвидуса сплава (рис. 32, б). При среднем содержании других легирующих компонентов сплава и увеличении содержания иттрия до 2% сплав попадает в область образования соединения, содержащего иттрий ( $Mg_2Y$ ), непосредственно из жидкости при температуре  $\sim 520$  °С. При меньшем содержании иттрия эта фаза образуется только в твердом состоянии.

Содержание циркония очень сильно влияет на температуру ликвидуса сплава (рис. 32, в). При максимально допустимом в сплаве МЛ19 содержании (1% Zr) она превышает 800 °С. Такая температура, обычно, не применяется при плавке магниевых сплавов из-за опасности загрязнения их нежелательными примесями и повышенных технологических потерь металла. Поэтому технологически возможное содержание циркония в сплаве ограничено 0,8%. На температуру солидуса содержание циркония в сплаве не влияет.

Наличие цинка в сплаве МЛ19 в количестве, определенном стандартом, практически не влияет на температуру ликвидуса и очень незначительно понижает температуру солидуса сплава (рис. 32, г). При этом цинк не образует самостоятельных равновесных фаз.

Рассчитанное в программе Thermo-Calc изменение массовой доли фаз в сплаве МЛ19 в зависимости от температуры представлено на рисунке 33. Видно, что из-за переменной растворимости иттрия в твердом растворе ( $Mg$ ) при повышении температуры количество фазы  $Mg_2Y$  снижается. Массовая доля остальных фазовых составляющих с изменением температуры меняется не так значительно.



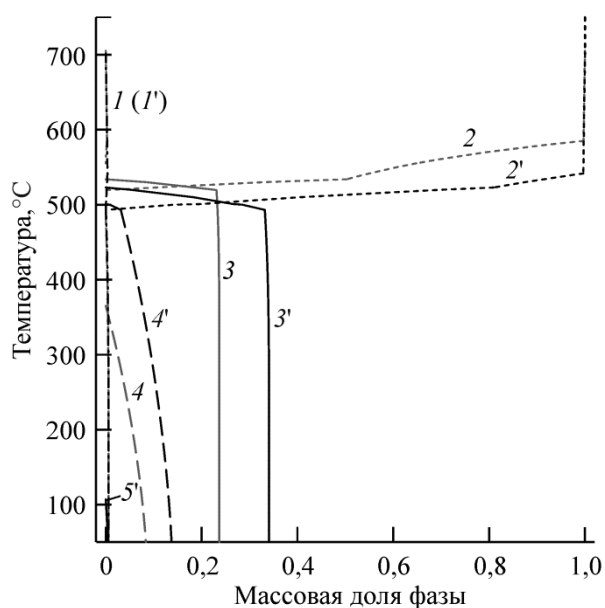


Рис. 33 - Изменение массовой доли фаз: (Zr) – 1, 1'; L – 2, 2'; Mg<sub>41</sub>Nd<sub>5</sub> – 3, 3'; Mg<sub>2</sub>Y – 4, 4'; MgZn – 5' в сплавах Mg-0,1%Zn-0,6%Zr-1,6%Nd-1,4%Y (1-4) и Mg-0,6%Zn-0,6%Zr-2,3%Nd-2,2%Y (1'-5') в зависимости от температуры.

#### 2.8.4 Неравновесная кристаллизация сплава МЛ19 с различным количеством легирующих компонентов

Неравновесная кристаллизация была рассмотрена с использованием расчётов по модели Шейла-Гулливера в программе Thermo-Calc [216, 217]. Поскольку в соответствии с этой моделью отсутствует диффузия в твёрдой фазе, результат расчёта может не соответствовать реальному процессу. Однако полученный результат расчёта может давать представление о неравновесных фазах и температуре неравновесного солидуса, что важно, для определения возможной температуры термообработки.

На рисунке 34 представлена зависимость доли твердой фазы от температуры при равновесной и неравновесной кристаллизации сплава МЛ19, содержащего легирующие компоненты Nd, Y, Zn по нижнему (Mg-0,6%Zr-0,1%Zn-1,5%Nd-1,4%Y) и по верхнему (Mg-0,6%Zr-0,6%Zn-2,3%Nd-2,2%Y) пределу, определенному стандартом. Содержание Zr в обоих сплавах

одинаково – 0,6%, что является средним содержанием этого элемента в сплаве по стандарту.

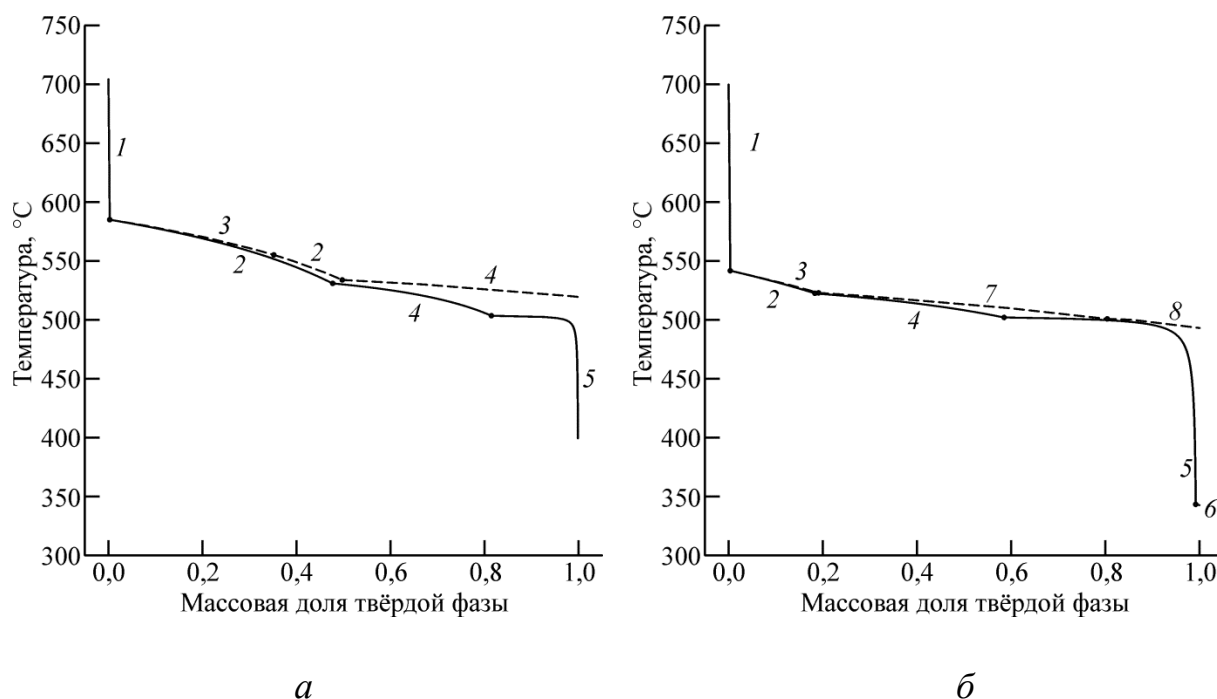


Рис. 34 - Путь кристаллизации сплавов Mg-0,6%Zr-0,1%Zn-1,5%Nd-1,4%Y (а) и Mg-0,6%Zr-0,6%Zn-2,3%Nd-2,2%Y (б). Фазовые области при равновесной (штриховая линия) и неравновесной (сплошная линия) кристаллизации: 1 –  $L+(Zr)$ ; 2 –  $L+(Mg)$ ; 3 –  $L+(Mg)+(Zr)$ ; 4 –  $L+(Mg)+Mg_{41}Nd_5$ ; 5 –  $L+(Mg)+Mg_{41}Nd_5+Mg_2Y$ ; 6 –  $L+(Mg)+Mg_{41}Nd_5+Mg_2Zn_3$ ; 7 –  $L+(Zr)+(Mg)+Mg_{41}Nd_5$ ; 8 –  $L+(Zr)+(Mg)+Mg_{41}Nd_5+Mg_2Y$ .

Неравновесная кристаллизация в обоих сплавах (рис. 34) начинается, как и равновесная с выпадения первичных кристаллов циркония (Zr). Затем из жидкости выделяется твердый раствор на основе магния (Mg). По достижении температуры 531 °C для сплава с низким содержанием легирующих элементов (рис. 34, а) и температуры 523 °C для сплава с высоким содержанием легирующих компонентов (рис. 34, б) наряду с (Mg) из жидкости начинает выпадать интерметаллическая фаза  $Mg_{41}Nd_5$ . Затем, примерно при 500 °C из

жидкости начинают образовываться кристаллы фазы  $Mg_2Y$ . Для сплава с низким содержанием легирующих компонентов (рис. 34, а) эта стадия завершает кристаллизацию. Кристаллизация сплава с содержанием легирующих элементов по нижнему пределу заканчивается при температуре примерно 400 °С. Для сплава с содержанием легирующих элементов по верхнему пределу (рис. 34, б) кристаллизация заканчивается при 343°С с выпадением незначительного количества неравновесной эвтектической фазы  $Mg_2Zn_3$ .

Таким образом, при полностью неравновесной кристаллизации температура солидуса примерно на 120 – 150 °С (при минимальном и максимальном содержании легирующих компонентов соответственно) ниже, чем в равновесных условиях. Это необходимо учитывать при термообработке сплавов в литом состоянии во избежание оплавления неравновесной эвтектики.

#### **2.8.5 Микроструктура сплава МЛ19 с различным количеством легирующих компонентов**

Микроструктура образцов сплава  $Y1Nd2$  и  $Y2Nd3$  (таблица 11) в литом состоянии представлена на рисунке 35. Видно, что структура сплава в литом состоянии состоит из дендритов твёрдого раствора на основе магния (Mg), а также фаз белого цвета, располагающихся по границам и в центре дендритных ячеек.

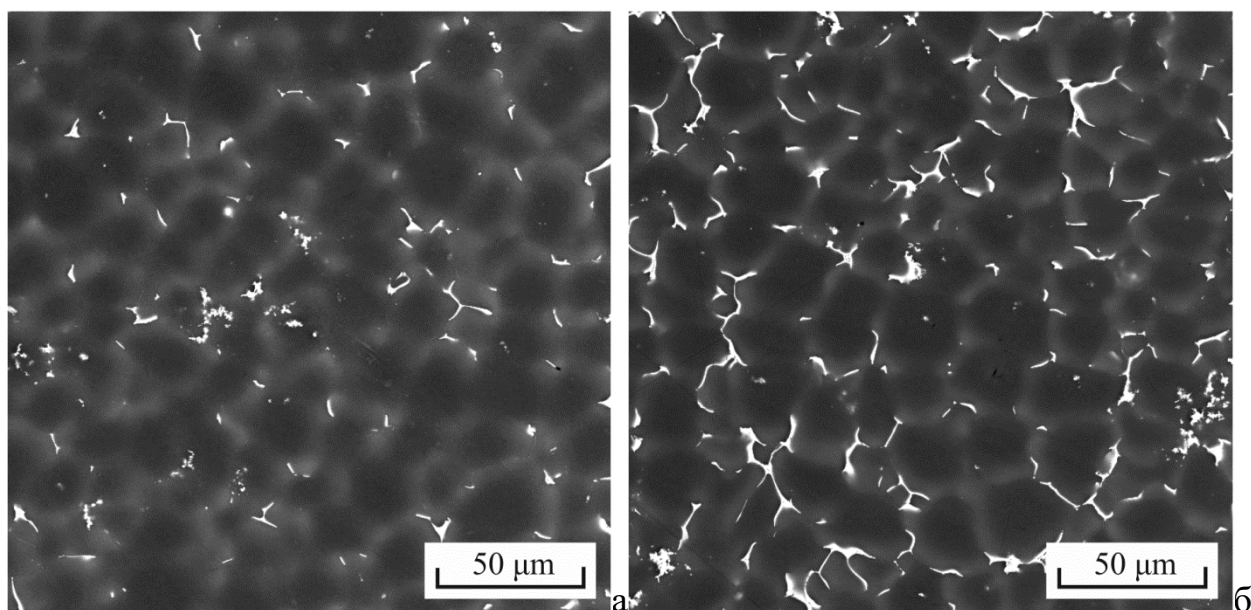


Рис. 35 - Микроструктура сплавов Y1Nd2 (а) и Y2Nd3 (б) в литом состоянии (СЭМ).

В центре и по границам дендритных ячеек встречаются частицы циркония (Zr), чаще всего связанные с иттрием. Кроме того, фазы с цирконием обычно загрязнены железом, кремнием, марганцем и реже другими примесями.

По результатам микрорентгеноспектрального анализа светлая фаза, расположенная по границам дендритных ячеек в сплаве Y1Nd2, имеет средний состав Mg-4,9%Nd-0,9%Zn-1,0%Y (% ат.), а в сплаве Y2Nd3 имеет средний состав Mg-4,0%Nd-2,4%Zn-1,7%Y (% ат.). То есть светлая фаза по границам дендритных ячеек представляет собой эвтектическую смесь из нескольких интерметаллических соединений, содержащую Mg, Nd, Y, Zn. В соответствии с расчётами неравновесной кристаллизации в программе Thermo-Calc помимо фазы  $Mg_{41}Nd_5$  возможно присутствие соединений  $Mg_2Y$  и  $Mg_2Zn_3$ . В литературе [218, 219] фазы в сплавах типа WE43 идентифицируются как  $Mg_{24}Y_5$  и  $Mg_{14}Nd_2Y$ . В сплаве МЛ19 присутствие этих фаз также возможно.

Распределение легирующих компонентов по сечению дендритной ячейки (Mg) представлено на рисунке 36. Видно, что в центре дендритной ячейки имеется включение, содержащее Zr и Y. На границе дендритной ячейки

(светлая область слева) наблюдается повышенное содержание Y и Nd. Справа, в фазе эвтектического происхождения, расположенной на границе дендритной ячейки, наблюдается повышенное содержание Nd, Zn и Y.

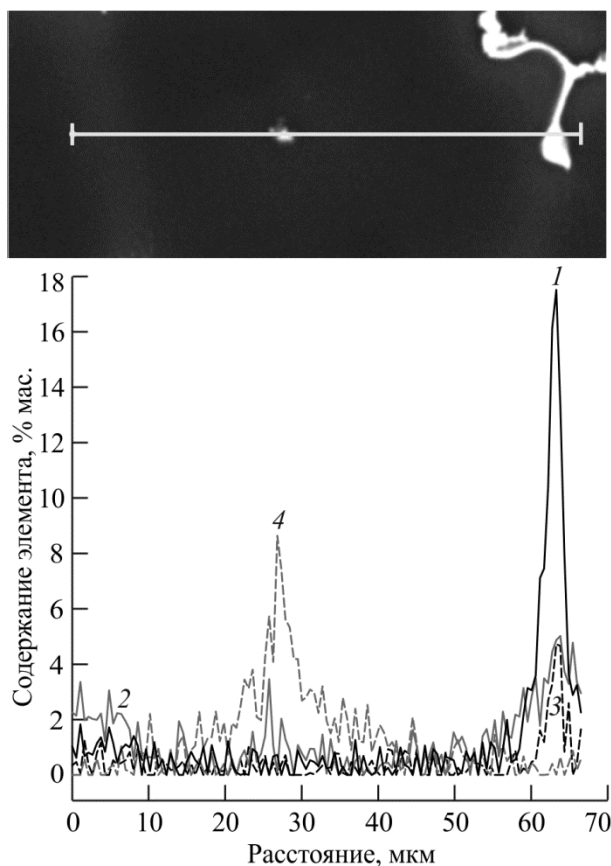


Рис. 36 - Распределение легирующих компонентов по сечению дендритной ячейки твердого раствора на основе магния (Mg): 1 – Nd; 2 – Y; 3 – Zn; 4 – Zr.

### 2.8.6 Влияние термообработки на структуру и свойства сплава МЛ19

В качестве режима термообработки для сплавов системы Mg-Zn-Zr-РЗМ обычно используется искусственное старение после предварительной закалки при повышенной температуре (таблица 11). Предварительную закалку с последующим старением или без такового, обычно проводят для максимального растворения легирующих компонентов в магниевом твердом растворе (Mg), чтобы потом достичь его максимального упрочнения за счет

большого количества выделившихся при искусственном старении частиц упрочняющей фазы. Термическая обработка по режиму Т6 (таблица 12) увеличивает механические свойства литого сплава в основном за счет распада пересыщенного твердого раствора цинка, РЗМ и циркония в магнии, формирующегося в результате высокотемпературной выдержки отливки с последующим быстрым охлаждением.

Исходя из рассмотренных особенностей равновесной и неравновесной кристаллизации сплава МЛ19, было рассмотрено несколько режимов термической обработки с целью выявления их влияния на структуру и свойства сплава (таблица 12). Был предложен альтернативный режим термической обработки сплава, направленный на постепенное растворение неравновесных фаз, который заключается в двухступенчатом нагреве сплава под закалку и старении (режим ТО2 в таблице 12). Режимы термической обработки ТО1, ТО3, ТО4 (таблица 12) рекомендуются в литературе для термической обработки сплавов МЛ19 и WE43. Поскольку фазовый состав и температуры солидуса сплавов МЛ19 и WE43 схожи, использование режимов термической обработки, рекомендованных для WE43 возможно и для МЛ19.

Микроструктуры сплавов после термической обработки по режиму Т6 (таблица 12) представлены на рисунке 37. Видно, что все образцы после термообработки имеют схожую структуру. Она состоит из зерен твердого раствора на основе магния (Mg) внутри которых присутствуют частицы богатой цирконием фазы (Zr) вокруг которой, как вокруг иницирующего центра, наблюдаются области выделившихся из твердого раствора фаз игольчатой формы. Исключение составляет сплав, обработанный по режиму ТО2 (рис. 37 б). Видно, что в сплаве присутствуют не до конца растворившиеся области интерметаллидов по границам зерен, что является следствием более низкой (500 °С против 525-535 °С) температуры термической обработки сплава под закалку. Кроме того заметно, что в образцах состаренных при температуре 200-205 °С (рис. 37, а-б, г) границы

зерен выражены не так четко, как в образце, состаренном при 250 °С (рис. 37, в).

Таблица 12 – Экспериментальные режимы термообработки для сплава МЛ19 [215]

| Номер | Рекомендован для сплава | Режим нагрева под закалку     | Среда для закали | Режим старения        | Среда для охлаждения | Источник          |
|-------|-------------------------|-------------------------------|------------------|-----------------------|----------------------|-------------------|
| ТО1   | МЛ19                    | 430 °С - 2ч +<br>535 °С - 4ч. | Горячая вода     | 205 °С<br>12ч.        | воздух               | [220]             |
| ТО2   | МЛ19                    | 400 °С - 2ч +<br>500 °С - 8ч. |                  | 200 °С<br>16 ч.       |                      |                   |
| ТО3   | WE 43                   | 8 ч при<br>525 °С             |                  | 16 ч<br>при<br>250 °С |                      | [207]             |
| ТО4   | МЛ19                    | 8 ч 535 °С                    |                  | 16 ч<br>205°С         |                      | ОСТ 1<br>90121-90 |

Полученные экспериментальные результаты показывают, что график изменения массовой доли фаз в сплавах Mg-0,1%Zn-0,6%Zr-1,6%Nd-1,4%Y (I-4) и Mg-0,6%Zn-0,6%Zr-2,3%Nd-2,2%Y (I'-5') в зависимости от температуры (рис. 33) и температуры фазовых превращений (рис. 32) не совсем верны. По результатам расчётов при температуре термообработки 535 °С в сплаве МЛ19 должно наблюдаться оплавление зёрен, чего экспериментально обнаружено не было.

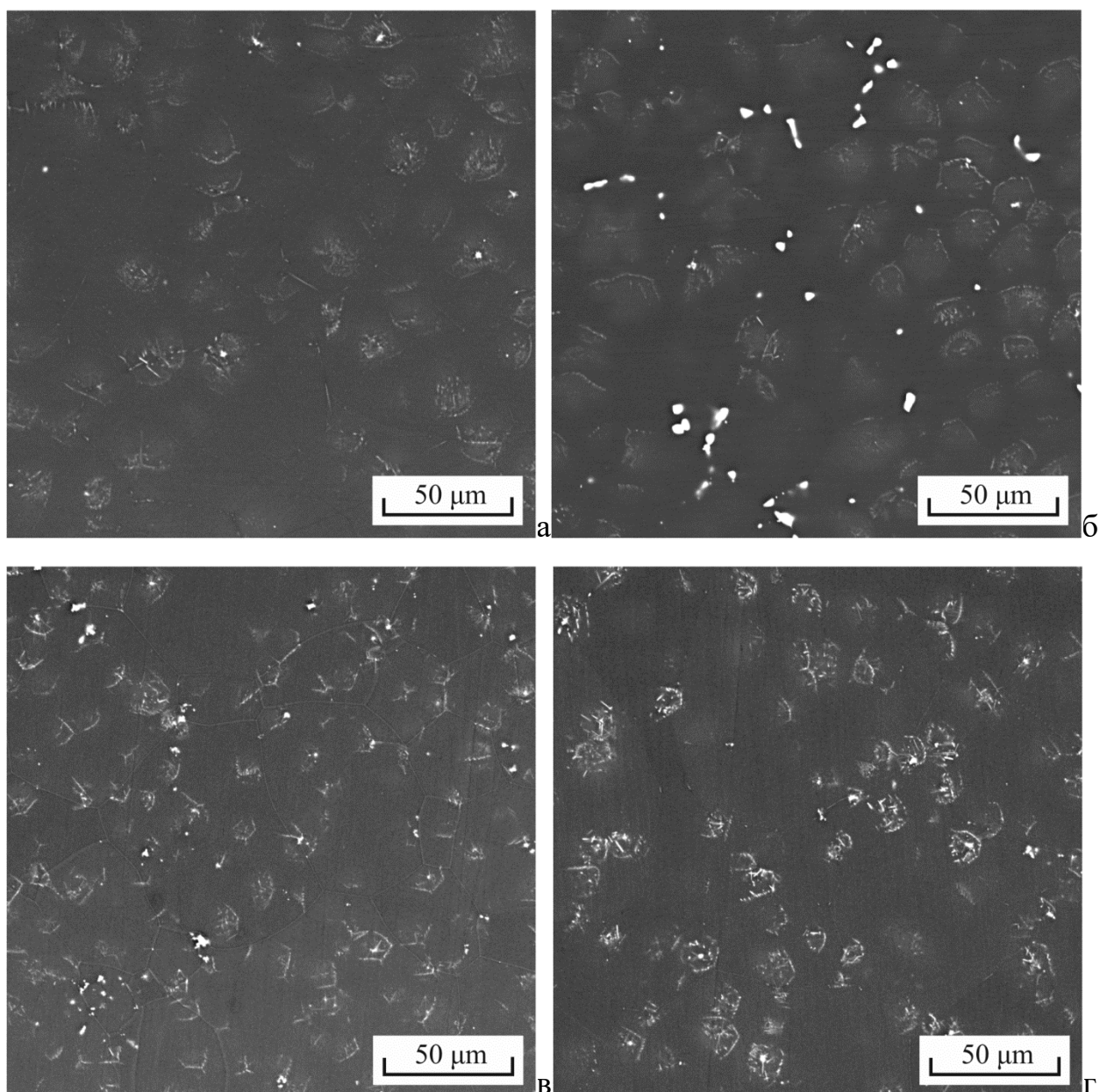


Рис. 37 - Микроструктура сплава Y2Nd2 (таблица 11) в термообработанном по режиму Т6 состоянии: а – ТО1, б – ТО2, в – ТО3, г – ТО4 (таблица 12).

### 2.8.7 Влияние термообработки на механические свойства сплава МЛ19

Оптимальное время старения определяли на образцах сплавов Y1Nd2 и Y2Nd3 (таблица 11) из сплава МЛ19 подвергнутых изотермической выдержке с последующей закалкой в воде [215]. Выдержку проводили при температуре 400 °С в течение 2 часов (для растворения неравновесных фаз), и при



температуре 500 °С в течение 8 часов. После закалки сплавы Y1Nd2 и Y2Nd3 подвергали старению при 200 °С с замером их твердости HB через равные промежутки времени. Результаты определения твёрдости представлены на рисунке 38. Видно, что максимальной твердости сплавы достигают при продолжительности старения 16-20 ч. Эту длительность старения и использовали при термообработке сплава по режиму TO2 (таблица 12).

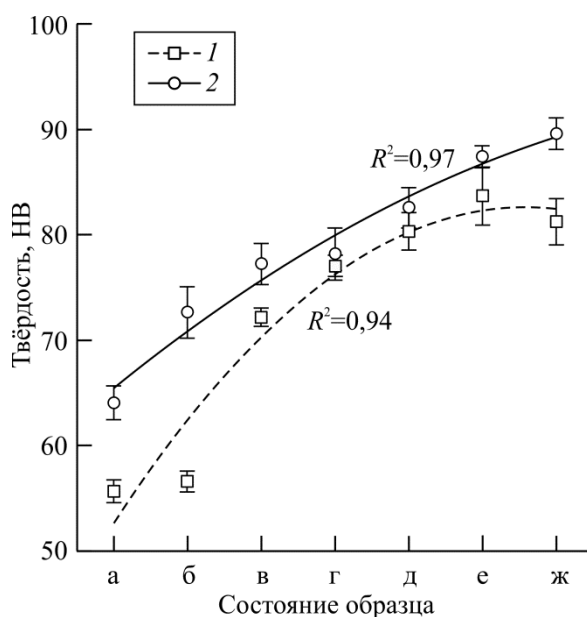


Рис. 38 - Изменение твердости сплавов Y1Nd2 (1) и Y2Nd3 (2) в процессе термообработки: (а) литое состояние; (б) выдержка 400°С – 2 ч + 500°С – 8 ч с последующей закалкой в воде; (в), (г), (д), (е) и (ж) старение в течение 4, 8, 12, 16 и 20 ч.

Твердость образцов сплава, термообработанного по режимам TO1, TO2 и TO3 (таблица 12), представлена на рисунке 39. Испытания для сплава, термообработанного по режиму TO4 не проводили, т.к. он схож с режимом TO1 и, скорее всего, будет иметь похожие значения твёрдости после термической обработки. Видно, что после термической обработки максимальную твердость сплава Y1Nd2 можно наблюдать при использовании режима TO2, а минимальную при использовании режима TO3. Для сплава

Y2Nd3 с максимальным содержанием легирующих компонентов твердость, полученная при термообработке по режиму TO1 наибольшая. Твердость сплава Y2Nd3 при термообработке по всем режимам выше твердости сплава Y1Nd2. Низкая твердость сплавов, обработанных по режиму TO3, указывает на слишком высокую температуру старения. Эти данные совпадают с полученными другими авторами [211-212] и объясняются превращением метастабильных фаз, выделяющихся при старении сплава, в стабильные.

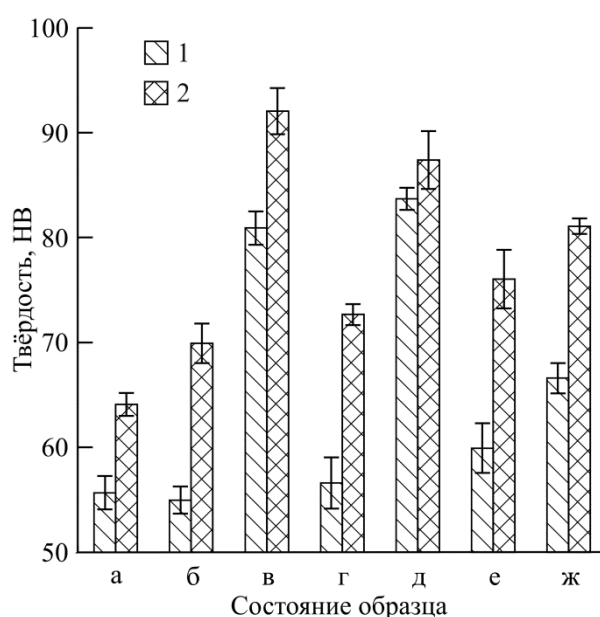


Рис. 39 - Изменение твердости сплавов Y1Nd2 (1) и Y2Nd3 (2) в процессе термообработки: (а) литое состояние; (б), (г) и (е) закалка по режимам TO1, TO2 и TO3; (в), (д) и (ж) старение по режимам TO1, TO2 и TO3 (таблица 12).

Были проведены испытания на разрыв образцов сплава Y2Nd2, термообработанных по различным режимам (рис. 40). Видно, что наибольшая прочность была достигнута после термообработки по режиму TO2 (таблица 12). Применение для сплава МЛ19 режима термической обработки TO3, используемого для сплавов WE43, WE54 ведет к снижению прочности сплава и увеличению его относительного удлинения при комнатной температуре. Обработка по режимам TO1 и TO4 показала примерно одинаковый результат

при несколько большем относительном удлинении, достигаемом при использовании режима ТО1. Таким образом, увеличение температуры старения сплава до 250 °С уменьшает его прочность при комнатной температуре, но увеличивает относительное удлинение, что подтверждает выводы, сделанные для сплава WE43 в литературе [211, 212]. Даже в случае, когда, за счет уменьшения температуры отжига сплава до 500 °С не происходит полного растворения интерметаллической фазы возможно достичь высоких показателей прочности и пластичности.

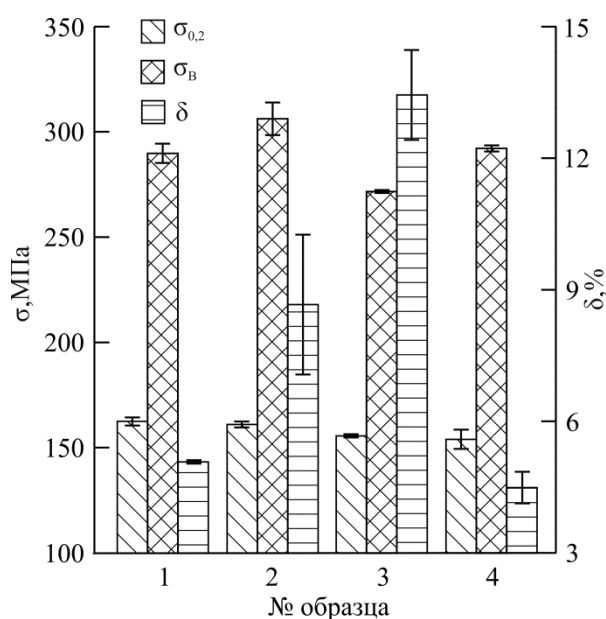


Рис. 40 - Результаты механических испытаний на разрыв сплава Y2Nd2, термообработанного по различным режимам (таблица 12): ТО1 (1), ТО2 (2), ТО3 (3), ТО4 (4).

## Заключение к Главе 2

Показано, что промышленные магниевые сплавы имеют достаточно широкую область легирования в пределах марки, что дает достаточно большие возможности по адаптации сплава под условия литья. Кроме того, на качество отливки влияет не только химический состав сплава, но и форма ввода легирующих компонентов, особенно циркония, и применяемые режимы термической обработки сплава. Совмещая методы компьютерного моделирования с традиционными методами исследования можно добиться

повышения качества отливок без изменения марочного состава сплавов. В частности установлено, что:

1. Содержание неодима в сплаве МЛ10, исходя из теоретически рассчитанной диаграммы состояния Mg–Nd–Zn–Zr, для обеспечения минимального эффективного интервала кристаллизации и создания условий для беспрепятственного образования циркониевой фазы должно быть близко к верхнему пределу состава сплава, определяемого ГОСТ 2856–79, но не ниже 2,4 мас. %.
2. Оптимальным содержанием свободного циркония (циркония, не связанного примесями и образующего циркониевую фазу, служащую зародышами для роста первичных кристаллов твердого раствора на основе магния) для литья сплава МЛ10 в формы из ХТС, исходя из теоретически рассчитанной диаграммы состояния Mg–Nd–Zn–Zr, следует считать интервал 0,6-0,7 мас. %, но не ниже 0,6%. Увеличение содержания свободного циркония выше 0,8 мас. %. нецелесообразно при достигаемых на производстве температурах плавки. Повышение содержания циркония в сплаве МЛ19 выше 0,8-0,9% требует увеличения температуры плавки выше 800 °С, что нежелательно с технологической точки зрения при плавке сплава в стальном тигле, поэтому увеличение содержания циркония в сплаве выше 0,8-0,9% в промышленных условиях нецелесообразно.
3. Пониженное содержание циркония в отливках из сплава МЛ10 и МЛ19 часто является следствием наличия примесей. Наличие примесей в расплаве, даже в установленных ГОСТ 2856–79 пределах резко интенсифицирует процесс ликвации богатой цирконием фазы.
4. Наибольшее влияние на ликвацию циркония оказывает наличие примесей железа и кремния. Поэтому, для уменьшения эффекта ликвации Zr в процессе плавки наиболее целесообразной является защита расплава от насыщения нежелательными примесями, особенно Fe и Si. При этом ликвация циркония в сплаве МЛ10, содержащем

примеси в пределах, установленных ГОСТом, будет происходить при любой температуре плавки, перегрев металла с целью предотвращения ликвации при плавке в стальных тиглях, только усиливает ее.

5. Применение быстроохлажденной в процессе затвердевания лигатуры Mg-Zr, полученной при повышенной скорости охлаждения, не влияет на структуру сплава МЛ10 в литом состоянии по сравнению с обычной лигатурой Л4, что объясняется примерно одинаковым количеством  $\alpha$ -Zr выпадающим при разных скоростях охлаждения в процессе кристаллизации лигатуры магний-цирконий. Однако, добавка быстроохлажденной лигатуры Mg-Zr приводит к дополнительному измельчению структуры сплава МЛ10 после термической обработки по сравнению с используемой обычно лигатурой Л4.
6. Вероятно, в процессе образования литой структуры участвуют в качестве зародышей зерен твердого раствора на основе магния преимущественно мелкодисперсные частицы циркония, выпадающие из жидкости ниже температуры начала перехода  $\beta$ -Zr в  $\alpha$ -Zr, остальной цирконий, присутствующий в лигатуре в виде крупных частиц, в качестве зародышей участвует слабо, образуя скопления цирконийсодержащих включений, часто по границам зерен сплава.
7. Меньший средний размер зерен сплава МЛ10 в процессе термообработки при применении быстроохлажденной лигатуры Mg-Zr по сравнению с промышленной лигатурой Л-4, скорее всего, объясняется тормозящим действием мелких частиц циркония, концентрирующихся по границам зерен сплава, количество которых в быстрозакристаллизованной лигатуре больше, чем в промышленной лигатуре Л-4.
8. Неравновесный солидус сплава МЛ19 примерно на 120 – 150 °С (при минимальном и максимальном содержании легирующих компонентов соответственно) ниже, чем в равновесных условиях. Это необходимо учитывать при термообработке сплава во избежание оплавления

неравновесной эвтектики. Было установлено, что выдержка сплава при температуре 400 °С в течение 2 часов полностью исключает опасность оплавления. Наилучшие механические свойства сплава МЛ19 при комнатной температуре были достигнуты при использовании термической обработки заключающейся в двухступенчатом нагреве (400 °С - 2ч + 500 °С - 8ч) и закалкой в воде с последующим старением при температуре 200 °С в течение 16 ч. При этом достигалась прочность  $306 \pm 8$  МПа при относительном удлинении  $8,7 \pm 1,6\%$  и пределе текучести  $161 \pm 1$  МПа. Однако использование этого режима может привести к образованию в структуре сплава после термообработки остаточных интерметаллических фаз;

9. Использование для сплава МЛ19 повышенной температуры старения 250 °С приводит к снижению прочности сплава до  $272 \pm 1$  МПа при увеличении относительного удлинения сплава до  $13 \pm 1\%$  за счет т.н. эффекта перестаривания сплава. Управление температурой старения сплавов системы Mg-PЗМ-Zn-Zr можно в значительной мере влиять на их механические свойства при комнатной температуре.
10. Для обеспечения высокой коррозионной стойкости изделий из магниевых сплавов содержащих РЗМ и Zr, необходимо обеспечивать полное растворение эвтектической фазы. Не полностью растворившиеся интерметаллические частицы значительно ускоряют электрохимическую коррозию магниевого сплава, выступая в роли катода по отношению к магниевому твердому раствору.

## **Глава 3 Исследование особенностей формирования герметичности в магниевых литейных сплавах**

### **3.1 Особенности формирования пористости в магниевых сплавах**

Одной из областей применения литейных магниевых сплавов является изготовление различных корпусов агрегатов, работающих, в том числе, под давлением жидкостей или газов [9]. Для их изготовления предназначены сплавы, имеющие, помимо хороших прочностных характеристик, высокую герметичность в литом и термообработанном состоянии. Для получения герметичных отливок в мировой практике используются сплавы систем Mg-P3M-Zn-Zr. Например, для герметичных тонкостенных отливок широко используются сплавы EZ33A и ZE41A (Таблица 13). Также для этих целей может быть использован сплав ZE63A и относительно новый магниевый сплав, разработанный фирмой Magnesium Elektron Ltd. под коммерческим названием Elektron 21. Все эти сплавы обладают хорошими литейными и прочностными свойствами [221, 222]. В практике отечественного литейного производства для получения корпусных отливок, работающих, в том числе, под давлением жидкостей или газов чаще всего используют магниевый сплав МЛ10. Получаемые из него отливки не всегда выдерживают эксплуатацию при повышенном давлении гидравлических жидкостей.

Причиной возникновения негерметичности в отливках из магниевых сплавов чаще всего является просачивание жидкостей через стенки по микроскопическим сквозным каналам (пористости) [223]. Образование пористости, нарушающей герметичность стенок литых деталей связано с усадочными процессами и процессами питания двухфазной области затвердевающего металла [224-226]. При этом, обычно сплавы, имеющие широкий температурный интервал кристаллизации, демонстрируют большую пористость по сравнению со сплавами с узким интервалом кристаллизации [227, 228].

Таблица 13 – Состав промышленных магниевых сплавов, применяемых для получения герметичных корпусных отливок

| Сплав       |                 | Содержание элемента, % мас. |         |                         |             |
|-------------|-----------------|-----------------------------|---------|-------------------------|-------------|
|             |                 | Mg                          | Zn      | PЗМ                     | Zr          |
| МЛ10        | эксп.           | Осн.                        | 0,52    | 2,18 Nd                 | 0,63        |
|             | по ГОСТ 2856-79 |                             | 0,1-0,7 | 2,2-2,8                 | 0,4-1,0     |
| Elektron 21 | эксп.           |                             | 0,47    | 2,83 Nd + 1,13 Gd       | 0,55        |
|             | по UNS M12310   |                             | 0,2-0,5 | 2,6-3,1 Nd + 1,0-1,7 Gd | нас. раств. |
| ZE41A       | эксп.           |                             | 4,06    | 0,76 Ce + 0,43 La       | 0,89        |
|             | по ASTM B80-15  |                             | 3,5-5,0 | 0,8-1,7 сумма PЗМ       | 0,4-1,0     |
| ZE63A       | эксп.           |                             | 4,73    | 1,96 Nd                 | 0,72        |
|             | по ISO B275     |                             | 5,5-6,0 | 2,1-3,0 сумма PЗМ       | 0,4-1,0     |
| EZ33A       | эксп.           |                             | 2,63    | 2,78 Nd                 | 0,64        |
|             | по ASTM B80-15  |                             | 2,0-3,1 | 2,5-4,0 сумма PЗМ       | 0,5-1,0     |

Современные промышленные литейные магниевые сплавы, используемые для получения герметичных отливок, обычно обладают весьма широким интервалом кристаллизации (более 100 °С), а отливки из них часто получают в песчаных формах, которые не обеспечивают высокую скорость охлаждения при затвердевании. Такие магниевые отливки часто поражаются рассеянной усадочной пористостью, которую обычно исправляют путем пропитки различными составами, заполняющими поры и, за счёт этого, восстанавливающими герметичность [229]. Однако, наиболее предпочтительно использовать сплавы, которые сохраняют герметичность литых деталей без использования операции пропитки, поэтому выявление таких сплавов среди используемых в настоящее время или создание новых является актуальной задачей. В этой работе сравнивались промышленные магниевые сплавы системы Mg-PЗМ-Zn-Zr, используемые для получения герметичных отливок с целью выявления сплавов, обладающих лучшей



герметичностью и определения основных причин появления негерметичности в отливках.

### **3.2 Сравнение процессов формирования литой структуры в наиболее распространенных магниевых сплавах для герметичных отливок**

Исследования проводили по методикам, описанным в [230]. Сплавы готовили из магния промышленной чистоты Мг90 ГОСТ 804-93, цинка промышленной чистоты Ц0 ГОСТ 3640-94, сплава МЦр1НЗ ГОСТ 2581-78, лигатуры Mg-15 % мас. Zr (Л4) ТУ 1714-002-00545484-99, лигатур собственного производства: Mg-20 % мас. Nd, Mg-34 % мас. La, Mg - 25 % мас. Се – 13 % мас. La. Сплавы выплавлялись в стальном плавильном тигле вместимостью 2 кг жидкого магния в индукционной печи с применением покровного карналлитового флюса.

Для определения химического состава полученных сплавов использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Tescan Vega SBH3 с приставкой энергодисперсионного микроанализа Oxford. Состав полученных сплавов и состав в соответствии со стандартами представлен в таблице 13. Микроструктуру образцов изучали, используя оптический микроскоп (ОМ) Carl Zeiss Axio Observer.D1m.

Для определения пористости сплавов отливали образцы, имеющие форму пластин толщиной 5, 10, 15, 20 мм (рис. 41), для чего изготавливали форму из холоднотвердеющей смеси (ХТС) с использованием кварцевого песка в качестве наполнителя, и синтетической смолы в качестве связующего (фуран-процесс).

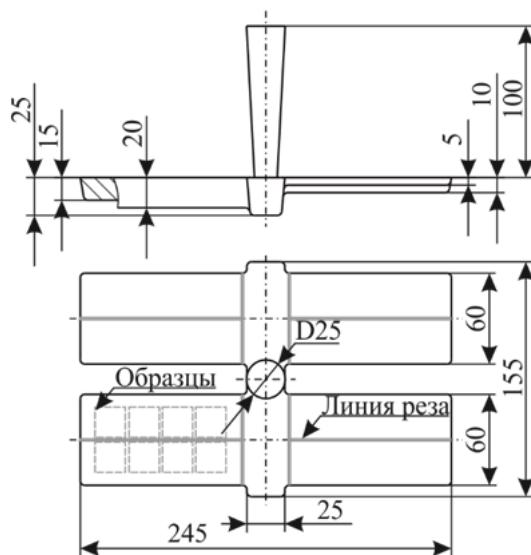


Рис.41 – Схема отливки образцов. Пунктирными линиями показано расположение вырезаемых образцов.

Полученные пластины толщиной 20 мм использовали для вырезки образцов имеющих размер около 20x20x15 мм для определения плотности и пористости. Образцы шлифовались со всех сторон. Из пластин с меньшей толщиной образцы не получились, поскольку не содержали достаточного количества пор для значимых измерений. Они в дальнейшем не использовались из-за сложности измерения их пористости.

Плотность определяли путём гидростатического взвешивания. Взвешивание проводили на аналитических весах AND HR-202i с точностью  $2 \cdot 10^{-4}$  г. При этом образцы сплавов массой около 40 г взвешивали на аналитических весах на воздухе ( $m_1$ , г) и в дистиллированной воде ( $m_2$ , г). Объем образцов ( $V$ , см<sup>3</sup>) определяли по формуле:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho_{\text{воды}}}. \quad (1)$$

Плотность образцов ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>) определяли по формуле:

$$\rho = \frac{m_1}{V}. \quad (2)$$

Пористость образцов измеряли весовым методом. Этот метод наилучшим образом подходит к решению задачи определения открытой

пористости в отливках, поскольку игнорирует замкнутые поры, образующиеся внутри исследуемых образцов и не влияющие на герметичность отливки. Образцы высушивали и проводили их предварительное взвешивание на аналитических весах с точностью  $2 \cdot 10^{-4}$  г. После образцы пропитывали полиэтилсилоксановой жидкостью (ПЭС-5). Так как кинематическая вязкость ПЭС-5 при температуре 20 °С составляет 9 мм<sup>2</sup>/с и быстро уменьшается с увеличением температуры, наполнение пор осуществляли в течение одного часа при температуре 110 °С. Перед погружением образцы просушивали при температуре 130 °С. После наполнения пор образцы вытирали фильтровальной бумагой и безворсистыми одноразовыми салфетками, а затем повторно взвешивали. Плотность жидкости ПЭС-5 при 20 °С составляет 0,958 г/см<sup>3</sup>. Открытую пористость ( $B_v$ ) вычисляли по формуле:

$$B_v = \frac{m_1 - m_2}{0,958 \cdot V} \cdot 100\% \quad (3)$$

где  $m_1$ ,  $m_2$  – масса образца исходная и после наполнения пор ПЭС-5 соответственно, г;  $V$  – объем образца, см<sup>3</sup>.

Для определения объема и формы усадочных раковин, образующихся в исследуемых сплавах, отливали цилиндрические слитки диаметром 35 мм и высотой 140 мм. Заливку производили в стальную изложницу, подогретую до 120±5 °С. Температура всех сплавов в момент заливки составляла 700±10 °С. Температура формы контролировалась с помощью хромель алюмелевой (ХА) термопары, установленной в отверстие в стенке изложницы, а заливаемого металла - с помощью погружной ХА термопары.

Размер усадочной раковины определялся путем заполнения образующейся раковины мелкодисперсным кварцевым песком. После этого, песок, заполнивший усадочную раковину, взвешивался на аналитических весах и вычислялся его объём. Насыпная плотность песка составила 1,48±0,02 г/см<sup>3</sup>. Измерения повторялись по три раза, результаты усреднялись.

Зависимости доли твердой фазы от температуры при равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов были рассчитаны с помощью

программы Thermo-Calc [36] с использованием термодинамической базы данных сплавов на основе магния TCMG4 [231].

Моделирование заливки и затвердевания пластин проводили в программе ProCast 2018.0. Были использованы теплофизические свойства сплавов, рассчитанные с помощью термодинамической базы, встроенной в программу ProCast, и теплофизические свойства ХТС из работы [232]. Значения коэффициента теплопередачи между отливкой и формой выше температуры ликвидуса задавали равными  $1100 \text{ Вт/м}^2\text{К}$  и ниже температуры солидуса  $600 \text{ Вт/м}^2\text{К}$  [233].

Для определения температуры ликвидус и солидус, фазовых переходов при кристаллизации и скрытой теплоты кристаллизации исследуемых сплавов использовали дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). ДСК проводили с помощью калориметра Labsys Setaram, с установленной платинородий-платиновой термопарой (ПП10). В качестве эталона использовался пустой тигель, образец помещался в тигель из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Нагрев и охлаждение проводились со скоростью  $5 \text{ К/мин}$ , в атмосфере аргона марки 5.5 (ТУ 20.11.11-006-45905715-2017).

### **3.3 Особенности кристаллизации и затвердевания сплавов**

Магниевые литейные сплавы в принципе не склонны к образованию газовой пористости из-за большой растворимости водорода в жидком и твердом состоянии. Кроме того, присутствие химически активного циркония, связывающего водород в нерастворимые гидриды, делает образование газовой пористости в литой структуре исследуемых сплавов маловероятным. Поэтому склонность магниевых сплавов, содержащих цирконий, к появлению микропористости в структуре отливок из них, определяется характером формирующейся двухфазной области в затвердевающей отливке. Известно, что образование микропористости усадочной природы связано с

ограничением питания междендритного пространства в двухфазной (твердожидкой) области отливки [224, 228, 234].

На рисунке 42 представлены расчетные зависимости доли твердой фазы от температуры в интервале кристаллизации при равновесной и неравновесной кристаллизации исследуемых сплавов.

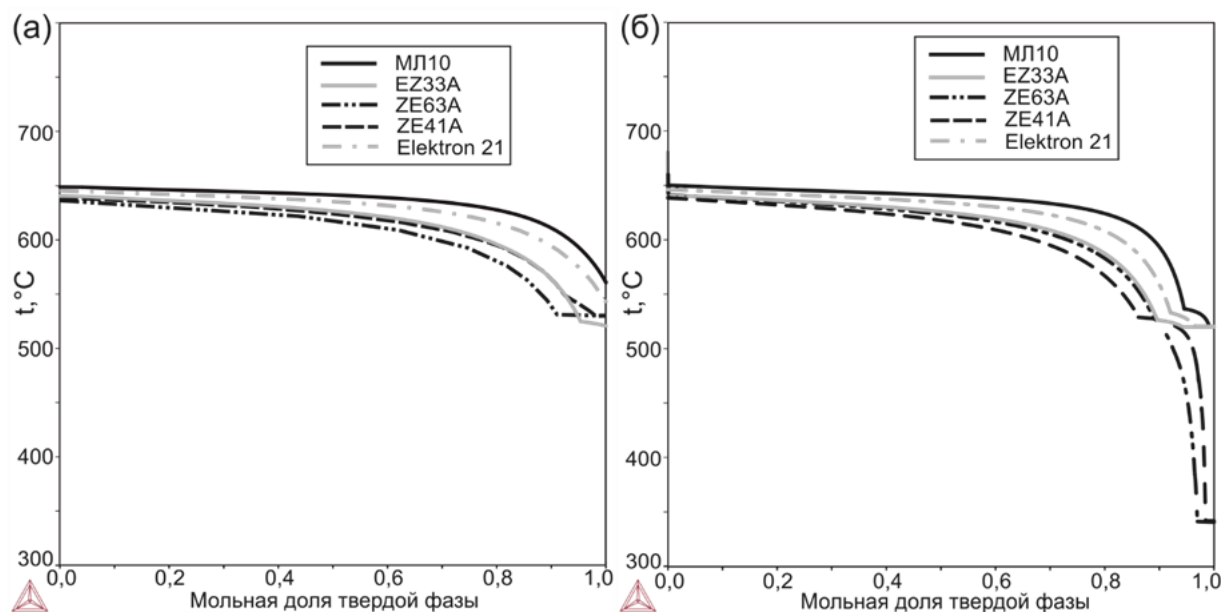


Рис. 42 - Зависимость доли твердой фазы от температуры в интервале кристаллизации при равновесной кристаллизации (а) и полностью неравновесной кристаллизации по модели Шейла-Гулливера (б)

Можно видеть, что при полностью равновесных условиях исследуемые сплавы обладают близкими температурными интервалами кристаллизации  $\sim 120$  °С. При этом нарастание твердой фазы в интервале кристаллизации у них тоже протекает похожим образом. Максимальная доля твердой фазы образуется в первой трети интервала кристаллизации. Таким образом темп кристаллизации (скорость нарастания твердой фазы по температуре внутри интервала кристаллизации [235]) в начальный период кристаллизации сплава будет максимальным, быстро уменьшаясь после выделения 70-80% твердой фазы. В сплавах, где кристаллизация заканчивается выделением эвтектики (EZ33A, ZE41A, ZE63A при равновесной кристаллизации и все исследуемые

сплавы при неравновесной кристаллизации) темп кристаллизации вблизи солидуса опять возрастает при переходе к эвтектической кристаллизации.

При полностью неравновесной кристаллизации сплава, рассчитанной по модели Шейла-Гулливера сплавы ZE41A и ZE63A, содержащие большое количество цинка, демонстрируют значительное увеличение интервала кристаллизации в сравнении с равновесной кристаллизацией. Для остальных сплавов температурный интервал кристаллизации изменяется незначительно. Можно заметить, что в неравновесных условиях образование твердой фазы проходит в более широком интервале температур по сравнению с равновесной кристаллизацией, при этом изгиб кривой для всех сплавов на графике рис. 42, б более крутой при переходе от кристаллизации твердого раствора на основе магния к кристаллизации эвтектик, чем в равновесных условиях (рис.42, а).

Интенсивное нарастание количества твердой фазы вблизи ликвидуса, характерное для всех исследованных сплавов приводит к активному выделению тепла кристаллизации в начальный момент, что тормозит продвижение изотермы ликвидус от поверхности металл-форма вглубь расплава, в результате, изотерма ликвидуса незначительно опережает изотерму солидуса и двухфазная область в отливке не сильно расширяется [235]. Из-за узости двухфазной области усадка в таких сплавах должна реализовываться в виде концентрированной усадочной раковины, а доля усадочной пористости в них должна быть минимальна.

Исходя из рис. 42, б сплавами, в которых усадка вероятнее всего будет проявляться в виде усадочной раковины, являются МЛ10, Elektron 21 и EZ33A. Сплавы ZE41A и ZE63A демонстрируют значительное понижение солидуса, что должно привести к расширению двухфазной области и увеличению вероятности возникновения усадочной пористости. В то же время равновесная структура сплава МЛ10 не должна содержать эвтектику вообще, поскольку содержание неодима в сплаве находится на пределе его растворимости в твердом магнии [175]. Такое содержание основного легирующего компонента

в магниевом сплаве наименее благоприятно с точки зрения образования усадочной пористости, поскольку сочетает наименьшую долю эвтектики в структуре с относительно широким для системы Mg-Nd интервалом кристаллизации и затруднённой междендритной проницаемостью при фильтрации жидкого металла в двухфазной области затвердевающей отливки [236, 237]. Это может создать условия для развития протяженной междендритной пористости.

Можно предположить, что количество легирующих компонентов влияет на ход кристаллизации сплава и форму усадки не только из-за изменения интервала кристаллизации, но и за счет различия в величине скрытой теплоты кристаллизации. На рисунке 43 представлены кривые, полученные с помощью метода ДСК для всех исследованных сплавов. С помощью них определяли температуры ликвидуса и солидуса, теплоту кристаллизации и основные фазовые переходы.

Кристаллизация всех исследованных сплавов сопровождается двумя явно видимыми на кривых ДСК пиками. Высокотемпературные пики соответствуют кристаллизации твердого раствора на основе магния (Mg). Второй, гораздо менее интенсивный пик вблизи солидуса соответствует эвтектической кристаллизации. У сплавов МЛ10, Elektron 21, ZE41A он выражен слабо, сплавы ZE63A и EZ33A имеют более интенсивные пики эвтектической кристаллизации.

На рисунке 44 представлены величины теплоты кристаллизации ( $L$ ), доли теплоты кристаллизации, реализуемой в ходе эвтектической реакции ( $n$ ) и интервала кристаллизации для исследуемых сплавов ( $\Delta T$ ), определённые с помощью ДСК.

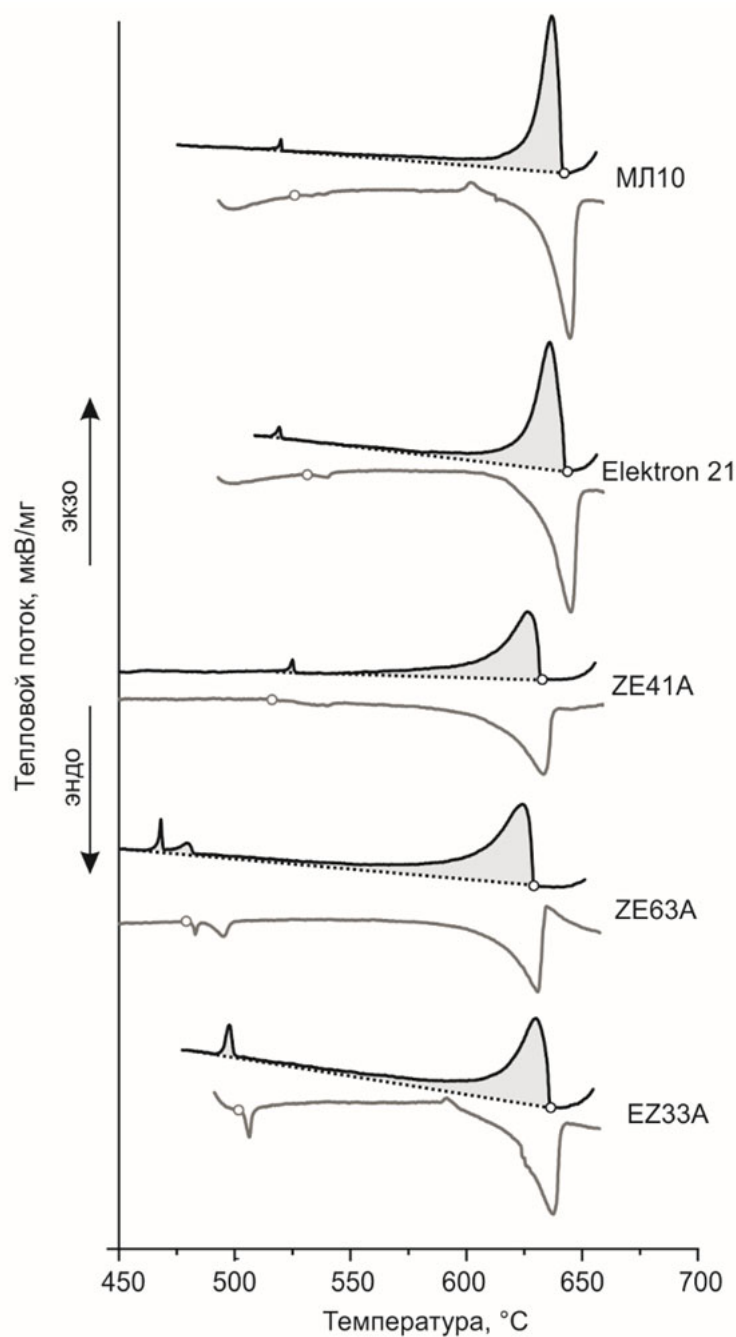


Рис. 43 - Кривые ДСК для исследованных сплавов. Серой линией обозначена кривая нагрева, черной – охлаждения. Точками показаны температура ликвидус на кривой охлаждения и температура солидус на кривой нагрева. Закрашенная область под кривой охлаждения пропорциональна теплоте кристаллизации.



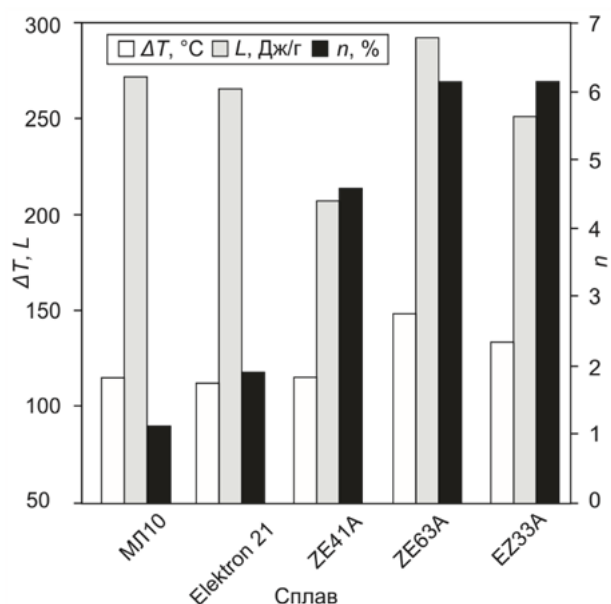


Рис. 44 – Удельная теплота кристаллизации ( $L$ ), доля удельной теплоты кристаллизации, реализованная в результате эвтектической реакции ( $n$ ) и температурный интервал кристаллизации ( $\Delta T$ ) исследуемых сплавов, определенные с помощью ДСК.

Можно видеть, что максимальная величина удельной теплоты кристаллизации наблюдается у сплава ZE63A, он же обладает и наибольшим измеренным температурным интервалом кристаллизации из изученных сплавов. Сплавы ML10 и Elektron 21 занимают второе и третье место по величине удельной теплоты кристаллизации с очень сходными результатами. При этом эти сплавы обладают наименьшим температурным интервалом кристаллизации из рассмотренных. Остальные сплавы имеют меньшую величину удельной теплоты кристаллизации, но несколько больший интервал кристаллизации, чем у сплавов ML10 и Elektron 21. Исходя из этого, можно предположить у них наиболее концентрированную усадочную раковину в этих сплавах и меньшую долю пористости, чем у других исследованных сплавов. Результаты компьютерного моделирования усадочной пористости в образцах толщиной 20 мм из исследуемых сплавов, представленные на рисунке 45 также показывают, что наименьшую пористость должны иметь сплавы ML10

и Elektron 21. Сплавы ZE63 A, ZE41 A и EZ33 A должны иметь пористость почти в два раза большую, чем у них.

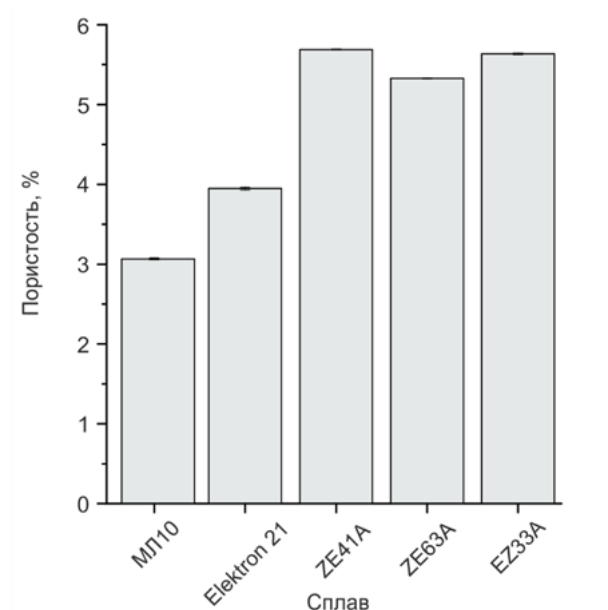


Рис. 45 – Результаты компьютерного моделирования в ProCast усадочной пористости в плоских образцах толщиной 20 мм.

При затвердевании цилиндрических образцов из исследуемых сплавов наиболее глубокая усадочная раковина наблюдалась в сплавах МЛ10 (рис. 46, *а*) и Elektron 21 (рис. 46, *б*). При затвердевании остальных исследованных сплавов концентрированная усадочная раковина не образовалась (рис. 46, *в-д*).

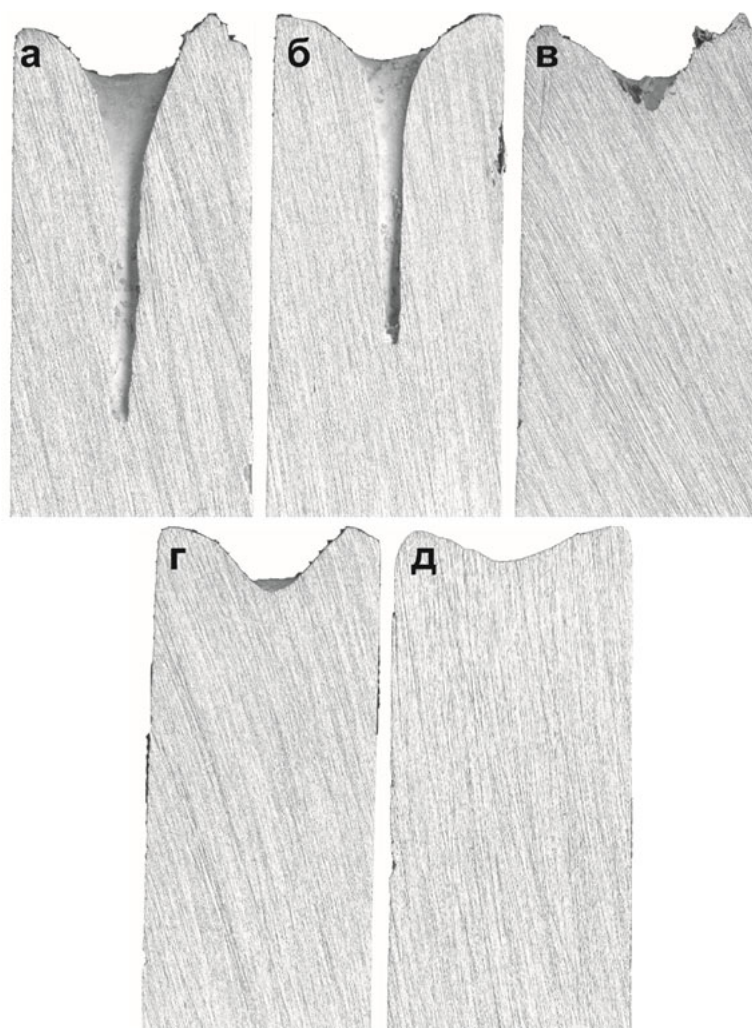


Рис.46 – Усадочная раковина в исследуемых сплавах МЛ10 (а), Elektron 21 (б), ZE41A (в), ZE63A (г), EZ33A (д) отлитых в металлическую форму.

Примерно такая же картина наблюдалась и при заливке плоских образцов, схема которых представлена на рис. 41. Как видно из рис. 46 заметная усадочная раковина наблюдалась на образцах МЛ10 и Elektron 21 и в меньшей степени EZ33A.

Объем усадочной раковины в слитках исследуемых сплавов представлен на рисунке 47. Сплавы ZE41A и ZE63A образуют практически одинаковые раковины. Наименьший измеренный объем усадочной раковины был выявлен у сплава EZ33A.

Таким образом, сплавы, имеющие наиболее глубокую усадочную раковину, имеют большую величину удельной теплоты кристаллизации, лишь немного уступающую сплаву ZE63A при минимальном интервале

кристаллизации. Вероятно, совмещение узкого интервала кристаллизации и значительного тепловыделения при кристаллизации сплава приводит к формированию глубокой усадочной раковины. Сплав Elektron 21, имеющий со сплавом МЛ10 очень похожий характер кристаллизации (рис. 42) формирует раковину чуть меньшей глубины, чем сплав МЛ10, хотя и похожей формы (рис. 46, б). Вероятно, это связано с несколько меньшим количеством теплоты кристаллизации, выделившейся при затвердевании слитка из этого сплава по сравнению со сплавом МЛ10. У остальных сплавов форма усадочной раковины сильно отличается от первых двух. Они формируют неглубокие раковины, не имеющие концентрированной воронки в центральной части. Основным отличием состава сплавов ZE41A, ZE63A, EZ33A от МЛ10 и Elektron 21 является количество содержащегося в них цинка (таблица 13).

Значительное количество цинка в сплавах приводит к расширению температурного интервала кристаллизации и снижению удельной теплоты кристаллизации сплавов, кроме сплава ZE63A, который за счет большого количества легирующих компонентов имеет максимальный интервал кристаллизации при максимальной теплоте кристаллизации. Это приводит к формированию неглубокой усадочной раковины. Размер усадочной раковины, измеренной в образцах показан на рисунке 47.

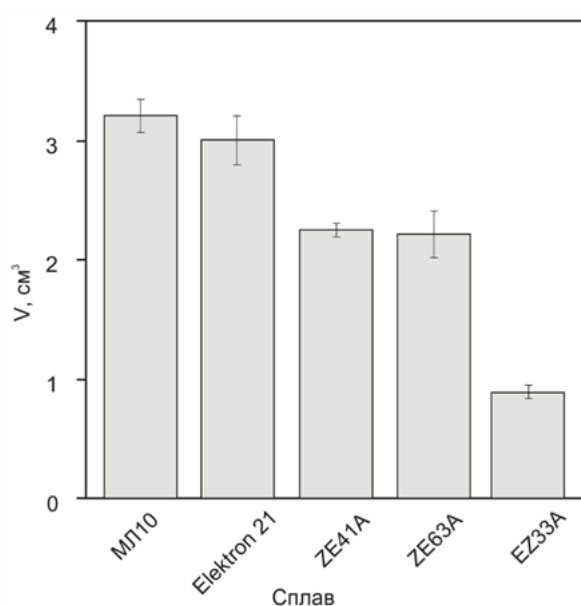


Рис. 47 – Измеренный объём усадочной раковины в исследованных сплавах.

Такая же тенденция наблюдается и в плоских образцах рис. 48. Здесь концентрированная усадка наблюдалась в образцах из сплава МЛ10, Elektron 21. Однако, значительная усадочная раковина наблюдается и в образце из сплава EZ33A. Так не должно быть, учитывая, что в предыдущем измерении (рис. 47) у образца из сплава EZ33A минимальный размер усадочной раковины.

На рисунке 49 представлены результаты измерения пористости сравниваемых сплавов на образцах, полученных из пластин толщиной 20 мм при одинаковых условиях затвердевания, отлитых в песчаную форму из ХТС. Определение пористости проводилось гравиметрическим методом.



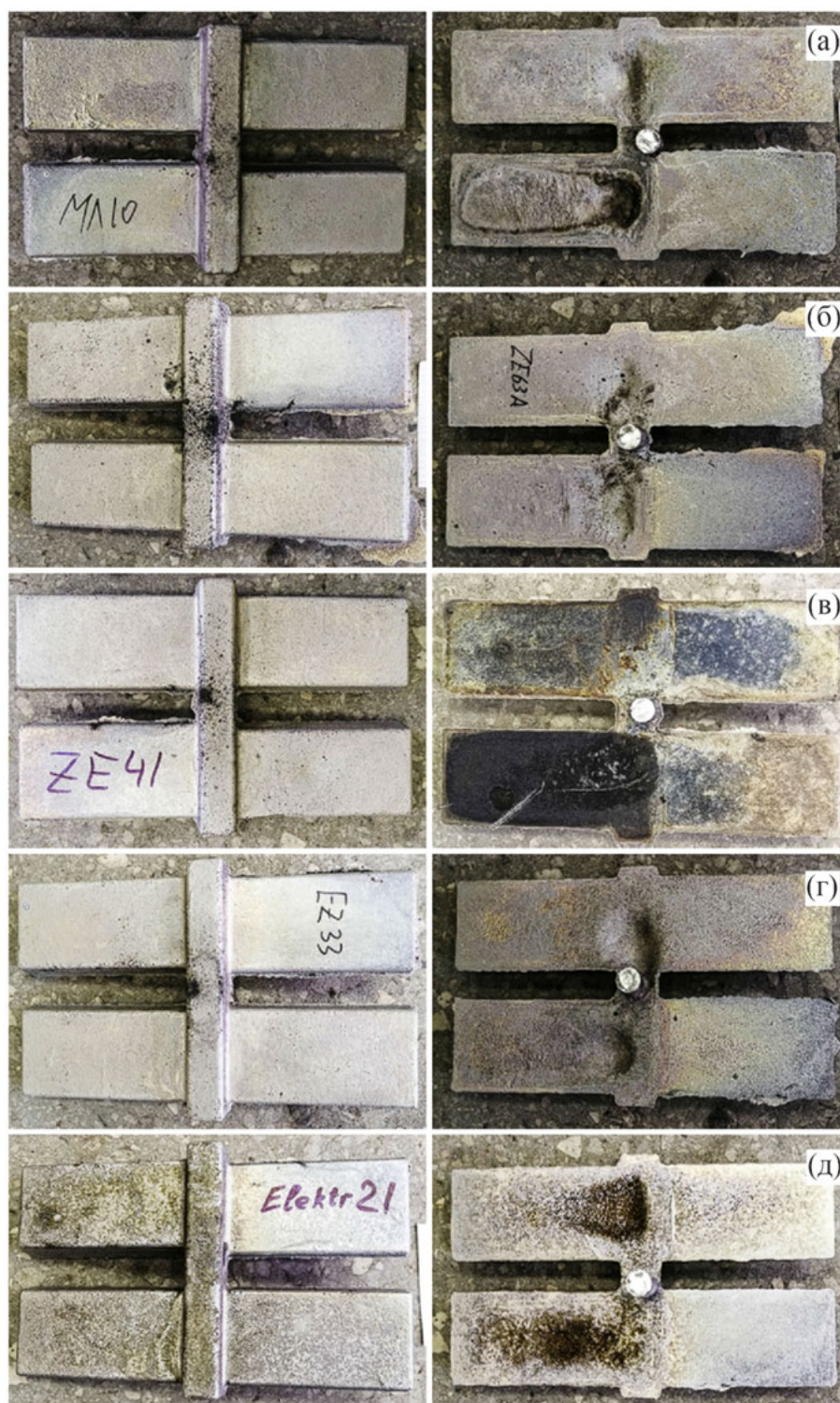


Рис. 48 – Образцы на пористость из сплавов МЛ10 (а), ZE63A (б), ZE41 (в), EZ33 (г) и Elektron 21 (д).

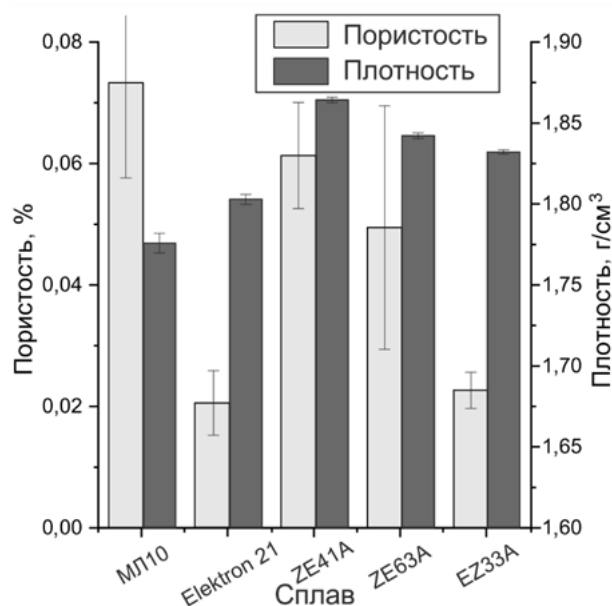


Рис. 49 – Пористость и плотность исследованных сплавов, определенные гравиметрическим методом и методом гидростатического взвешивания соответственно.

### 3.4 Особенности формирования герметичности в отливках из магниевых сплавов

Можно видеть, что выводы о влиянии темпа кристаллизации и величины интервала кристаллизации на пористость в сплавах справедливы лишь частично. Сплавы EZ33A и Elektron 21 продемонстрировали минимальную пористость, причем плотность сплава Elektron 21 гораздо ниже, чем у EZ33A и уступает только сплаву МЛ10. Сплавы ZE41A и ZE63A имеют вдвое большую пористость при значительной плотности. Однако, наибольшее приращение массы испытанных образцов сплавов за счет поглощения ими полиэтилсилоксановой жидкости можно наблюдать в сплаве МЛ10, который демонстрирует довольно узкий интервал кристаллизации, максимальный размер усадочной раковины (рис. 47) и, по результатам компьютерного моделирования, должен обладать наименьшей пористостью. Это неожиданный результат, поскольку большой размер усадочной раковины в сплаве указывает на малое количество образующейся усадочной пористости,

так как почти все уменьшение объема при охлаждении жидкого металла и переходе его в твердое состояние реализуется в виде усадочной раковины. Однако, сплав МЛ10, продемонстрировавший самую большую усадочную раковину, в то же время поглощает наибольшее количество полиэтилсилоксановой жидкости (рис. 49) среди всех исследованных сплавов. Между тем сплав EZ33A, имеющий довольно узкий интервал кристаллизации как при равновесной, так и при неравновесной кристаллизации (рис. 42) имеет самую маленькую глубину усадочной раковины из исследованных сплавов и, соответственно, должен иметь наиболее развитую пористость, но количество поглощённой полиэтилсилоксановой жидкости для него одно из наименьших. Сплав Elektron 21, характер кристаллизации которого и форма усадочной раковины схожи со сплавом МЛ10 также демонстрирует значительно более низкую пористость, чем сплав МЛ10, хотя ожидалось, что пористость этих сплавов будет схожа.

Здесь, однако необходимо понимать, что метод определения объема усадочной раковины, примененный в данном исследовании, не может быть полностью объективным для оценки вероятного общего объема пористости в сплавах, поскольку, во-первых не учитывает усадку, компенсируемую за счет понижения уровня металла в форме, а во-вторых, показывает лишь объем открытой пористости, не учитывая поры, не соединяющиеся с поверхностью испытываемых образцов.

На рисунке 50 представлена схема формирования усадочной раковины в отливке. Дело в том, что чем больше угол раскрытия усадочной раковины ( $\alpha$ ) в отливке, тем большая часть усадки может компенсироваться за счет снижения уровня металла в форме. Общая усадочная раковина представляет собой сумму объема, образовавшегося за счет уменьшения уровня металла от исходного, до уровня металла после затвердевания и объема самой раковины. Сплавы МЛ10 и Elektron 21 реализуют усадку так, как схематично показано на рис 50, а, т.е. уменьшение уровня металла в процессе затвердевания у них практически не происходит, а вся усадка формируется в виде раковины.



Остальные сплавы реализуют усадку по схеме, представленной на рис. 50, б. Для них практически определить снижение уровня металла в форме затруднительно, поэтому результаты определения усадки путем измерения усадочной раковины, представленные на рис. 49 могут быть не точны. Этим объясняется наличие концентрированной раковины в реальной отливке из сплава EZ33A (рис. 48, г), хотя в цилиндрическом образце она не была значительной (рис. 47).

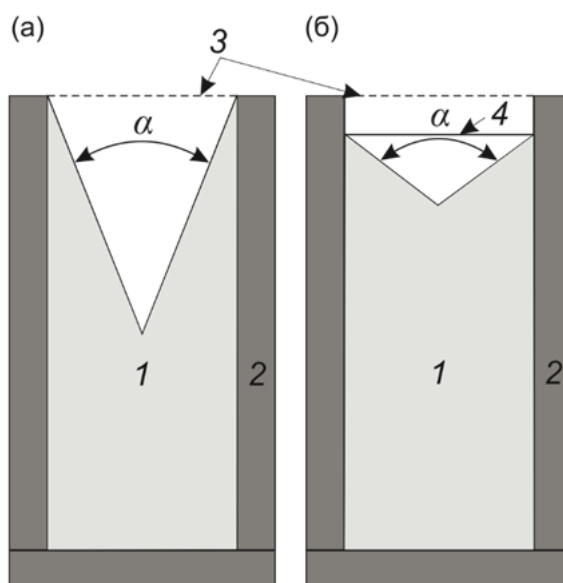


Рис. 50 – Схема образования усадочной раковины в исследуемых сплавах с малым (а) и большим (б) углом ( $\alpha$ ) раскрытия раковины, где 1 – металл, 2 – форма, 3 – исходный уровень металла в форме перед началом затвердевания, 4 – уровень металла в форме после затвердевания [230].

Чем же принципиально отличается сплав МЛ10 от остальных рассмотренных сплавов, что приводит к образованию большого количества открытой усадочной пористости? Если обратить внимание на его состав (таблица 13), то можно заметить, что сплав МЛ10 является наименее легированным из всех рассмотренных сплавов. В общей сложности в нем содержится 2,7 % мас. легирующих компонентов без учета циркония, которого во всех сплавах примерно одинаковое количество, что в 2 и более раза меньше, чем в остальных сплавах. Это, естественно сказывается на его плотности,

минимальной из всех рассмотренных сплавов (рис. 43), при этом максимальная плотность, ожидаемо у наиболее легированного сплава ZE63A. В результате количество эвтектической фазы в структуре остальных исследуемых сплавов должно быть гораздо большим, чем в сплаве МЛ10. На рисунке 51 показано расчетное количество эвтектических фаз, образующихся в исследуемых сплавах. Эти результаты хорошо коррелируют с определенной ранее (рис.44) долей удельной теплоты кристаллизации, реализованной в результате эвтектической реакции ( $n$ ) в исследованных сплавах (рис. 44), что свидетельствует об адекватности результатов расчетов.

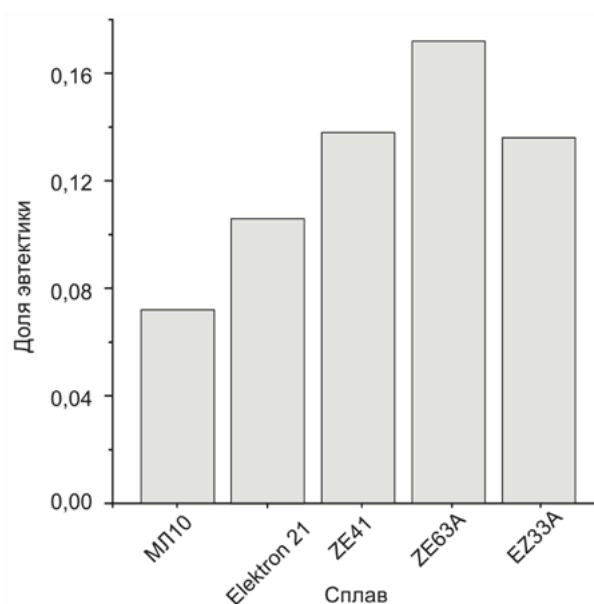


Рис. 51 – Доля эвтектики в исследуемых сплавах, рассчитанная с использованием программы Thermo-Calc для полностью неравновесной кристаллизации по модели Шейла-Гулливера.

Видно, что количество эвтектики в сплаве МЛ10 минимально. Это приводит к тому, что в момент затвердевания эвтектики вокруг зерен твердого раствора на основе магния образуется весьма тонкая прослойка эвтектической жидкости, которая будет затвердевать с уменьшением объема, что реализуется в виде протяженных пустот, имеющих очень небольшой объем, но большую протяженность. Эти каналы, образуясь в стенках отливок, могут привести к

негерметичности литого металла, поскольку они могут проходить через всю их толщину.

На рисунке 52 показаны микроструктуры сплавов, полученные в образцах, затвердевших в одинаковых условиях.

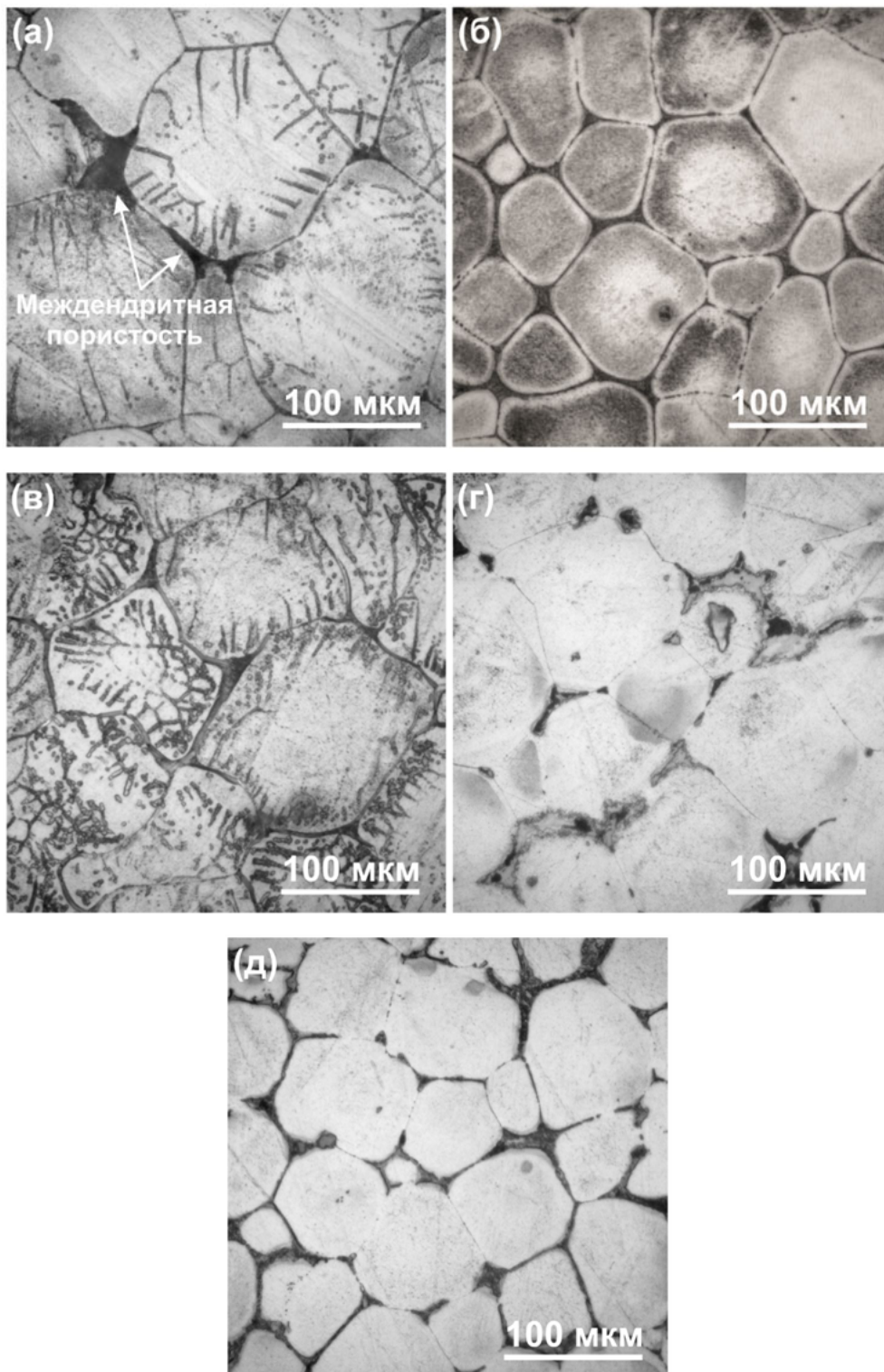


Рис. 52 – Микроструктура сплавов МЛ10 (а), EZ33А (б), Elektron 21 (в), ZE41 (г), ZE63А (д) полученных литьём в песчаную форму, затвердевшие в одинаковых условиях (ОМ, травлено).

В случае большего количества эвтектики выделения интерметаллической фазы более крупные, что приводит к образованию «пробок» из эвтектической фазы между зёрнами твёрдого магниевого раствора в литом металле, восстанавливающих герметичность литого металла.

Несмотря на то, что по результатам компьютерного моделирования сплав МЛ10 должен иметь меньшие абсолютные показатели пористости (рис. 45) и форма и размер усадочной раковины в нем говорит о меньшей доле усадки реализующейся в виде пористости по сравнению с другими исследованными сплавами, в его структуре наблюдаются очень тонкие, но протяжённые пустоты, расположенные по границам зёрен (рис. 52, а), в то время как у других сплавов, например у сплава EZ33А (рис. 52, б) такого практически не наблюдается, а возникающая пористость имеет компактное строение. Это связано с вдвое большим количеством эвтектики в его структуре. Поэтому несмотря на меньшую расчетную пористость, реальная герметичность сплава МЛ10 уступает сплавам, имеющим большее количество эвтектики в структуре [230]. К сожалению, обеспечивающий высокую плотность в отливке сплав EZ33А на сегодняшний день не обладает приемлемыми механическими свойствами, а сплав Elektron 21 является патентованной разработкой фирмы Magnesium Elektron LTD (сейчас Luxfer MEL Technologies), что не позволяет рекомендовать их для замены сплава МЛ10 в корпусном литье с целью повышения его герметичности. Однако, опираясь на выявленные закономерности формирования герметичности в магниевых отливках был предложен экспериментальный магниевый сплав на базе системы Mg-Nd-La(Ce, Pr)-Zn-Zr.

### **3.5 Разработка экспериментального магниевого сплава с повышенной герметичностью на основе сплава МЛ10**

#### **3.5.1 Анализ герметичности магниевого сплава МЛ10 в промышленных отливках**

Исследования проводились на промышленной отливке «Корпус» (производится ПАО АК «Рубин»), предназначенной для работы под давлением гидравлической жидкости. Практический опыт изготовления таких отливок на промышленном предприятии показал, что надежное обеспечение герметичности возможно при толщине стенки отливки не менее 8 мм в то время, как достаточная механическая прочность отливки достигается уже при толщине стенки 4-5 мм. Очевидно, что наличие усадочной пористости в сплаве МЛ10 является основной причиной недостаточной герметичности отливки [230]. С помощью моделирования было проанализировано образование пористости в процессе затвердевания отливок [238]. Сплав МЛ10 очень хорошо подходит для проверки адекватности моделирования усадочных дефектов, поскольку из-за наличия в его составе циркония он не содержит растворенных газов в количестве, способном повлиять на формирование пористости в отливках. В результате в отливках из сплава МЛ10 присутствует только усадочная пористость.

Расчет заполнения и затвердевания отливки корпус проводили с помощью СКМ ЛП ProCAST версии 2018.0. Для моделирования использовали теплофизические свойства сплава МЛ10, рассчитанные с помощью термодинамической базы данных программы ProCast. Использовали равновесную модель кристаллизации. В качестве материала формы была использована ХТС на основе синтетических смол плотностью  $\rho = 1520 \text{ кг/м}^3$ . Коэффициент теплопередачи между отливкой и формой составлял  $500 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ , температура: заливки  $720^\circ\text{C}$ , формы  $20^\circ\text{C}$ . Также проводили расчет затвердевания отливки с помощью СКМ ЛП ПолигонСофт, версия 15.0.

Теплофизические свойства сплава МЛ10 и песчаной формы брали из базы данных материалов, поставляемых вместе с программой.

Результаты моделирования усадочной пористости в ProCAST с использованием стандартной модели расчёта пористости представлены на рисунке 53. Представлено распределение пористости в вертикальном сечении отливки. При проведении конструирования литниковой системы опирались на предыдущие исследования, где было доказано, что для магниевых отливок наилучший результат достигается при использовании вертикально-щелевой литниковой системы, в т.ч. и с точки зрения формирования плотной отливки [239]. Вертикально-щелевая ЛПС была рассчитана в соответствии с рекомендациями и по методике, предложенной в литературе [240].

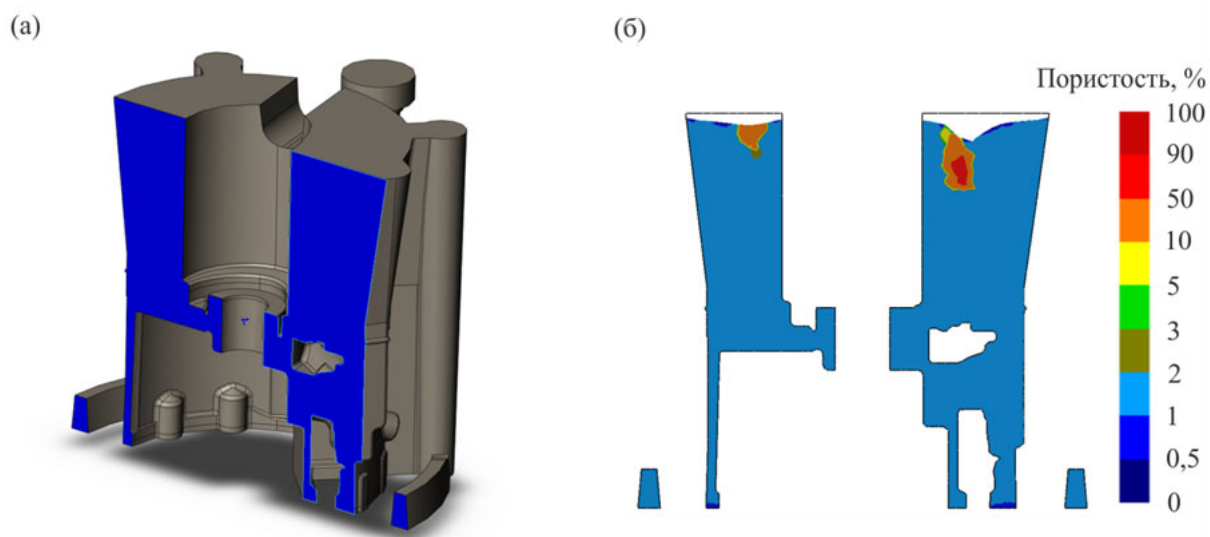


Рис. 53 – Результаты моделирования усадочной пористости в плоскости сечения отливки «Корпус» (а) в СКМ ЛП ProCAST с применением стандартной модели пористости (б).

По результатам моделирования усадочной пористости, полученным в программе ProCAST, можно сделать вывод, что отливка усадочных дефектов не имеет. Зоны максимальной пористости, определяемые с помощью моделирования, не превышали 3 %, и зоны с такой пористостью (зеленые на рисунке 53, б) были равномерно распределены по всему телу отливки, что не

дает возможности прогноза мест с пониженной гидроплотностью. Т.е., опираясь на полученные результаты, можно сделать вывод о полной герметичности как по стенкам, так и по дну отливки.

Экспериментальные отливки после удаления литниково-питающей системы подвергли испытаниям на гидроплотность. Испытание проводили при избыточном давлении до  $5 \text{ кгс/см}^2$  ( $0,49 \text{ МПа}$ ) в течение 20 мин. В качестве гидравлической жидкости использовалось топливо Т-1 или ТС-1 ГОСТ 10227-86.

На всех отливках была выявлена негерметичность в одном и том же месте (рисунок 54).



Рис. 54 – Экспериментальные отливки «Корпус» из сплава МЛ10 после испытаний на гидроплотность, отмечены выявленные места течи гидравлической жидкости.

Причинами негерметичности стенок отливки могут быть дефекты в стенках отливки, вызванные неметаллическими включениями (чаще всего оксидными пленами) или усадочные и газоусадочные дефекты. Однако, из-за наличия циркония в сплаве, дефекты, вызываемые растворенными газами, можно не принимать в расчет. Таким образом, основной причиной негерметичности отливки могут быть только неметаллические включения или усадочная пористость. Визуальный осмотр и рентгеновское просвечивание



дефектных стенок не выявил наличия включений, которые могли бы быть причиной возникновения негерметичности.

Для определения причины течи в отливках были сделаны изломы в дефектных местах (рисунок 55). При большом увеличении (рисунок 55, б) видно, что в дефектной области отливки наблюдается обширная зона междендритной пористости. На это указывают обнаженные ветви дендритов, появляющиеся в отливке при недостаточном питании растущих дендритов жидким металлом. Это происходит из-за затрудненного перемещения жидкости сверху (из прибыли) вниз при наличии развитой двухфазной области в отливке, характерной для магниевых сплавов, затвердевающих в ХТС формах. Вследствие этого жидкость уходит из междендритного пространства растущей двухфазной области, что провоцирует образование развитых пустот, нарушающих герметичность отливки. Таким образом, в отливке обнаружена зона повышенной пористости, что не соответствует результатам моделирования в ProCAST, полученным ранее.

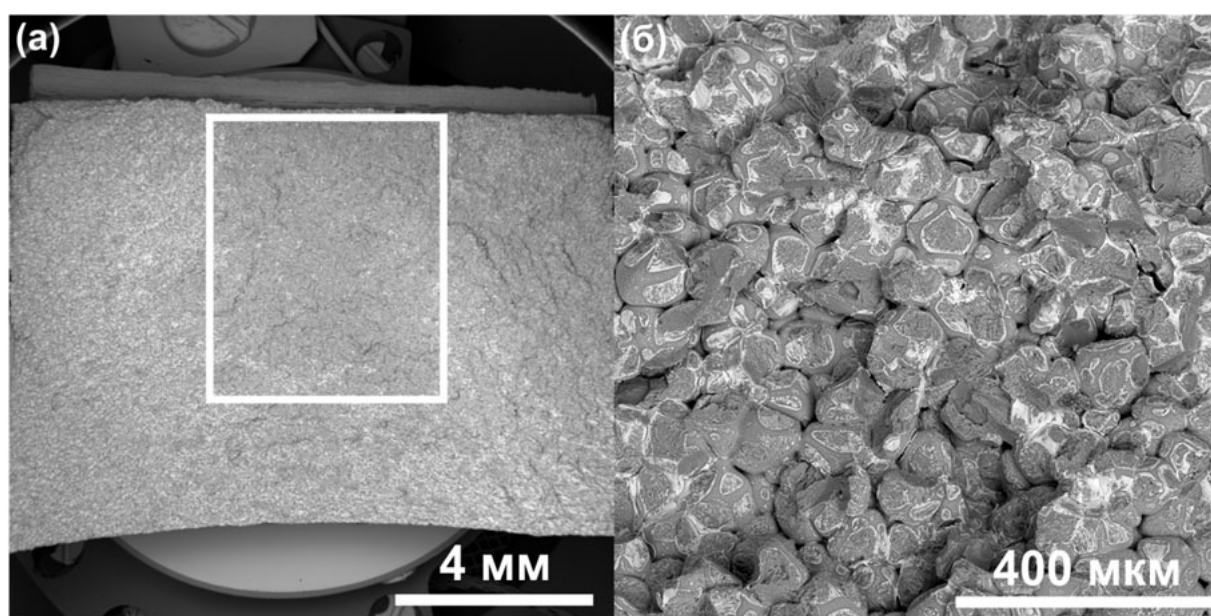


Рис. 55 – Излом стенки в области негерметичности отливки: (а) – стенка с дефектной областью, (б) – междендритная пористость в дефектной области.



Распределение пористости по результатам моделирования той же отливки в программе ПолигонСофт представлено на рисунке 56, а.

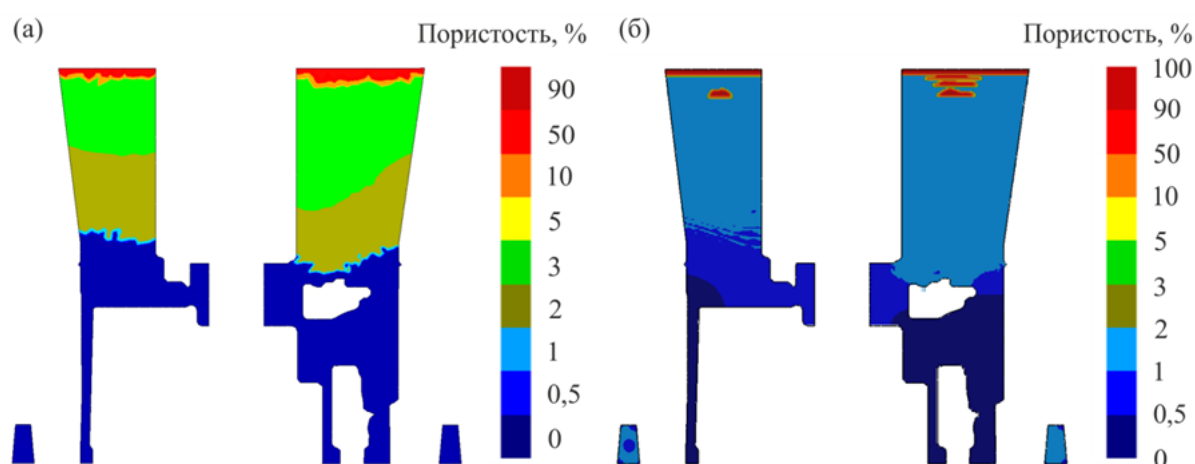


Рис. 56 – Результаты моделирования усадочной пористости в отливке «Корпус» в СКМ ЛП ПолигонСофт (а) и СКМ ЛП ProCAST с применением продвинутого модуля расчёта пористости APM (б).

Результаты моделирования в СКМ ЛП ПолигонСофт показывают наличие зоны с повышенной пористостью металла в том месте, в котором обнаруживается течь гидравлической жидкости при испытаниях на гидроплотность в экспериментальных отливках «Корпус» (рис. 54). Модель формирования пористости на основе уравнения баланса массы при перемещении зеркала расплава в двухфазной зоне отливки, учитывающая падение давления в замкнутых объемах жидкой фазы, реализуемая в ПолигонСофт, в данном случае более эффективна, чем стандартная модель расчёта пористости, являющаяся основной в ProCAST. Использование продвинутого модуля расчёта пористости APM (Advanced Porosity Module), рассчитывающего макро- и микропористость в отливке с учетом растворенных газов, позволяет рассчитывать междендритную усадку в системе ProCAST и может в некоторой степени исправить положение при моделировании сложных задач прогнозирования микропористости.

На рисунке 56, б представлены результаты моделирования усадочной пористости, полученные с использованием модуля АРМ. Распределение микропористости в результате этого моделирования более похоже на результат, полученный при моделировании в СКМ ЛП ПолигонСофт (рисунок 56, а), чем на результаты расчета с помощью стандартной модели расчёта пористости ProCAST (рисунок 53, б). Результаты расчета могут быть использованы для прогнозирования появления микропористости, приводящей к образованию течи гидравлической жидкости в корпусных отливках из магниевых сплавов. Однако пороговые значения пористости, при которых обнаруживается течь в отливках, в СКМ ЛП ПолигонСофт и СКМ ЛП ProCAST с продвинутом модулем расчёта пористости АРМ были получены разные. Так, в СКМ ЛП ПолигонСофт зоны негерметичности образуются при расчетном значении усадочной пористости 2 % (рисунок 56, а), а в СКМ ЛП ProCAST АРМ негерметичность наблюдается уже при уровне расчетной пористости более 1 % (рисунок 56, б). Это может быть связано с различием теплофизических свойств материалов, использованных в расчетах и с различиями в математической реализации используемых расчетных моделей.

Таким образом, прогнозирование и прямое измерение пористости в отливке показывает, что герметичность сплава связана с пористостью, а предыдущие исследования показали, что для герметичности важно не только количество пор в структуре отливки, но и их форма. Исследованные ранее сплавы показали, что наличие значительного количества эвтектической фазы в литой структуре сплава во многом способствует повышению герметичности отливки.

Было проанализировано количество эвтектической интерметаллидной фазы, образующейся в процессе затвердевания исследуемых сплавов. Доля интерметаллидов вычислялась по металлографическим шлифам сплавов в литом состоянии, полученных в одинаковых условиях затвердевания. Результаты измерения доли интерметаллидов в структуре сплава показаны на рисунке 57.

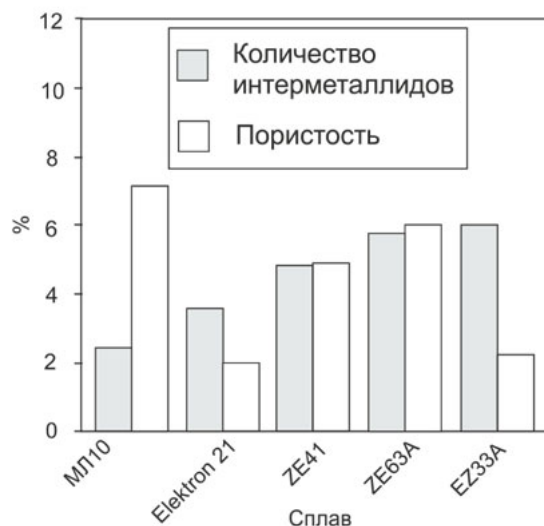


Рис. 57 – Измеренные доли эвтектической интерметаллической фазы и доли пор в литой структуре сплавов, используемых для получения герметичных отливок.

Полученные результаты в целом схожи с результатами, полученными в результате моделирования фазового состава сплавов в программе Thermo-Calc (рис. 51). Видно, что сплав МЛ10, имея минимальное количество интерметаллидной фазы в литой структуре имеет максимальное количество пор, в то же время сплав Elektron 21 имеет минимальное количество пор, примерно такое же, как и сплав EZ33A, но при этом значительно меньшее, чем у последнего, количество интерметаллидов в структуре. При этом сплавы ZE41 и ZE63A при наибольшем количестве интерметаллидов имеют и наибольшее количество пор в литой структуре. Тем не менее, сплавы ZE41 и ZE63A активно используются в корпусном литье, работающем под давлением рабочих жидкостей, а большое количество интерметаллических фаз, выделяясь по границам твердого раствора на основе магния, изолирует поры друг от друга, не позволяя им образовывать протяженные каналы, являющиеся основной причиной течи через стенки отливок (рис. 52, г-д). Из всех рассмотренных сплавов наиболее гармоничная структура, с точки зрения герметичности, наблюдается в сплаве EZ33A. Здесь зерна магниевого

твердого раствора окружены достаточным количеством эвтектической интерметаллической фазы, создавая плотную структуру. Литая структура сплава Elektron 21 наиболее похожа на структуру сплава МЛ10. Однако, большее количество эвтектической фазы значительно более надежно заполняет пространство между магниевым твердым раствором, что способствует высокой герметичности отливок из него.

Таким образом можно утверждать, что одной из основных причин формирования течей в отливках из сплава МЛ10 является недостаточное количество эвтектики в структуре.

Исходя из этого, одним из направлений в совершенствовании сплава для герметичных отливок является увеличение количества эвтектики в литой структуре до приемлемого уровня, обеспечивающего запираание междендритной пористости.

### **3.5.2 Получение экспериментального сплава с повышенной герметичностью в отливках**

Недостатком сплавов ZE41A и EZ33A, имеющих наибольшее количество эвтектической фазы и часто используемых для получения отливок герметичных корпусов является использование большого (до 3.1 мас. % для EZ33A и до 5 мас. % для ZE41A) количества цинка в сплавах, что не только увеличивает плотность сплава и ведет к утяжелению отливок, но и ухудшает технологичность плавки и литья сплавов. Кроме того, сплавы EZ33A и ZE41A используют в качестве основного легирующего компонента церий (не менее 45 мас. % от общего количества РЗМ), что в значительной мере снижает возможность упрочнения сплава за счет термической обработки из-за низкой растворимости церия в твердом магнии. Это в некоторой степени компенсируется наличием цинка, но прочность таких сплавов, в среднем, несколько ниже, чем у МЛ10. В то же время, наличие церия гарантирует существенное количество эвтектики в литой структуре сплава.

Хотя до настоящего времени сплавов, специально разработанных для получения герметичных отливок не существует, вызывают интерес сплавы, разработанные фирмой Magnesium Elektron Ltd. патент RU 2 351 675 C2, в котором патентуются сплавы, содержащие мас. %: 2-4.5 неода, 0.2-7.0 по меньшей мере одного редкоземельного металла с атомным номером от 62 до 71 (от Sm до Lu), до 1,3 цинка и 0,2-1,0 циркония; а также, при необходимости, один или несколько других примесных компонентов. Речь идет о магниевом сплаве с хорошими механическими свойствами, сочетающимися с хорошими литейными свойствами, который был разработан в первую очередь для использования в военной, автомобильной и аэрокосмической сферах. Этот сплав может содержать больше неода, чем МЛ10, а также содержит тяжелый РЗМ с атомным номером от 62 до 71, введение которых в магниевый сплав обусловлено требованиями повышенной жаропрочности и сопряжено со значительным увеличением его стоимости. Кроме того, в предлагаемом составе содержание цинка ограничивается.

В ходе выполнения работ с ПАО АК «Рубин» был предложен экспериментальный сплав на базе сплава МЛ10, концепция которого опирается на вышеописанные соображения. Основным отличием сплава от промышленного МЛ10 является дополнительная небольшая добавка лантана (рабочее название экспериментального сплава - Н1La). Применение лантана обусловлено его низкой растворимостью в магнии, поэтому даже незначительная добавка этого элемента должна значительно увеличить долю эвтектики в сплаве, что, в свою очередь, должно положительно повлиять на герметичность отливок. Предложенный состав экспериментального сплава приведен в таблице 14. Образцы сплава получали в условиях промышленной плавки на площадке ПАО АК «Рубин».

Таблица 14 – Химический состав экспериментального сплава H1La

|      | Основные компоненты, % |             |             |             | Примеси, не более % |          |          |           |      |           |      |
|------|------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------------|----------|----------|-----------|------|-----------|------|
| Mg   | Zn                     | Zr          | Nd*         | La*         | Al                  | Si       | Fe       | Ni        | Cu   | Be        | Проч |
| Осн. | 0,1-<br>0,3            | 0,4-<br>1,0 | 2,1-<br>2,5 | 0,9-<br>1,4 | 0,0<br>2            | 0,0<br>3 | 0,0<br>1 | 0,00<br>5 | 0,03 | 0,00<br>1 | 0,12 |

\* - сумма РЗМ не более 3,5 %.

Для приготовления сплава использовали следующие шихтовые материалы:

- Сплав МЦр1НЗ, ГОСТ 2581-78;
- Магний чушковой марки МГ90, ГОСТ 804-93;
- Лигатура Mg-Nd, ТУ48-4-271-91;
- Лигатура Mg-Zr марки Л4 с содержанием Zr 10-30%, ТУ1714-002-00545484-99;
- Лигатура Mg-La с содержанием лантана 39% производства НИТУ «МИСиС»;
- Цинк металлический не ниже марки Ц2, ГОСТ 3640-94.

Представленные шихтовые материалы также используются для приготовления сплава МЛ10 на площадке ПАО АК «Рубин», кроме лигатуры Mg-La, что облегчает приготовление данного сплава.

При плавке для получения образцов использовался карналлитовый флюс ТУ 1714-470-05785388-2001. Общий расход флюса при плавке составил 3 - 5% от веса шихты.

Шихта была загружена в следующем порядке: сплав МЦр1НЗ, возврат, цинк, лигатура магний - цирконий, лигатура магний – неодим, лигатура магний - лантан. Перед загрузкой в печь шихту подогревали до температуры не ниже 120 °С.

При плавке сплава МЦр1НЗ при температуре 720°С вводили предварительно нагретую навеску цинка из расчета 0,2% на свежие материалы и растворяли её в верхнем слое расплава.

Температуру плавки - не ниже 760 °С. После снятия шлака присыпали поверхность расплава свежим флюсом.

При температуре 760 – 780 °С вводили под зеркало расплава лигатуры Mg-Nd и Mg-La. Перемешивали расплав, после снятия с его поверхности шлака, присыпали поверхность расплава свежим флюсом, после выдержки в течение 10 мин брали пробу на спектральный анализ.

По результатам анализа вводили недостающие легирующие элементы.

При положительном результате спектрального анализа проводили рафинирование флюсом при температуре 760 – 780 °С в течение 3 - 4 мин до приобретения поверхностью расплава зеркального блеска. Расход флюса – 1,0 % от массы расплава.

После выдержки сплава в течение 10 мин брали пробу на спектральный анализ для определения химического состава и пробу для контроля структуры сплава по её излому. Перед заливкой расплав отстаивали при температуре  $770 \pm 5$  °С в течение 15 – 20 мин.

### **3.5.3 Влияние легирующих компонентов на формирование пористости экспериментального сплава**

В предложенном сплаве H1La [241] содержится цирконий, вследствие чего наблюдается выраженный эффект модифицирования литой структуры сплава. Ограничения по содержанию циркония (1,0 мас. %) связаны с невозможностью его ввода в большем количестве при применяемой на практике температуре плавки сплава (максимальная 800 °С, рекомендуемая 740-760 °С при кратковременном увеличении до 780 °С). Рекомендуемое количество циркония в сплаве составляет 0,6-0,8 мас. %. При этом эффект измельчения структуры максимален, и в структуре сплава отсутствует нерастворенный цирконий. Ограничение по содержанию цинка связано с критическим расширением температурного интервала кристаллизации при увеличении содержания цинка. С другой стороны, даже небольшая добавка

цинк несколько увеличивает относительное удлинение сплава. Однако, в отличие от сплавов EZ33A и ZE41A, в которых цинк является основным легирующим компонентом и образует фазы-упрочнители, в предлагаемом сплаве цинк не является обязательным легирующим компонентом и добавляется в количестве до 0,3 мас. %, не образуя в структуре дополнительных фаз.

Наличие РЗМ и циркония снижает склонность сплава к образованию газовой пористости в отливке, поскольку цирконий связывает растворенный в металле водород в тугоплавкие гидриды, а РЗМ в предложенных количествах сужает интервал кристаллизации сплава. В результате в литом и термообработанном состоянии сплав практически не имеет газовой пористости, а из-за узкого температурного интервала кристаллизации (равновесный интервал кристаллизации около 50 °С) значительно снижена склонность сплава к образованию междендритной пористости. Литая структура экспериментального сплава представлена на рисунке 58.

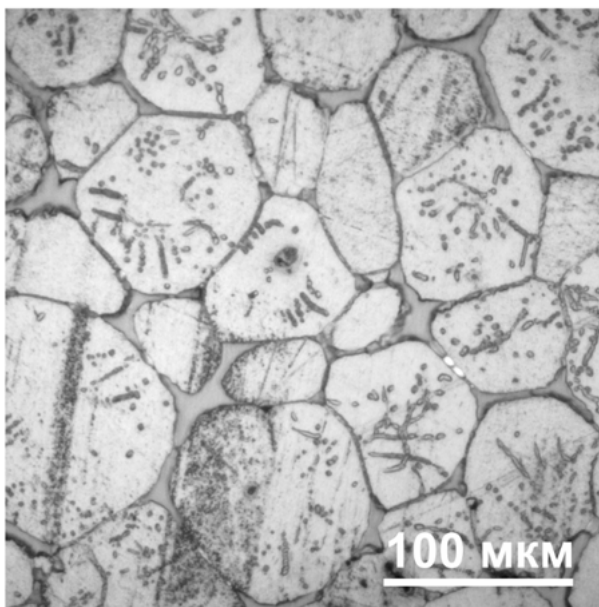


Рис. 58 – Структура экспериментального сплава H1La (ОМ, травлено).

Структура сплава после литья сильно напоминает структуру сплава Elektron 21 (рис.52, в). В связи с этим, можно ожидать похожих свойств герметичности для экспериментального сплава.



Образцы сплава подвергались термической обработке по режиму Т6.

Сплав умеренно упрочняется термической обработкой. При высокотемпературном отжиге при температуре 530-540 °С интерметаллическая фаза, выделившаяся по границам зерен, приобретает более компактную форму, что хорошо сказывается на механических свойствах сплава. Наличие остаточной интерметаллидной фазы после высокотемпературного отжига является особенностью данного сплава. Старение при  $200 \pm 10$  °С сплава после литья или после высокотемпературного отжига способствует выделению мелкодисперсных упрочняющих частиц и несколько повышает прочность сплава (рис. 59). В целом, полученная структура похожа на структуру сплава МЛ10 после ТО, за исключением наличия избыточной интерметаллической фазы, которая заполняет пространство между зернами твердого раствора на основе магния.

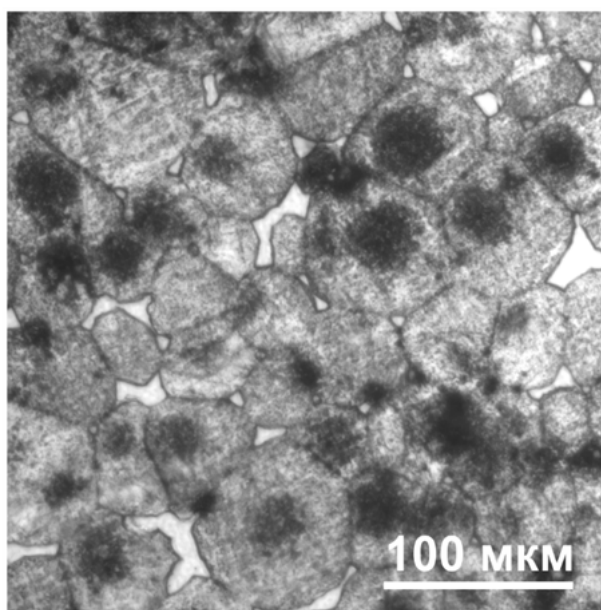


Рис. 59 – Микроструктура экспериментального сплава после термической обработки по режиму Т6 (Высокотемпературный отжиг 16 ч при 540 °С, закалка на воздухе и искусственное старение 8,5 ч при 200 °С) (ОМ, травлено).

Коренным отличием структуры других сплавов, например сплавов EZ33A и ZE41A от экспериментального, является отсутствие в структуре сплава фаз, образуемых цинком.

В предлагаемом сплаве основными упрочнителями являются фазы типа  $Mg_{41}Nd_5$  и  $Mg_{12}La$ , способствующие получению высоких механических свойств в процессе термообработки литых деталей за счет растворения в магнии в процессе высокотемпературного отжига и дисперсионного упрочнения полученного твердого раствора при старении после высокотемпературного отжига и закалки. Ограничения по содержанию РЗМ связаны с необходимостью обеспечить наименьший температурный интервал кристаллизации. Исходя из этого соображения, в сплаве допускается частичная замена лантана другими легкими редкоземельными элементами – церием и (или) празеодимом в количестве до 0,4 мас. %, причем суммарное содержание редкоземельных элементов с атомным номером от 57 до 60 (от лантана до неодима включительно), должно быть не менее 3,0 мас. %.

При этом наилучшие механические свойства достигаются при содержании неодима в районе верхнего предела концентрации (2,4-2,5 мас. %), а лантана и других РЗМ – в районе нижнего предела концентрации.

Результаты определения твёрдости и электропроводности сплава H1La представлены на рисунке 60. Видно, что сплав достаточно слабо реагирует на термическую обработку, что связано с присутствием значительного количества лантана, имеющего ограниченную растворимость в твердом растворе на основе магния. Очевидно, что представленный сплав будет весьма умеренно упрочняться термической обработкой. В связи с этим были испытаны два режима ТО.

1. Отжиг при 530-540 °С с закалкой на воздухе и старение при 200°С, при этом были получены следующие результаты: временное сопротивление разрыву – не менее 230 МПа, относительное удлинение – не менее 3,5 %, предел текучести – не менее 140 МПа.

2. Старение после литья при 200 °С: временное сопротивление разрыву – не менее 190 МПа, относительное удлинение – не менее 1,5 %, предел текучести – не менее 140 МПа.

Таким образом, первый режим термообработки дает лучшие результаты.

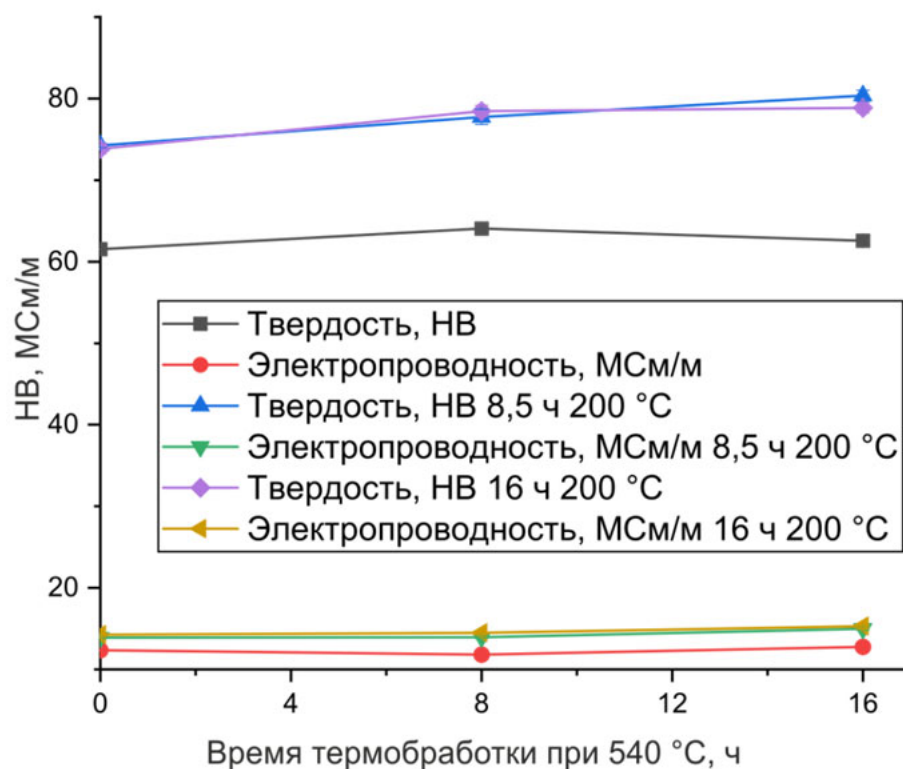


Рис. 60 – Изменение твердости и электропроводности сплава в зависимости от времени термообработки.

### 3.5.4 Сравнение экспериментального сплава с исследованными промышленными сплавами для герметичных отливок

Образцы сплава H1La, были испытаны на герметичность по методике, изложенной выше. Внешний вид образцов представлен на рисунке 61, сравнение показателей пористости и плотности со сплавами, используемыми в мировой практике – на рисунке 62.

Видно, что сплав H1La не образует такой усадочной раковины как сплавы МЛ10 или Elektron 21 (рис. 48), и более похож по характеру усадки на сплав ZE63A, хотя и не имеет в своем составе большого количества цинка. Сравнение плотности и пористости, определенных на образцах, полученных в одинаковых условиях, показали, что по плотности сплав практически идентичен сплаву Elektron 21, но немного уступает ему в количестве открытых пор, тем не менее, сплав H1La значительно превосходит по этому показателю промышленный сплав МЛ10.



Рис. 61 – Образцы на герметичность из сплавов H1La (вид сверху (а) и снизу(б))

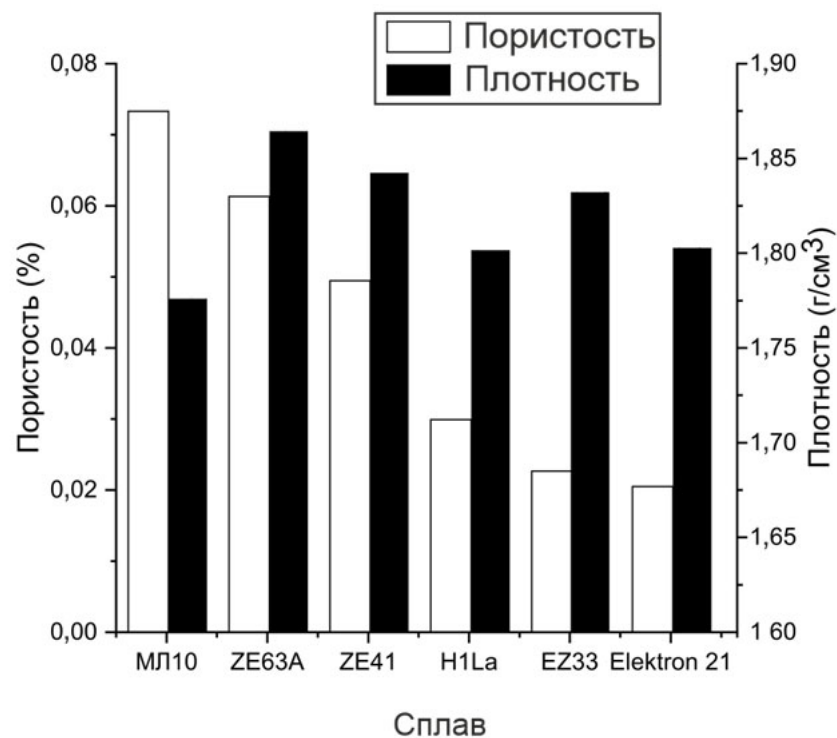


Рис. 62 - Плотность и пористость сплавов.

### 3.6 Получение отливок из экспериментального сплава

#### 3.6.1 Подготовка плавильного оборудования к применению защитной газовой атмосферы

Технология плавки и заливки экспериментального сплава была реализована на площадке ПАО АК «Рубин» (г. Балашиха). Для отработки процесса плавки и заливки магниевого сплава, содержащего Nd, La и цирконий в защитной газовой атмосфере была приспособлена промышленная тигельная плавильная печь сопротивления вместимостью 350 кг ранее используемая для плавки магниевых сплавов по флюсовой технологии.

Печь была оборудована поворотной крышкой (рис.63) и, затем, патрубком для ввода газовой смеси в пространство тигля (рис. 64).



Рис. 63 – Крышка, установленная на плавильную печь



Рис. 64 – Патрубок для ввода защитного газа в пространство тигля.

Крышка печи применяется для изоляции зеркала расплава от атмосферы цеха. Механизм поворота позволяет открывать и закрывать печь дистанционно. Патрубок снабжен выводом для подключения резинового газового шланга от системы газоподготовки.

Система газоподготовки конструкции НИТУ «МИСиС» (рис. 65) представляет собой стойку для баллонов с газом (1 баллон с аргоном, 1 – с элегазом). Баллоны оборудованы редукторами с расходомерами, газовые

шланги от которых передаются к смесителю, смонтированному на щите с системой газораспределения.

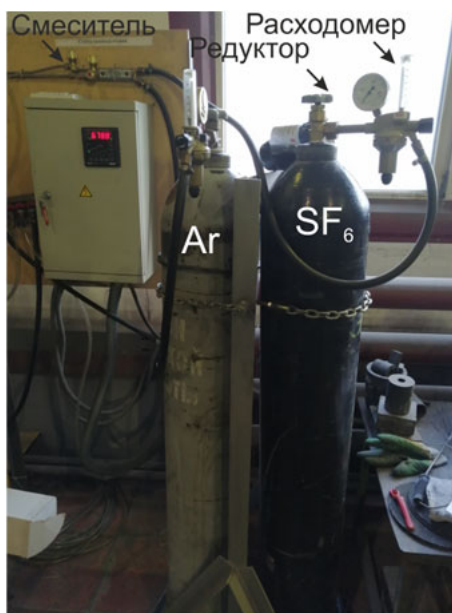


Рис. 65 – Система газоподготовки конструкции НИТУ «МИСиС».

Современная технология плавки магниевых сплавов предполагает исключение применения флюсов для рафинирования жидкого металла от неметаллических включений и оксидных плен, в связи с чем, возникает необходимость в использовании других способов очистки. Одним из наиболее эффективных считается метод продувки расплава инертным или активным газом. Поскольку при плавке магниевого сплава невозможно пользоваться флюсами для очистки расплава от неметаллических включений, присутствует необходимость в очистке расплава перед разливкой от неметаллических включений другими способами. В данном случае использовали продувку расплава аргоном. При продувке расплава инертным газом, за счет барботажа сплав дополнительно перемешивается, что способствует усреднению химического состава сплава.

Для проведения экспериментальных плавок было изготовлено устройство (фурма) для продувки металла аргоном (рис.66, 67). Фурма, установленная в тигле показана на рисунке 68.



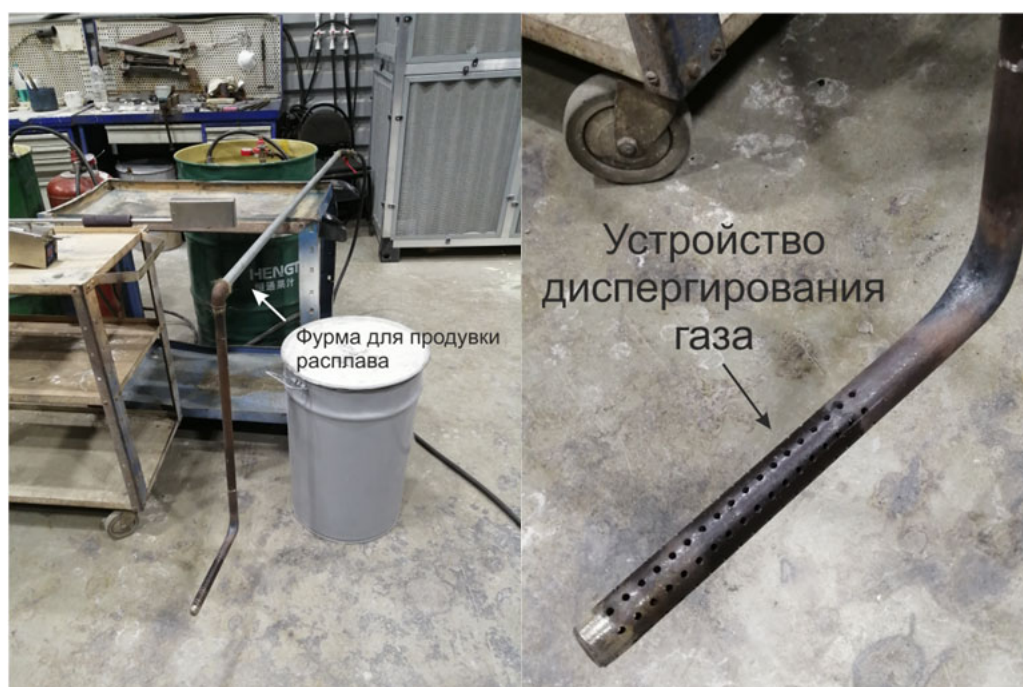


Рис. 66 – Устройство фурмы для продувки расплава

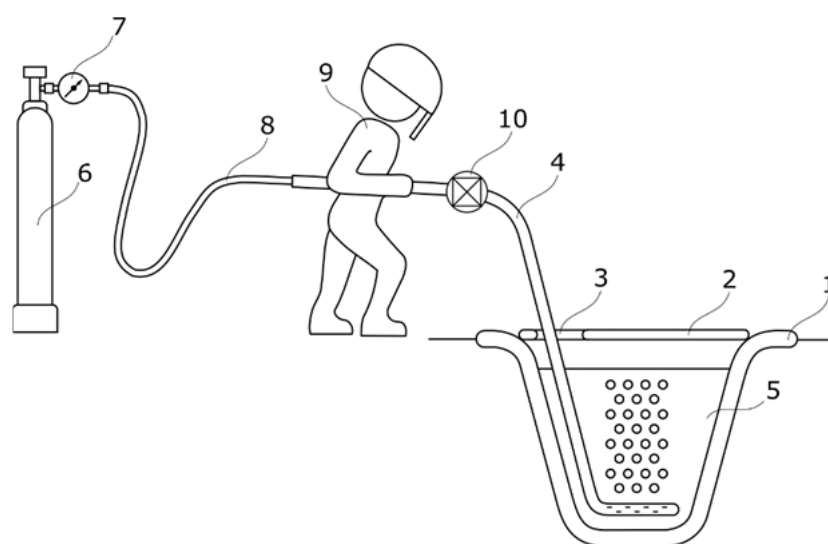


Рис.67 - Конструкция устройства для рафинирования магниевого расплава путем продувки расплава инертным газом или газовой смесью (Фурмы), где (1) тигель, (2) крышка тигля, (3) рабочее окно, (4) фурма, (5) расплав магниевого сплава, (6) баллон с аргоном, (7) манометр, (8) гибкий шланг, (9) плавильщик, (10) кран для газа.

Фурма вводилась в тигель плавильной печи через рабочее окно крышки печи, при этом рабочая часть устройства, через которую в расплав подается диспергированный инертный газ или газовая смесь помещалась на расстоянии 100-200 мм от дна тигля, что обеспечивало обработку газом всего объема



металла в тигле, кроме придонной части, где скапливаются крупные неметаллические включения, имеющие плотность выше, чем у магниевого расплава, мелкие неметаллические включения и оксидные пленки при этом выносились на поверхность расплава за счет флотации и скапливались на поверхности в виде слоя шлака, который затем удалялся с поверхности расплава с помощью ложки. Также были подготовлены ручные ковши чайникового типа для разливки металла (рис. 69).



Рис. 68 – Фурма для продувки расплава, установленная в тигле.



Рис. 69 – Ковши разливочные ручные чайникового типа

### **3.6.2 Плавка экспериментального сплава в промышленных условиях и получение экспериментальных отливок**

Плавка проводилась следующим образом:

1. Подготовка шихты: чушки сплава и лигатуры просушивались при  $150 \pm 10$  °С в печи в течение не менее 1 часа.

Шихта:

- Сплав МЦр1Н3, ГОСТ 2581-78;
- Магний чушковой марки МГ90, ГОСТ 804-93;
- Лигатура Mg-Nd, ТУ48-4-271-91;
- Лигатура Mg-Zr марки Л4 с содержанием Zr 10-30%, ТУ1714-002-00545484-99;
- Лигатура Mg-La с содержанием лантана 39% производства НИТУ МИСИС;
- Цинк металлический не ниже марки Ц2, ГОСТ 3640-94.

2. Подготовка плавильной печи: плавильный тигель, крышка печи, околотигельное пространство, кожух термопары очищались от шлака и

прочих загрязнений, оставшегося от предыдущей плавки.

3. Загрузка печи: в тигель помещали магний, сплав МЦр1НЗ до уровня крышки. Следили за тем, чтобы куски шихты не препятствовали закрытию крышки и не касались системы подачи газа.

4. Подача защитной газовой смеси: температуру в печи доводили до 450 °С, после чего, в тигель подавали защитную газовую смесь (аргон + 1 % SF<sub>6</sub>) с расходом 5 л/мин. По мере расплавления и осаживания металла осуществлялась догрузка шихты, при открытии крышки печи увеличивали расход до 10 л/мин. Сначала расплавлялись остатки сплава МЦр1НЗ, затем вводилась лигатура Mg-Nd.

5. После расплавления шихты добавляли лигатуру Mg-La и перемешали расплав мешалкой при температуре 760±10 °С в течении 5 минут, не допуская замешивания плен с поверхности расплава. После этого выдерживали расплав в течение 15 минут. Температуру доводили до 760±10 °С.

6. Отбирали пробу на химический анализ. По результатам химического анализа определялась необходимость доводки по цирконию и, при необходимости, доводили расплав по цирконию лигатурой Л4, вводя ее с помощью ложки под зеркало расплава и растворяя круговыми движениями, не допуская ее падения на дно тигля.

7. Осуществляли продувку расплава аргоном в течение 10 минут с помощью ручной фурмы, для чего в фурму подавали аргон и, опустив фурму на дно тигля через рабочее окно тигля, совершали плавные круговые движения по всему периметру тигля для обработки как можно большего объема металла (рис. 70). В процессе продувки старались не касаться фурмой дна и стенок тигля. Расход газа установить опытным путем, на уровне, обеспечивающем «колыхание» зеркала расплава, без разбрызгивания и выброса капель металла.



Рис. 70 – Процесс продувки расплава аргоном внутри печи.

8. Фурму извлекали и выдерживали металл в печи в течение 10-15 минут. Снимали пену и шлак с зеркала расплава. Нагревали расплав до 760-770 °С и проводили разливку. Полученный химический состав сплава показан в таблице 15.

Таблица 15 – Химический состав сплава по результатам экспресс-анализа

|      | Основные компоненты, % |     |     |     |
|------|------------------------|-----|-----|-----|
| Mg   | Zn                     | Zr  | Nd* | La* |
| Осн. | 0,3                    | 0,4 | 2,5 | 0,9 |

### 3.6.3 Разливка экспериментального сплава

Разливка осуществлялась следующим образом:

1. Подготавливали пропановую горелку (рис. 71) и пыльник с порошком серы, либо смесью порошка молотой серы с борной кислотой в пропорции 1:1 и перемещали их к месту заливки формы.



Рис. 71 – Устройство для подогрева формы.

2. Чистый, прогретый до красного каления ручной заливочный ковш (рис. 63) опускали под зеркало металла, аккуратно сдвинув донной частью оксидную плену в сторону и зачерпывали порцию металла.

3. Ковши с металлом выдерживали на воздухе 0,5 мин (Рис. 72). Непосредственно перед разливкой часть металла из носка ковша выплёскивали в изложницу (Рис. 73). И заливали отливки. Было залито 3 отливки.



Рис. 72 – Выдержка металла в ручных ковшах перед заливкой в формы.



Рис. 73 – Часть металла из носка ковша выплёскивали в изложницу.

4. Непосредственно перед подачей металла в форму, разогревали пенокерамический фильтр факелом горелки в течение 30 с до красного каления, подав струю пламени на фильтр.

5. Заливку вели непрерывной струей, подавая припыл серы на струю расплава. Первую порцию металла из носика ковша необходимо выплеснуть в лоток и присыпать флюсом.

В случае возгорания расплава необходимо осуществлять припыл зеркала расплава и струи металла серой. Металл разливали в формы (рис. 74), которые собирали непосредственно перед заливкой.





Рис. 74 – Процесс заливки экспериментального сплава в формы.

В результате заливки сплав продемонстрировал хорошие литейные свойства. Объем усадочной раковины в экспериментальном визуально не меньше, чем в сплаве МЛ10, залитом в аналогичных условиях. Это косвенно указывает на меньшую долю пористости литого металла рис.75.



Рис. 75 – Форма, залитая экспериментальным сплавом после его затвердевания.

Отливка после выбивки и обрезки представлена на рисунке 76 и 77 соответственно.



Рис. 76 – отливка после выбивки из формы.

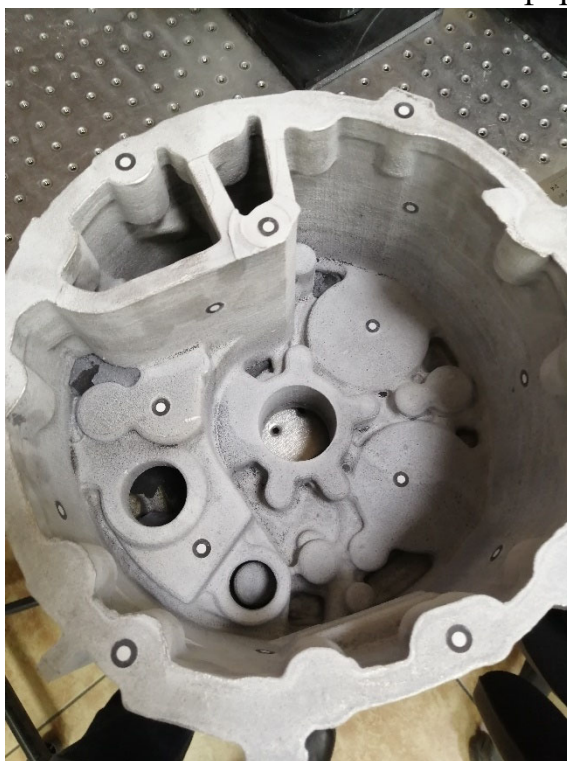


Рис. 77 – Отливка после удаления ЛПС.



В результате испытаний на герметичность было установлено, что все залитые отливки успешно прошли испытания. Предполагаемый механизм формирования герметичности в отливке подтвердился. На рисунке 78 показана типичная микроструктура отливки, полученная на образце, вырезанном из тела отливки в месте типичного образования течи при использовании серийной технологии.

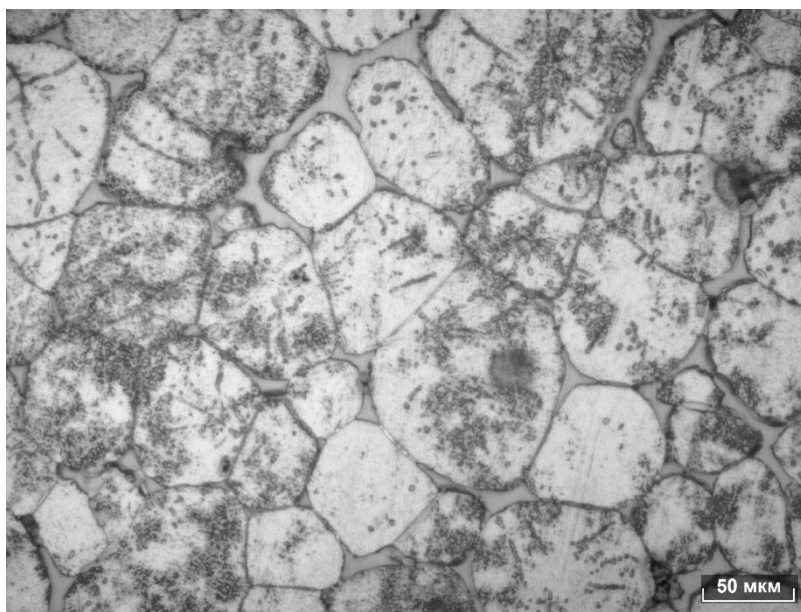


Рис. 78 – Микроструктура экспериментального сплава в отливке «Корпус», полученной на ПАО АК «Рубин» (ОМ, травлено).

Можно видеть, что по сравнению со сплавом МЛ10 (рис. 52, а) экспериментальный сплав обладает большим количеством эвтектической фазы в структуре, которая, распределяясь по границам магниевого твердого раствора, препятствует появлению усадочных микрорыхлот, по которым возможно проникновение гидравлической жидкости сквозь стенки отливок. При испытаниях отливок на гидроплотность, течей выявлено не было.

После проведения испытаний образцов отливок из нового сплава ПАО АК «Рубин» был получен патент РФ на магниевый сплав для герметичных отливок [241].

### Заключение к главе 3

В результате проведенных исследований установлено, что герметичность магниевых отливок, связана не столько с усадочной микропористостью, образующейся в ходе затвердевания отливки в условиях относительно медленного охлаждения, свойственного литью в разовые песчаные формы, сколько с формой и протяженностью микропор в отливке. Например, сплав, имеющий незначительное количество усадочных пор МЛ10 проигрывает в герметичности сплавам с большей долей пор в отливках, например ZE43A. Показано, что определяющим для получения герметичной отливки является узкий температурный интервал кристаллизации сплава и наличие в структуре отливки достаточного количества эвтектической составляющей для блокирования пустот, образующихся в теле отливки вследствие затрудненного питания через двухфазную область. В частности установлено, что:

1. Сплав МЛ10 демонстрирует максимальное количество открытой пористости в литых образцах среди изученных сплавов, что ведет к негерметичности тонкостенных отливок из него. Сплавы EZ33A и Elektron 21, напротив продемонстрировали наименьшее количество открытой усадочной пористости при несколько большей плотности, по сравнению со сплавом МЛ10.
2. На герметичность сплава влияет ширина температурного интервала кристаллизации сплава и количество эвтектической фазы, образующейся в его структуре при затвердевании отливок. Сплавы EZ33A и Elektron 21 имеющие большое количество эвтектики в структуре и узкий температурный интервал кристаллизации как в равновесных, так и в неравновесных условиях кристаллизации обладают наилучшей герметичностью среди исследованных сплавов. В то же время сплав МЛ10, имеющий наименьший температурный интервал кристаллизации, среди исследованных сплавов

продemonстрировал наименьшую герметичность за счет малого количества эвтектической фазы, образующейся в отливках из него.

3. Сплавы ZE41A и ZE63A показывают промежуточные результаты из-за слишком широкого интервала кристаллизации, вследствие которого при их затвердевании формируется широкая двухфазная область и, как следствие обширная пористость, не полностью герметизируемая эвтектикой, хотя доля эвтектики в их структуре наибольшая среди всех исследованных сплавов.
4. Наилучшую герметичность демонстрируют сплавы, имеющие узкий интервал кристаллизации и значительное количество эвтектической фазы в структуре отливок. Влияние эвтектической фазы на герметичность связано с образованием «пробок» из нее в промежутках между зернами твердого раствора на основе магния, не дающих образовываться тонким, но протяженным междендритным пустотам, появляющимся вследствие недостатка эвтектической фазы в литой структуре, что является основной причиной негерметичности магниевых отливок.
5. Экспериментальный сплав H1La системы Mg-Nd-La(Ce, Pr)-Zn-Zr является перспективным для получения герметичных отливок, т.к. технология его приготовления схожа с технологией плавки сплава МЛ10, а герметичность выше. Сплав H1La обладает высокой герметичностью и умеренной плотностью, схожими со сплавом Elektron 21 и приемлемые механические свойства после ТО, схожие со сплавом МЛ10. Также он имеет узкий температурный интервал кристаллизации и выраженную концентрированную усадочную раковину, сходную по форме с раковиной, образуемой сплавом Elektron 21.

## Глава 4 Исследование влияния различных составов смеси защитных газов на окисление магниевого расплава

Наиболее перспективным способом защиты магниевого расплава от окисления в ходе плавки является использование газовых атмосфер. Чаще всего защитная атмосфера состоит из смеси двух газов – газа носителя, обычно инертного по отношению к магниевому расплаву и активного газа, который изменяет состав оксидной пленки магниевого расплава и тем самым повышает её защитные свойства. В качестве газов носителей обычно используют аргон (Ar), азот (N<sub>2</sub>), двуокись углерода (CO<sub>2</sub>), сухой или синтетический воздух (20% O<sub>2</sub>+80%N<sub>2</sub>). К активным газам, используемым при плавке магниевых сплавов, относят шестифтористую серу (SF<sub>6</sub>), двуокись серы (SO<sub>2</sub>) [95-116].

С 1 января 2018 года в странах Евросоюза запрещено использование SF<sub>6</sub> в защитных газах для плавки магниевых сплавов [123]. С экологической точки зрения SF<sub>6</sub> имеет очень сильное влияние на глобальное потепление (GWP – gas warming potential), которое превышает влияние CO<sub>2</sub> в более чем 23000 раз [242]. Как было указано ранее, это привело к тому, что были разработаны и запатентованы следующие коммерческие технологии плавки магния: AM-Cover™ (содержит фреон HFC-134a); NOVECTM 612 (содержит CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); MagShield System (содержит BF<sub>3</sub>); COOLCOM (содержит CO<sub>2</sub>) [243, 244]. Опробование новых составов газовых атмосфер на предприятиях компании “Magnesium electron”, показало, что фреон HFC-134a в смеси как с воздухом, так и с CO<sub>2</sub> может обеспечить такую же защиту как SF<sub>6</sub> или SO<sub>2</sub> содержащие атмосферы, но при его использовании наблюдалось повышенное содержание HF в атмосфере тигля (рядом с печью ПДК HF не было превышено) в том случае, когда в качестве газа носителя использовался сухой воздух. Замена SF<sub>6</sub> на HFC-134a привела к снижению стоимости газа (с учётом снижения расхода) более чем в два раза [103].

Литейные магниевые сплавы, содержащие РЗМ, например МЛ19 ГОСТ 2856-79, применяемые для получения литых деталей содержат в своём составе различные РЗМ и при окислении этого сплава на воздухе основу пленки

составляет оксид РЗМ, в случае МЛ19 иттрия, а не оксид магния. Поведение подобных сплавов в газовых атмосферах малоизучено и представляет значительный теоретический и практический интерес [245].

#### **4.1 Влияние состава атмосферы на возгорание магниевых сплавов**

Чаще всего защитные свойства магниевых сплавов характеризуются температурой возгорания. Для определения температуры возгорания используются следующие методики: непрерывный нагрев в печи (используются установки ДСК, ТГА); нагревание стружки в печи; нагревание горелкой; анализ с помощью конического калориметра и др. [129, 246]. На результаты подобных испытаний значительное влияние оказывает атмосфера. Например, в атмосферах, содержащих азот, температура возгорания сплавов Mg-Ca выше, чем на воздухе [117].

Значительное влияние на температуру возгорания оказывают легирующие элементы, содержащиеся в сплаве. К элементам, понижающим температуру возгорания, относят Al, Zn, Cd, Mn, Sn, а к элементам, повышающим температуру возгорания относят активные элементы Ca, Be, Sr и РЗМ (Y, Ce, Nd, Gd) [117, 119, 105, 120, 121, 122, 242].

Так добавление иттрия в количестве 2,2 % способствует повышению температуры возгорания магния до 641 °С, а 3,8 % до 660 °С. Добавка неодима в количестве всего 0,5 % мас. способствует повышению температуры возгорания до 780 °С. Иттрий, присутствующий в сплавах типа WE43, обеспечивает повышение температуры возгорания до 750 °С. Это связано с тем, что сформированный оксид может выдерживать деформацию до температуры 650 °С и после достижения этой температуры образующиеся трещины в пленке зарастают новой оксидной пленкой. Имеется информация что сплавы Mg-Zn-РЗМ, содержащие фазы типа LPSO, имеют наиболее высокие температуры возгорания (780-940 °С). Наиболее близкий по составу

к МЛ19 сплав WE43 имеет температуру возгорания на воздухе 750°C по одним данным и 644°C по другим [120].

Однако, добавка легирующих компонентов в сплав в отличие от использования газовых атмосфер может приводить к нежелательным изменениям структуры сплава. Так, известно, что добавление Be в сплав МЛ5 (AZ91) в значительных количествах может приводить к огрублению зерна, правда, последующие исследования показывают, что добавление мишметалла на основе Ce, La, Nd, Pr, позволяет снизить отрицательное влияние Be [247]. Тем не менее, очевидно, что защитная среда при плавке играет ведущую роль в получении качественного сплава. В этой связи работы по совершенствованию защитных газовых сред в настоящее время весьма актуальны.

#### **4.2 Особенности действия защитных атмосфер при плавке магниевых сплавов**

Наиболее перспективным способом защиты расплава является использование газовых атмосфер. В работе [107] было изучено влияние атмосферы SO<sub>2</sub> и фторсодержащих газов на состав оксидной пленки магниевого расплава (чистый магний). В качестве газа носителя использовали чистый азот и синтетический воздух (80% N<sub>2</sub>+20% O<sub>2</sub>). Содержание активной добавки составляло 1 %. Оксидная пленка, сформированная под воздействием защитной атмосферы, состояла из тонкого слоя оксида MgO. Толщина пленки составляла от 100 нм до 1 мкм. В случае использования атмосферы SO<sub>2</sub> пленка содержала немного серы (~1 ат. %). В данном случае механизм защиты основан на формировании достаточной тонкой и плотной пленки MgO. За счёт адсорбции атомов SO<sub>4</sub> или S на поверхности пленки диффузия атомов замедляется. В атмосфере N<sub>2</sub> добавки SO<sub>2</sub> и SF<sub>6</sub> не защищают магний, что указывает на то, что быстрое начальное образование MgO необходимо для получения защитных свойств пленок. В то же время при использовании SF<sub>6</sub> и других фторсодержащих газов, таких как NF<sub>3</sub> (10% в Ar) и ICEON49 (смесь

тетрафторэтана, перфторпропана и изобутана) в плене содержится только фтор, а серы не содержится. С увеличением времени выдержки пленки постепенно становились более толстыми, а соотношение F/O в плёнках увеличились. Наконец, после длительного воздействия фторсодержащих атмосфер образуется фаза  $MgF_2$ .

В работе [89] сделано заключение о том, что Ar и  $N_2$  не могут быть использованы в качестве газов носителей для  $SF_6$  и  $SO_2$ , так как не дают плотных оксидных плёнок. Также в работе определено содержание фтора в магнии, находящемся в равновесии с  $MgF_2$  и показано, что оно при температурах плавки не превышает 100 ppm, а значит, загрязнения сплава фтором при использовании фторсодержащих атмосфер не происходит.

Авторы работы [90] изучали взаимодействие чистого магния с осушенным воздухом, аргоном, смесью осушенного воздуха с 3,5%  $SF_6$  и смесью осушенного воздуха с 3,5% HFC-R134a (1,1,1,2-тертафторэтан  $CF_3CH_2F$ ). Для этого продували магний указанными выше газами. Были определены следующие значения толщин оксидных плёнок: на воздухе 15-150 нм, в атмосфере смеси с  $SF_6$  70-100 нм и в атмосфере смеси с HFC-R134a 30-50 нм. По результатам РФА при использовании всех фторсодержащих атмосфер в структуре присутствовал  $MgF_2$ . Те же исследования проводились авторами для сплава Mg-3%Nd [91]. В этом случае оксидная пленка при продувке сухим воздухом состояла из MgO и  $Nd_2O_3$  и была плотной, а в случае использования аргона пленка была рыхлой и с трещинами. Толщины плёнок были сравнимы с полученными в экспериментах, где использовался чистый магний. Наиболее эффективной атмосферой для защиты сплава Mg-3%Nd была признана атмосфера, содержащая HFC-R134a. Аналогичное исследование было проведено и для сплава Mg-1%Y [92]. Обнаружено, что в атмосфере сухого воздуха на поверхности сплава образуется гладкая и плотная оксидная пленка толщиной 40-60 нм. Под фторсодержащими газовыми смесями поверхностная пленка толщиной 30-50 нм состояла из смеси оксидов и фторида  $MgF_2$ . Более гладкая и компактная пленка с оксидами MgO и  $Y_2O_3$  в

качестве основы образуется в случае использования 3,5%  $\text{SF}_6$  в сухом воздухе и менее гладкая и компактная с большим содержанием  $\text{MgF}_2$  в случае использования 3,5% HFC-R134a в сухом воздухе. Фаза  $\text{MgF}_2$  является ключевой для формирования хорошей защитной плены.

Эффективность смеси HFC-R134a с воздухом была показана на чистом магнии [110, 116]. С увеличением содержания HFC-R134a в защитной атмосфере состав оксидной плены меняется в сторону увеличения содержания фтора и снижения содержания кислорода. Плена состоит из  $\text{MgF}_2$ , C,  $\text{MgO}$ . При содержании 0,5% HFC-R134a и 10 минутной выдержке толщина плены составляет 1-2 мкм. С увеличением содержания HFC-R134a в газовой смеси толщина оксидной плены уменьшается. Достаточная для защиты расплава концентрация HFC-R134a должна составлять 0,1 % при температурах расплава (660-760°C) [110, 116]. При больших температурах концентрация HFC-R134a в смеси может быть увеличена. Та же газовая атмосфера была использована и для плавки сплава AZ91 (Mg15) [111-113]. С увеличением температуры расплава скорость окисления росла, а доля  $\text{MgF}_2$  в оксидной плене снижалась. При температуре 760°C и при содержании 0,1% HFC-R134a оксидная пленка состоит из  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{MgF}_2$ , а при содержании 1,0% HFC-R134a пленка состоит из  $\text{MgF}_2$  и C. Кинетика окисления чистого магния и сплава AZ91 в изучаемых атмосферах различна. Защитные свойства 1% смеси HFC-R134a с воздухом опробовали на магнии и сплавах ZK60 и ME20 [114]. Было показано, что скорость окисления сплавов была ниже, чем скорость окисления чистого магния. Оксидная пленка на чистом магнии состояла из  $\text{MgF}_2$ , C,  $\text{MgO}$ , как и в ряде других работ [110,116]. Пленка, образовавшаяся на сплаве ZK60 дополнительно содержала фазу  $\text{ZrF}_4$ , а на сплаве ME20 содержала фазу  $\text{CeF}_4$ . Авторы связывают хорошие защитные свойства плёнок, образовавшихся на сплавах, с наличием в их составе указанных выше фторидов циркония и церия.

В работе [93] для защиты сплава AZ91 использовалась смесь HFC-R134a/ $\text{N}_2$  и достаточной была признана концентрация 0,003% при условиях полной герметичности печи. Также было показано, что замещение части азота



на воздух приводит к снижению содержания фтора в оксидной плёнке и увеличению содержания кислорода. Указывается, что при содержании 0,01% HFC-R134a защитные свойства сохранялись и при температуре 856 °C.

В работе [27] изучали взаимодействие магния с газовыми атмосферами воздух/SF<sub>6</sub> с содержанием SF<sub>6</sub> 0,1; 0,3 и 1% при различном времени выдержки. Расход газа составлял 1000 мл/мин. Увеличение времени выдержки с 1 минуты до 100 минут незначительно влияет на состав оксидной плёнки, состоящей из MgO и MgF<sub>2</sub>. Увеличение содержания SF<sub>6</sub> в газовой смеси способствует повышению содержания фтора и снижению содержания кислорода в оксидной плёнке. Толщина оксидной плёнки при выдержке в течение 1 часа в атмосфере воздуха с 0,3 SF<sub>6</sub> составила 500 нм. В работе [108] проводили аналогичный эксперимент, но при содержании SF<sub>6</sub> до 2 %. Авторам также удалось обнаружить защитный слой MgF<sub>2</sub>. Толщина слоя MgF<sub>2</sub> составила от 300 нм до 3 мкм. Также было показано, что при высоких температурах за счёт высокого давления пара магния происходит разрушение слоя MgF<sub>2</sub>. В работе [109] исследовали параметры оксидной плёнки, полученной на сплаве AZ80 при его взаимодействии с атмосферой 2 % SF<sub>6</sub>/воздух. Было показано, что наличие алюминия в сплаве приводит к образованию шпинели, повышающей защитные свойства оксидной плёнки. В работе [102] изучали процесс плавки сплава AZ91 в атмосфере, содержащей от 0,1 до 1,5 % SF<sub>6</sub>, а в качестве газа носителя использовали смесь CO<sub>2</sub> с 10 % воздуха. Повышение температуры расплава способствует повышению содержания фтора в оксидной плёнке. Содержание SF<sub>6</sub> в защитном газе практически не влияет на толщину оксидной плёнки, в то время как увеличение времени выдержки и температуры расплава способствуют её увеличению.

В работах [95-96] изучали воздействие на магнией газовой атмосферы SO<sub>2</sub>. Эксперименты проводили при содержаниях SO<sub>2</sub> до 2 % с использованием в качестве газа носителя азота. Расход газовой смеси составил 1000 мл/мин. Было показано, что с увеличением концентрации SO<sub>2</sub> в газовой атмосфере повышается толщина оксидной плёнки. Поверхность плёнки при содержании

0,1 и 0,3 %  $\text{SO}_2$  была гладкой. При больших содержаниях газа поверхность плёны становится неровной. В составе плёны присутствовали магний, кислород и сера. Содержание кислорода и серы увеличивалось при увеличении содержания  $\text{SO}_2$  в газовой смеси. Плёна состояла из  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgS}$  и  $\text{MgSO}_4$ . Для обеспечения высоких защитных свойств важно образование  $\text{MgSO}_4$ , которое возможно при содержании  $\text{SO}_2$  более 0,5 %. Результаты аналогичных экспериментов, где в качестве газа носителя использовалась смесь азота и воздуха, представлены в работах [97-98]. Обнаружено что при одинаковых содержаниях  $\text{SO}_2$  смеси, содержащие небольшое количество или вообще не содержащие азота обладают наилучшими защитными свойствами. При этом также оказалось, что при увеличении содержания воздуха толщина оксидной плёны уменьшалась. В случае использования составов газовых атмосфер, не обладающих защитными свойствами, образовывалась оксидная плёна толщиной 8-9 мкм, а при использовании составов с высокими защитными свойствами образовывалась оксидная плёна толщиной 2-4 мкм. При этом плёна с высокими защитными свойствами состояла из четырёх слоёв:

- 1) внутренний  $\text{MgO}+\text{MgS}$ ;
- 2) слой  $\text{MgO}$ ;
- 3) слой  $\text{MgO}+\text{MgSO}_4$ ;
- 4) внешний слой  $\text{MgSO}_4$ .

В работах [99-100] изучали взаимодействие сплава AZ91 (МЛ5) с 0,5 %  $\text{SO}_2$ . В качестве газа носителя использовали смесь воздуха и азота в различном соотношении. Показано, что защитная плёнка образуется только в случае использования в газовой смеси носителя большого количества воздуха (>90 %). Добавление воздуха приводит к увеличению содержания кислорода и серы в оксидной плёне. При малом содержании воздуха (менее 40 %) в оксидной плёне не содержится сера. Оксидная плёна преимущественно состоит из смеси  $\text{MgO}$  и  $\text{MgS}$ . При длительной выдержке в оксидной плёне образуется  $\text{MgSO}_4$  и

её защитные свойства снижаются. MgS имеет значение фактора Пиллинга – Бэдвордса 1,4.

Иногда добавки повышающие температуры возгорания используются совместно с газовыми атмосферами. Так в работе [117] было исследовано влияние добавок Ca и Be в магний на температуру возгорания сплава при плавке в атмосфере смеси 10 % SF<sub>6</sub> в CO<sub>2</sub>. В этом случае оксидная пленка состояла из CaO, MgO и BeO.

В работе [94] сравнивали процессы плавки сплава Mg-7,2 % CaO в атмосферах воздуха и смеси SF<sub>6</sub>/Ar. В этом случае на воздухе образуется оксидная пленка из смеси CaO и MgO толщиной 900 нм. При плавке в атмосфере SF<sub>6</sub>/Ar образуется слой из тех же оксидов толщиной 200 нм, то есть образования MgF<sub>2</sub> не происходило. Это означает, что при наличии в сплаве кальция именно он определяет защитные свойства оксидной пленки сплава и использование защитной атмосферы нецелесообразно.

В работах [124-125] показано, что при плавке сплава Mg-3,5%Y-0,8%Ca в атмосфере осушенного воздуха температура возгорания превышает 900°C. Также указывается, что оксидная пленка в этом случае двухслойная. Внешний слой состоит из оксидов MgO и CaO, а внутренний слой из Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В работе [248] изучалась температура возгорания сплавов Mg-Y-Ca-Ce. Ряд сплавов (например Mg-3%Y-0,8%Ca-0,2%Ce) имели температуру возгорания выше 940 °C. В таких сплавах оксидная пленка состоит из оксидов MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO.

В работе [115] исследовали влияние газовых смесей (0,3 % SF<sub>6</sub> или 0,3 % HFC-R134a или 0,3 % SO<sub>2</sub>)/воздух на температуру возгорания и состав оксидной пленки сплавов AZ91 и AM60B. Смесь, содержащая HFC-R134a показала хорошие защитные свойства при всех условиях, в том числе при перемещении расплава в атмосферу окружающего воздуха, что важно для реальных условий заливки. Так время до возгорания при температуре 720°C для атмосфер (0,3 % SF<sub>6</sub>, HFC-R134a, SO<sub>2</sub>)/воздух составило 98, 156 и 9 секунд соответственно. В случае же закрытой атмосферы достаточная концентрация газа HFC-R134a в воздухе может составлять 0,03 %. Содержание фтора в

оксидной плёнке образованной HFC-R134a выше, чем в образованной SF<sub>6</sub> (по данным [115] при плавке в атмосфере с SF<sub>6</sub> содержание в оксидной плёнке MgF<sub>2</sub> составляет 13 %, а при плавке в атмосфере, содержащей HFC-R134a, содержание MgF<sub>2</sub> в оксидной плёнке доходит до 50 %). С увеличением времени выдержки содержание фтора в оксидной плёнке растёт, а кислорода снижается при использовании обоих газов. Указывается, что HFC-R134a является хорошим кандидатом для замены SF<sub>6</sub>, но только в случае использования его в смеси с N<sub>2</sub> или CO<sub>2</sub> в качестве газа носителя. В этой работе [115], также имеются сведения о негативном воздействии на оборудование (ускорение коррозии) из-за наличия паров HF, появляющихся в процессе плавки при разложении реагента HFC-R134a.

Авторы работы [103] изучали возможность использования газовой атмосферы, где в качестве газа носителя использовался CO<sub>2</sub> или сухой воздух, а в качестве активного газа 0,5-2 % HFC-R134a в промышленных условиях на предприятии “Magnesium electron”. Результаты более чем 150 плавок сплавов Mg-Al-Zn, показали, что HFC-R134a в смеси как с воздухом, так и с CO<sub>2</sub> может обеспечить такую же защиту как атмосферы, содержащие SF<sub>6</sub> или SO<sub>2</sub>. Показано, что для более высоких температур ведения плавки требуется большая концентрация HFC-R134a в газовой смеси, что актуально для сплавов содержащих цирконий. Также наблюдалось повышенное содержание HF в атмосфере тигля (рядом с печью ПДК HF не было превышено) в том случае, когда в качестве газа носителя использовался сухой воздух. По стоимости замена SF<sub>6</sub> на HFC-R134a привела к снижению стоимости защитной газовой смеси (с учётом снижения расхода) более чем в два раза.

В работе [104] изучалось образование защитного слоя при плавке магния в атмосфере CO<sub>2</sub> (80-100 %)/воздух. Толщина оксидного слоя MgO-C составила от 500 нм до 12 мкм и она увеличивалась с увеличением времени выдержки и содержания CO<sub>2</sub> в газовой смеси. Было показано, что повышение содержания CO<sub>2</sub> способствует повышению защитных свойств оксидной плёнки.

С экологической точки зрения  $\text{SF}_6$  имеет очень сильное влияние на глобальное потепление (GWP – gas warming potential). Альтернативой являются различные фторсодержащие соединения (HFC-R134a, HFE7100, Novac 612 и др.), которые находятся в стадии обсуждения в ЕС, так как их GWP значительно меньше чем у  $\text{SF}_6$ . Возможно применение  $\text{BF}_3$ , для которого  $\text{GWP}=0$ . Но в то же время это высокотоксичный и едкий газ. В качестве замены также рекомендуется  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$  но и по их использованию имеется ряд вопросов, так как  $\text{SO}_2$  является токсичным газом, а  $\text{CO}_2$  может диссоциирует с образованием CO, который также токсичен.

Важным является вопрос влияния газовых атмосфер на образование неметаллических включений в сплавах. Так использование  $\text{SO}_2$  приводит к образованию  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{MgS}$ , а использование атмосфер, содержащих  $\text{SF}_6$  или другие фторсодержащие газы к образованию  $\text{MgO}$  и  $\text{MgF}_2$  [249]. В связи с этим, при использовании газовых атмосфер важной является правильная организация процесса плавки и заливки расплава, которая позволит минимизировать загрязнение расплава.

В работе [105] в качестве защитной атмосферы для плавки магния и сплавов AZ91D, AM60 использовали снег  $\text{CO}_2$  (чешуйчатый сухой лед). Технология была опробована как на малых объёмах расплава (3 кг), так и на промышленной печи (200 кг).

В работах [243, 244] представленные различные коммерческие решения (процессы) получения газовых атмосфер, предлагаемые на рынке различными производителями. Авторы выделяют следующие смеси на замену содержащих  $\text{SF}_6$  и  $\text{SO}_2$ :

- 1) AM-Cover<sup>TM</sup> (содержит HFC-R134a);
- 2) NOVEC<sup>TM</sup> 612 (содержит  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ );
- 3) MagShield System (содержит  $\text{BF}_3$ );
- 4) COOLCOM (снег  $\text{CO}_2$ ).

Все эти составы имеют определённое влияние на окружающую среду, но гораздо меньшее, чем  $\text{SF}_6$ . Наиболее экологичной технологией следует считать COOLCOM.

Исходя из вышеизложенного можно сформулировать следующие задачи исследования:

1. Определить состав сплава МЛ19 после его выдержки в течение 1 часа при температуре (760-780°C) в атмосферах, где в качестве активного газа используется  $\text{SF}_6$  или HFC-R134a, а в качестве газа носителя сухой воздух, двуокись углерода или азот.
2. Определить состав оксидной плёны образовавшейся над расплавом сплава МЛ19 после его выдержки в течение 1 часа при температуре (760-780°C) в атмосферах, где в качестве активного газа используется  $\text{SF}_6$  или HFC-R134a, а в качестве газа носителя сухой воздух, двуокись углерода или азот.

### **4.3 Изучение влияния защитной атмосферы на процесс плавки магниевого сплава**

#### **4.3.1 Исходные материалы**

В качестве шихты использовали готовый сплав МЛ19 ГОСТ 2856-79 производства «СОМЗ» – Соликамский опытно-металлургический завод (Соликамск). Состав сплава в соответствии с сертификатом качества № 6347 представлен в таблице 16. Как видно, состав сплава соответствует ГОСТ 2856-79 как по основным элементам, так и по примесям. Поскольку основным методом исследования состава в работе являлся микрорентгеноспектральный анализ, дополнительно определили состав сплава методом микрорентгеноспектрального анализа. Использовали сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega 3 SBH с приставкой энергодисперсионного микроанализа Oxford. Состав сплава определяли на двух образцах, вырезанных из центра и края слитка сплава МЛ19. На каждом образце анализировали три участка площадью 1x1 мм. Состав сплава по

результатам микрорентгеноспектрального анализа также приведён в таблице 16. Видно, что содержание Nd и особенно Y в сплаве по результатам микрорентгеноспектрального анализа значительно отличаются от содержания, представленного в сертификате качества. Очевидно, что спектральный метод, используемый в заводских условиях гораздо точнее, чем микрорентгеноспектральный анализ, но для того чтобы сравнивать исходный состав сплава с составом сплава после его переплава в атмосфере защитного газа и определения угара элементов лучше использовать именно результаты микрорентгеноспектрального анализа.

Таблица 16 – Фактический химический состав сплава МЛ19 и состав по ГОСТ 2856-79

| Состав сплава                | Содержание основных элементов, % мас. |         |         |         |         | Содержание примесей, % мас. |         |         |          |         |          |         |         |
|------------------------------|---------------------------------------|---------|---------|---------|---------|-----------------------------|---------|---------|----------|---------|----------|---------|---------|
|                              | Mg                                    | Zn      | Zr      | Nd      | Y       | Al                          | Si      | Fe      | Ni       | Cu      | Be       | проч.   | сумма   |
| По сертификату производителя | осн.                                  | 0,41    | 0,58    | 2,11    | 1,92    | 0,01                        | 0,001   | 0,004   | 0,002    | 0,004   | 0,0005   | <0,14   | 0,017   |
| Анализ                       | осн.                                  | 0,41    | 0,68    | 1,85    | 2,41    | -                           | -       | -       | -        | -       | -        | -       | -       |
| ГОСТ 2856-79                 | осн.                                  | 0,1-0,6 | 0,4-1,0 | 1,6-2,3 | 1,4-2,2 | до 0,03                     | до 0,03 | до 0,01 | до 0,005 | до 0,03 | до 0,001 | до 0,14 | до 0,25 |

#### 4.3.2 Описание экспериментальной установки и методики проведения исследований

Для изучения взаимодействия магниевых расплава с газовыми атмосферами была собрана специальная установка, состоящая из печи и системы смешения и подачи газов [245]. На рисунке 79 представлена схема экспериментальной установки. Активный газ ( $\text{SF}_6$  или фреон HFC-R134a) из баллона 1 через редуктор подавался в ротаметр 2, на котором был установлен необходимый расход газа. Из ротаметра активный газ подавался в смеситель

3. Газ носитель (двуокись углерода или азот) из баллона 4 через редуктор подавался в ротаметр 5, на котором был установлен расхода газа. Из ротаметра газ носитель также подавался в смеситель 3. На рисунке 80 представлен внешний вид системы смешивания и подачи газов.

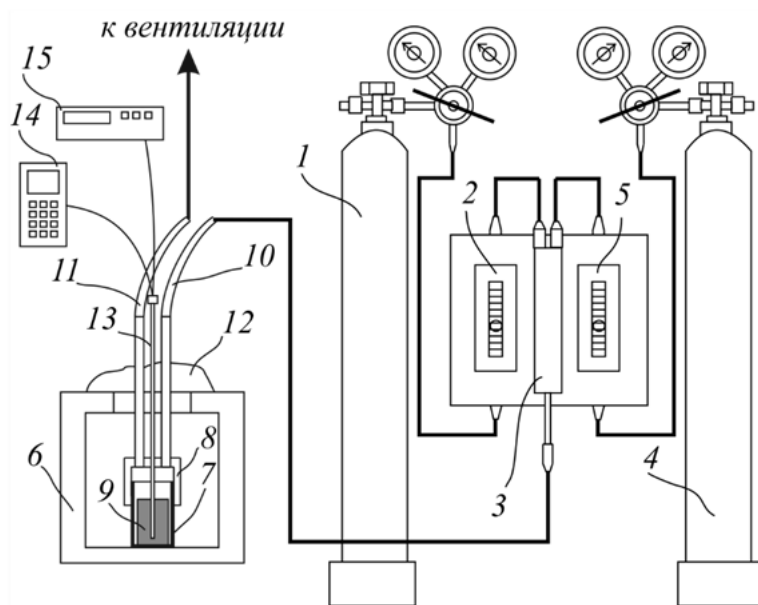


Рис. 79 – Схема экспериментальной установки для изучения взаимодействия магниевого расплава с газовыми атмосферами, где:

- 1 – баллон с активным газом (шестифтористой серой или фреоном HFC-R134a); 2 – ротаметр для контроля расхода активного газа;
- 3 – смеситель; 4 – баллон с газом носителем (двуокисью углерода или азотом);
- 5 – ротаметр для контроля расхода газа носителя; 6 – печь; 7 – стальной тигель; 8 – стальная крышка; 9 – шихтовая заготовка из сплава МЛ19;
- 10 – трубка для подвода смеси газов; 11 – трубка для отвода смеси газов;
- 12 – каолиновая вата; 13 – хромель-алюмелевая термопара в стальном кожухе; 14 – термоизмеритель; 15 – блок управления печью.





Рис. 80 – Внешний вид системы смешения газов.

В печь сопротивления 6 устанавливался стальной тигель 7 со стальной крышкой 8. В тигель устанавливалась шихтовая заготовка 9 из сплава МЛ19. Её поверхность со всех сторон зачищалась на наждачном круге. Масса шихтовой заготовки составляла 140-150 г. В стальную крышку были вварены две трубки с диаметром канала 15 мм для подвода 10 и отвода 11 смеси газа носителя с активным газом. На рисунке 81 представлен внешний вид крышки с вваренными трубками. Отводимый через трубку 11 газ через шланг отводился в вентиляцию. Чтобы обеспечить герметичность тигля крышка насаживалась на тигель внахлест. Получившийся зазор промазывали замазкой, приготовленной из смеси маршалита и жидкого стекла. Открытую часть печи закрывали каолиновой ватой 12. В тигле была установлена хромель-алюмелевая термопара 13 в стальном кожухе диаметром 5 мм. На кончик термопары надевали алундовый колпачок, чтобы после проведения эксперимента её можно было извлечь и использовать повторно. Термопара была подключена к термоизмерителю 14 и блоку управления печи 15. Использовали термоизмеритель ВТМ-4208SD фирмы Lutron (Израиль). С помощью термопары 13, расположенной в тигле, управляли нагревом печи. На

рисунке 82 представлен внешний вид экспериментальной установки (без системы смешения газов).



Рис. 81 – Внешний вид стальной крышки тигля с герметично сваренными трубками для подвода и отвода газовой смеси.



Рис. 82 – Внешний вид экспериментальной установки.

Эксперимент осуществлялся следующим образом. Включали нагрев печи и одновременно начинали подавать смесь активного газа и газа носителя. Состав и расход газовых смесей представлен в таблице 17.

Таблица 17 – Состав газовых смесей и их расход

| №<br>экспта | Газ носитель        |                   |                      | Активный газ    |                   |                      |
|-------------|---------------------|-------------------|----------------------|-----------------|-------------------|----------------------|
|             | Тип                 | Расход,<br>мл/мин | Содержание,<br>% об. | Тип             | Расход,<br>мл/мин | Содержание,<br>% об. |
| 1*, 10      | CO <sub>2</sub>     | 1000              | Осн.                 | SF <sub>6</sub> | 10                | 1                    |
| 2*, 9       | N <sub>2</sub>      | 1000              | Осн.                 | SF <sub>6</sub> | 10                | 1                    |
| 3*, 11      | N <sub>2</sub>      | 1000              | Осн.                 | SF <sub>6</sub> | 100               | 10                   |
| 4           | Осушенный<br>воздух | 1000              | Осн.                 | SF <sub>6</sub> | 10                | 1                    |
| 6, 7        | CO <sub>2</sub>     | 1000              | Осн.                 | фреон HFC-R134a | 10                | 1                    |
| 5, 8        | N <sub>2</sub>      | 1000              | Осн.                 | фреон HFC-R134a | 10                | 1                    |
| 12, 13      | N <sub>2</sub>      | 1000              | Осн.                 | фреон HFC-R134a | 100               | 10                   |

\*Реальные значения расхода газов для этих экспериментов были ниже

В качестве газа носителя использовали двуокись углерода (CO<sub>2</sub>) высшего сорта, азот (N<sub>2</sub>) особой чистоты марки 5,0 и в одном эксперименте (под номером 4 в таблице 17) осушенный воздух, полученный путём пропускания сжатого воздуха из компрессора через осушитель COOL 10 (C0) 230/50 фирмы Chicago Pneumatic. В качестве активных газов использовали шестифтористую серу (SF<sub>6</sub>) и фреон HFC-R134a. Расход газа носителя задавали равным 1000 мл/мин. Расход активных газов был различным и составлял 10 и 100 мл/мин, что соответствует 1 или 10 об. % от объёма газа носителя. Для проведения первых четырёх экспериментов (1-4 в таблице 17) для подвода и отвода газов использовались стальные трубки с внутренним диаметром 3 мм. Было обнаружено, что по окончании экспериментов трубка, через которую отводился газ, забивалась. По всей видимости, в данном случае

в ходе эксперимента из-за накопления окислов изменялось эффективное сечение трубки. Можно предположить, что в ходе этих экспериментов реальный расход газа был ниже 1000 мл/мин. Далее результаты этих экспериментов будут обозначаться как полученные при малом расходе газовой смеси, а все остальные как полученные при большом расходе (1000 мл/мин) газовой смеси, так как эксперименты 5-13 проводились с новыми трубками, для которых диаметр канала составлял 15 мм. В этих экспериментах трубка, через которую отводился газ не зарастала продуктами окисления.

Нагрев осуществлялся до температуры 780°C. После достижения этой температуры производилась выдержка в течение одного часа. После этого печь выключали. На рисунке 83 представлены записанные с помощью термоизмерителя графики нагрева, полученные в ходе экспериментов 7, 8, 11 и 12. Видно, что графики практически идентичны и на них имеются характерные области и точки.

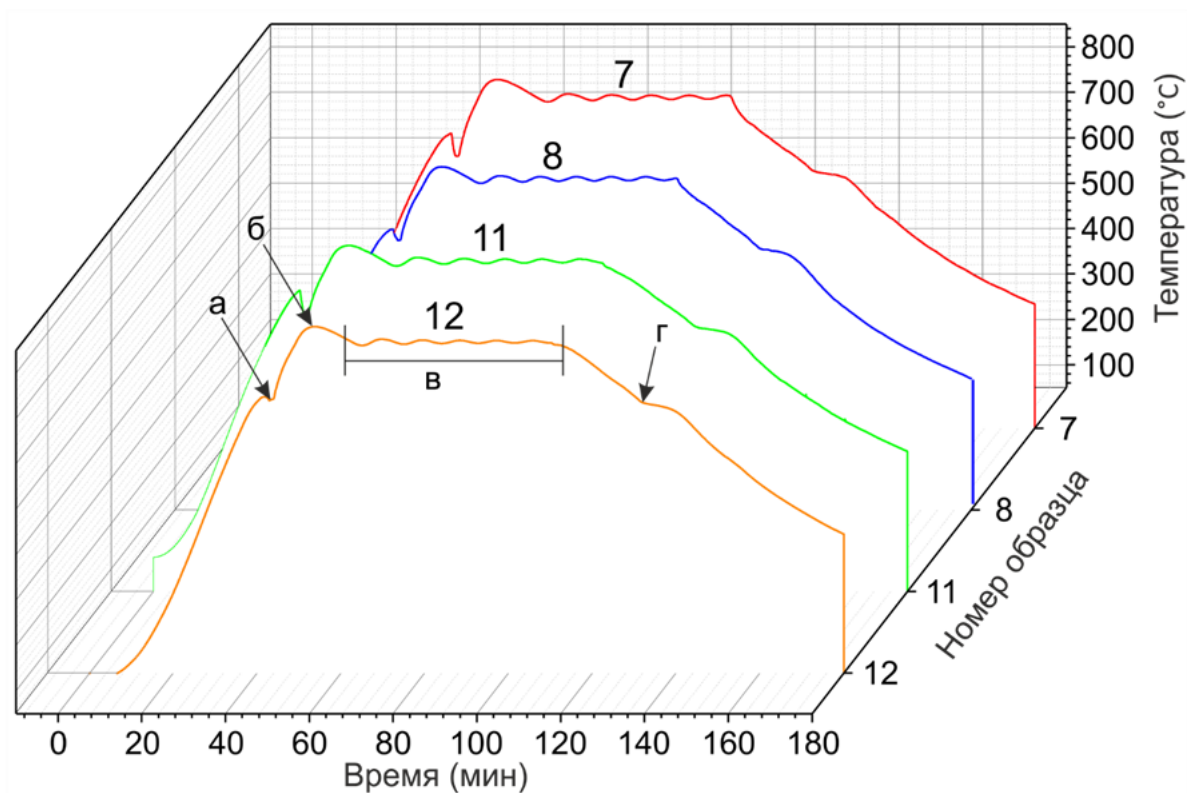


Рис. 83 – Графики нагрева и охлаждения, записанные в ходе эксперимента.

Средняя скорость нагрева, определённая по графику, составила  $\sim 22\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . На кривых имеется точка *а*. В этот момент происходило резкое падение температуры до  $650\text{--}660^{\circ}\text{C}$  связанное с началом плавления шихтовой заготовки. Далее температура снова начинала повышаться и доходила до пикового значения, обозначенного на графиках *б*. Среднее значение этой точки составило  $820^{\circ}\text{C}$ . Это повышение температуры связано с инерционностью печи. Далее температура понижалась и находилась в пределах  $780\pm 10^{\circ}\text{C}$  (участок обозначенный *в*). После часовой выдержки нагрев выключали и извлекали тигель из печи. На участке графика, соответствующем охлаждению, можно видеть точку *г*, появление которой связано с выделением тепла при кристаллизации сплава. Средняя температура в точке *г* составила  $\sim 630^{\circ}\text{C}$ , что близко к температуре ликвидуса сплава МЛ19. По графику была рассчитана средняя скорость охлаждения, которая составила  $\sim 6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

После остывания крышку отделяли от тигля. Внешний вид слитка в тигле, полученного в ходе первого эксперимента, представлен на рисунке 84.



Рис. 84 – Внешний вид слитка в тигле после затвердевания расплава.

С помощью механической пилы отрезали доннюю часть тигля вместе со слитком. Для каждого эксперимента использовался новый тигель. Вырезали

образцы для анализа состава оксидной пленки и для химического анализа. Схема вырезки образцов представлена на рисунке 85.

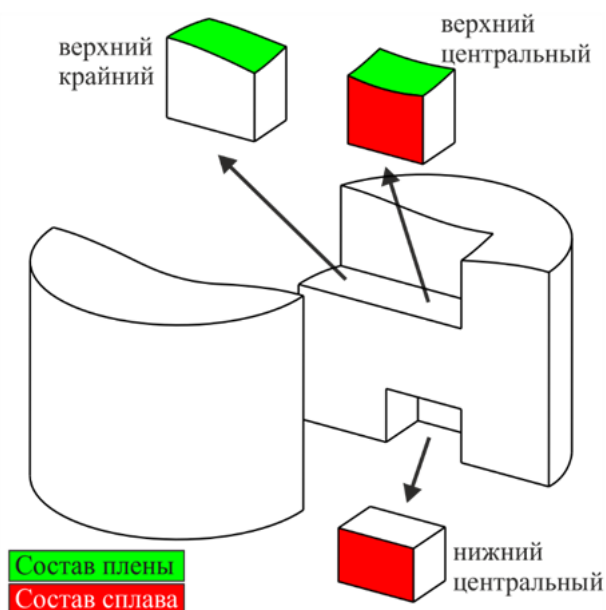


Рис. 85 – Схема разрезки слитка. Разными цветами обозначены зоны где измерялся состав пленки (зеленый) и состав сплава (красный).

Из каждого слитка вырезали три образца. Нижний центральный и верхний центральный образцы использовались для определения состава сплава и последующего вычисления угара легирующих элементов. Верхний центральный и верхний крайний образцы использовались для анализа состава оксидной пленки на поверхности слитка. Области, для которых проводился анализ, обозначены на схеме соответствующим цветом.

Для анализа состава оксидной пленки, состава сплава и изучения микроструктуры использовали сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega 3 SBH с приставкой энергодисперсионного микроанализа Oxford. Состав сплава определяли с помощью микрорентгеноспектрального анализа на трёх участках с размерами 1x1 мм.

### **4.3.3 Влияние состава газовых атмосфер на угар элементов сплава МЛ19 в процессе плавки**

Все эксперименты прошли успешно кроме одного, где в качестве газа носителя использовался осушенный воздух (эксперимент 4). При его проведении произошло возгорание расплава и было принято решение отказаться от использования осушенного воздуха. В дальнейшем в результатах этот эксперимент не упоминается.

На рисунке 86 представлен химический состав образцов, вырезанных из слитков, полученных в ходе эксперимента. Для каждого сочетания газовой смеси проводилось по два эксперимента. Поскольку скорость охлаждения слитков была малой, то наблюдалась значительная разница между содержанием элементов вверху и внизу слитка. По этой причине для каждого варианта состава газовой смеси представлено 4-е экспериментальных значения, два из которых определены на образцах, вырезанных из верхней части слитков, а два других из нижних частей. Пунктирной линией на графиках показано среднее содержание элементов в исходном сплаве по результатам микрорентгеноспектрального анализа. С учётом доверительных интервалов видно, что угар в слитках по каждому из элементов практически отсутствует. Можно сделать вывод, что использование всех сочетаний газовых смесей не приводит к значительному избирательному угару компонентов при выдержке в них расплава в течение 1 часа при температуре 780°C. Из графиков видно, что содержание легирующих элементов обычно выше в нижней части слитка. Это особенно хорошо видно для циркония (рис. 86, в). Сказать, что в обычных условиях плавки будет получен аналогичный результат нельзя.

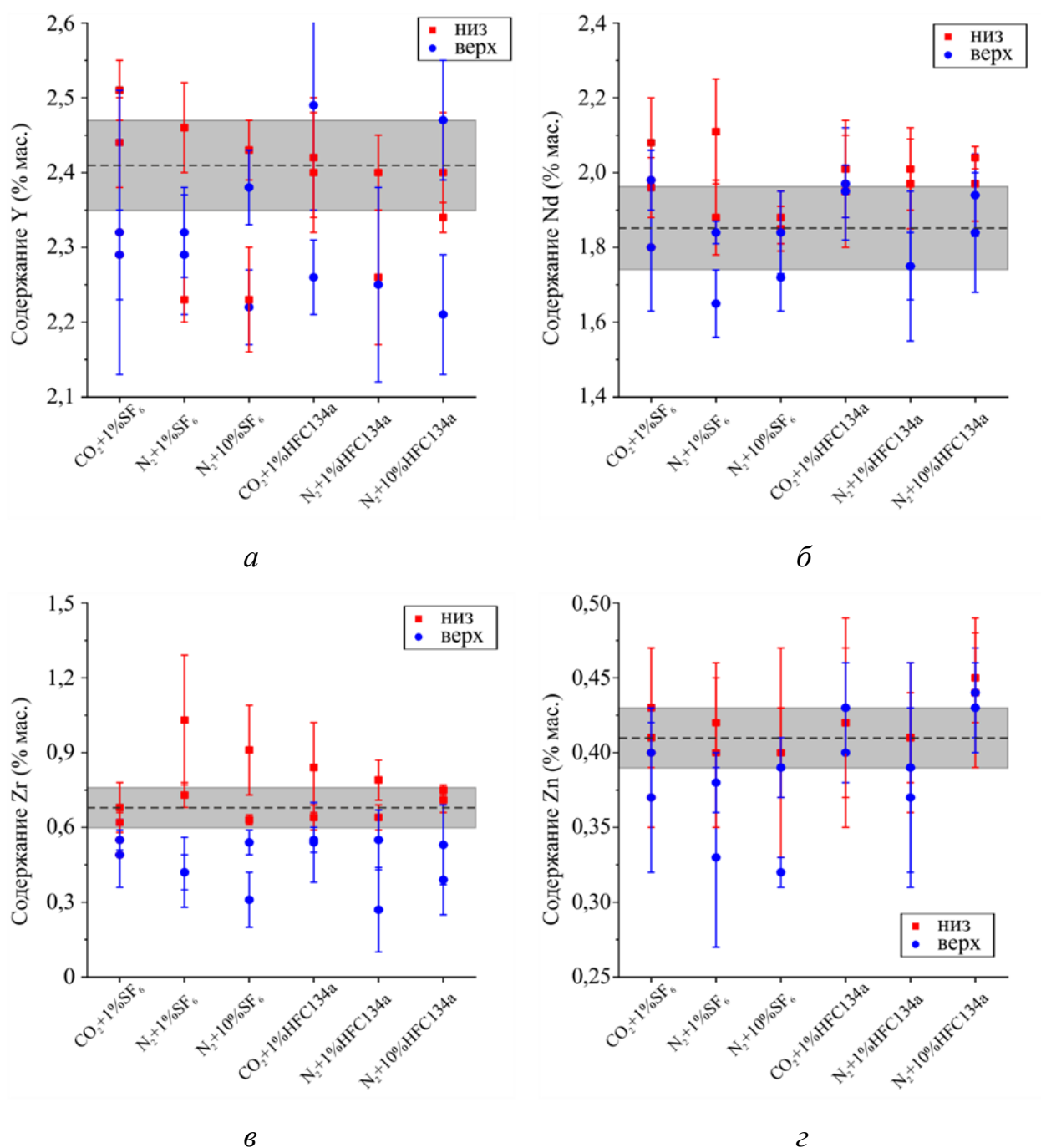


Рис. 86 – Содержание элементов в сплавах, *а* – Y; *б* – Nd; *в* – Zr; *г* – Zn.

В обычных условиях плавки происходит периодическое перемешивание расплава с нарушением поверхностной оксидной пленки. По этой причине угар элементов в реальных условиях будет гораздо выше. С другой стороны данные результаты полезны для сравнения действия различных газовых сред в процессе литья под низким давлением. В данном случае условия будут иметь некоторое сходство с экспериментальными. В любом случае можно сделать



вывод о том, что угар при плавке в атмосферах, где в качестве газа носителя используются  $\text{CO}_2$  или  $\text{N}_2$ , а в качестве активного газа  $\text{SF}_6$  или фреон HFC-R134a одинаков для всех компонентов и имеет незначительную величину.

#### 4.3.4 Изучение плены, образующейся на поверхности слитков из сплава МЛ19 при выплавке в различных газовых атмосферах

На рисунке 87 представлен внешний вид поверхности слитков, полученных при переплаве исходной заготовки из сплава МЛ19 в различных газовых атмосферах [245]. Видно, что даже слитки, выплавленные в одинаковых газовых атмосферах (таблица 17), имеют достаточно различный внешний вид поверхности. Если для пар слитков 1-10, 2-9 и 3-11 это допустимо, поскольку слитки 1, 2, 3 и слитки 10, 9, 11 получены при различном расходе смеси газа носителя и активного газа и их нельзя сравнивать, то для пар слитков 5-8 и 12-13 это не вполне показательно.

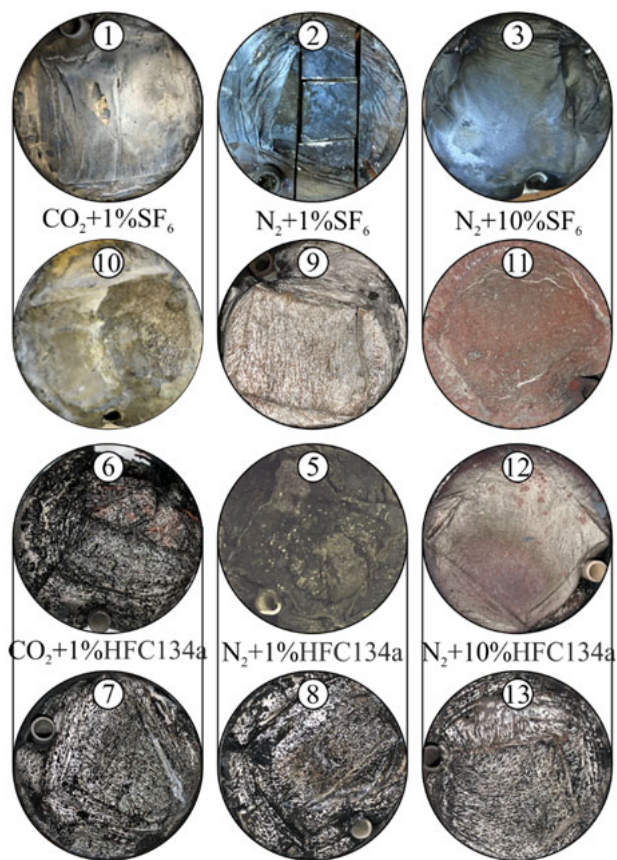


Рис. 87 – Внешний вид поверхности слитков.

С другой стороны, внешний вид поверхности оксидной плёны определяется многими факторами, в том числе её толщиной. По этой причине делать какие-то выводы на основании внешнего вида поверхности нельзя.

В таблице 18 представлен химический состав плёны на поверхности слитков, полученных при переплаве исходной заготовки из сплава МЛ19 в различных газовых атмосферах. Состав определяли с помощью микрорентгеноспектрального анализа. Результаты для каждого эксперимента представляют собой средний состав, определённый путём анализа 6 участков с размерами 1х1 мм на двух образцах. Видно, что наиболее характерными элементами, содержащимися в оксидной плёнке, являются Mg, O, F, C. Из компонентов сплава в наибольшем количестве в состав плёны входят Y и Zr. Следует также отметить, что по результатам практически всех экспериментов (кроме 1, 2 и 3 где был малый расход газов) характерно наличие железа в составе оксидной плёны на поверхности образца.

Были построены графики, показывающие содержание элементов в оксидной плёнке при плавке в различных газовых атмосферах, представленные на рисунке 88. На рисунке 88 показано содержание Mg, Y, F, O, C и Zr в массовых процентах. Эти результаты были получены в ходе экспериментов 1, 2 и 3, где, как было указано ранее, наблюдался пониженный расход газовой смеси. Во всех случаях плёнка состоит в основном из оксидов магния, иттрия и, возможно, циркония, а также фторида магния. Видно, что в экспериментах с 1% SF<sub>6</sub> наблюдается очень малое содержание F в составе плёны. В то же время в атмосфере с 10 % SF<sub>6</sub> доля фторида магния значительно возрастает (содержание фтора увеличивается до 25 % мас.). Также следует отметить, что в экспериментах, где в качестве газа носителя использовался азот, наблюдается высокое содержание циркония в плёнке (выше 15 % мас.). Возможно, что в данном случае в структуре плёны образуется именно нитрид циркония. Определить азот с помощью микрорентгеноспектрального анализа достаточно сложно, так как при определении содержания лёгких элементов, таких как N, C, O и F микрорентгеноспектральным методом наблюдается

большая ошибка, причём для азота она наибольшая. Определить в каком виде в плёнке содержится углерод сложно из-за того, что любые органические соединения будут способствовать повышению его содержания.

Таблица 18 – Химический состав поверхности образцов

| Эксперимент                                    | Содержание элемента, % мас. |      |     |      |     |      |      |      |     |     |     |
|------------------------------------------------|-----------------------------|------|-----|------|-----|------|------|------|-----|-----|-----|
|                                                | Mg                          | Y    | Nd  | Zr   | Zn  | O    | C    | F    | N   | S   | Fe  |
| 1, 10<br>(CO <sub>2</sub> +1%SF <sub>6</sub> ) | 43,5                        | 8,9  | 1,7 | 5    | 0,1 | 20,1 | 17,5 | 1,6  | 1,1 | 0,1 | 0   |
|                                                | 26,4                        | 4    | 0,7 | 9,2  | 0,2 | 10,2 | 9,4  | 32   | 2,0 | 2,8 | 3   |
| 2, 9<br>(N <sub>2</sub> +1%SF <sub>6</sub> )   | 21,1                        | 10,5 | 0,6 | 18,6 | 0,1 | 32,6 | 13,1 | 0,6  | 2,4 | 0,1 | 0,1 |
|                                                | 31,4                        | 3,3  | 0,3 | 0,2  | 0,4 | 2,6  | 8,3  | 46,2 | 0   | 0,2 | 6,9 |
| 3, 11<br>(N <sub>2</sub> +1%SF <sub>6</sub> )  | 26,6                        | 4,5  | 0,5 | 17,3 | 0,2 | 15,8 | 7,4  | 25,3 | 1,2 | 0,9 | 0,1 |
|                                                | 9,3                         | 3,3  | 0,4 | 0,5  | 0,2 | 5,7  | 9,3  | 51,5 | 0   | 0,1 | 3,4 |
| 6, 7<br>(CO <sub>2</sub> +1%HFC-<br>R134a)     | 26,4                        | 5,9  | 1,2 | 0,2  | 0,1 | 14,5 | 27,8 | 22,5 | 0,2 | 0   | 1   |
|                                                | 25,6                        | 2,7  | 0,5 | 0,1  | 0,1 | 16,8 | 26,7 | 22,3 | 0,3 | 0,1 | 4,5 |
| 5, 8<br>(N <sub>2</sub> +1%HFC-<br>R134a)      | 21,4                        | 4,7  | 1,3 | 1,8  | 0,1 | 24,8 | 13   | 30,4 | 1,4 | 0,1 | 0,2 |
|                                                | 31,2                        | 3,2  | 0,9 | 0,4  | 0,2 | 12,3 | 15,7 | 33,6 | 0,4 | 0   | 1,2 |
| 12, 13<br>(N <sub>2</sub> +10% HFC-<br>R134a)  | 29,6                        | 4,4  | 0,3 | 0,4  | 0,2 | 2,3  | 7,2  | 53,4 | 0   | 0   | 2,1 |
|                                                | 25,6                        | 4    | 0,5 | 0,4  | 0,1 | 8,4  | 28,4 | 28,9 | 0   | 0,2 | 3,4 |

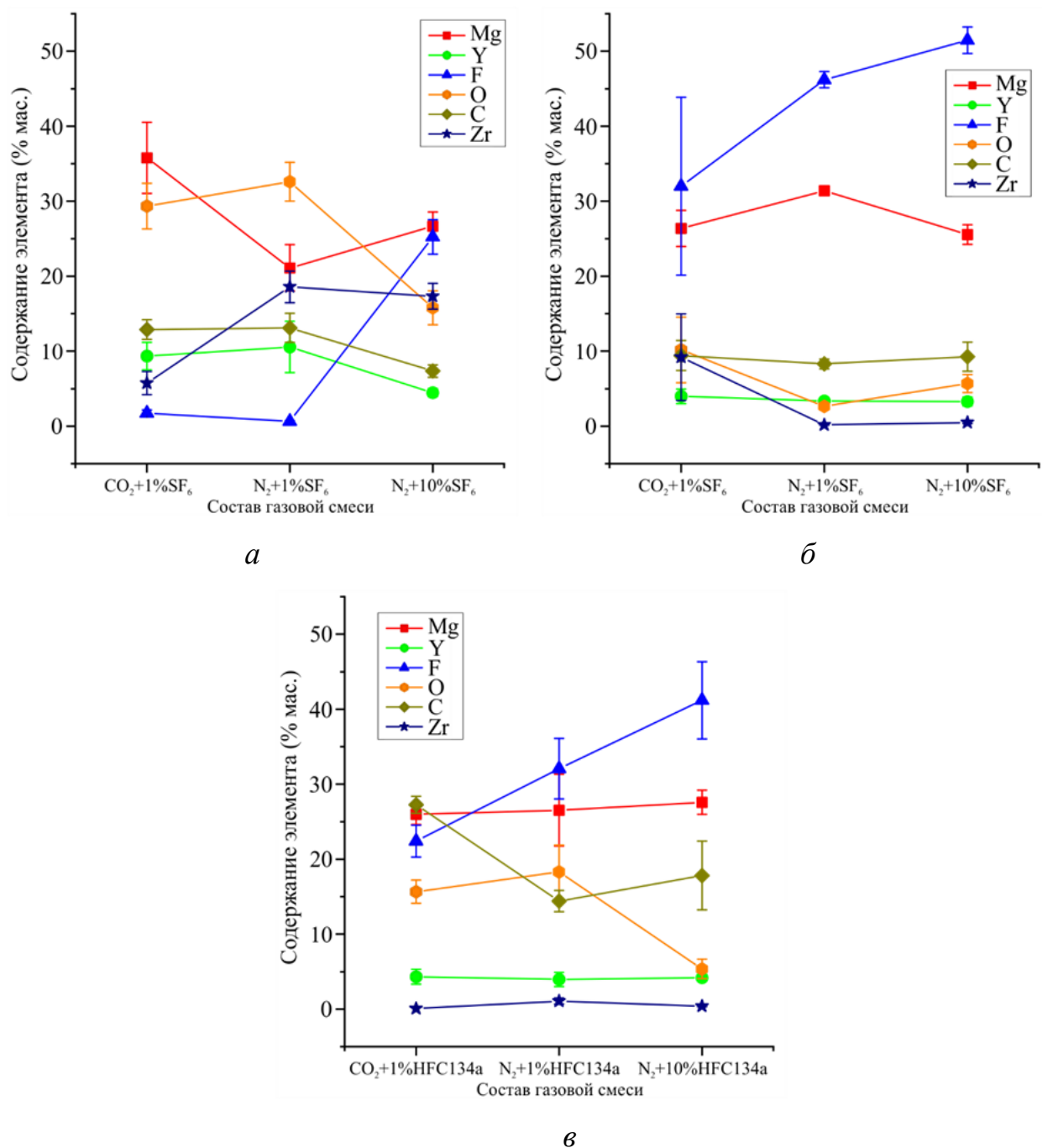


Рис. 88 – Содержание элементов в оксидной плёнке слитков при использовании различных защитных газовых атмосфер. *а, б* – газовые смеси с  $\text{SF}_6$  в качестве активного газа; *в* – газовые смеси с HFC-R134a в качестве активного газа. Малый расход газа (*а*); высокий расход газа (*б, в*).

Выдержка расплава МЛ19 в тех же газовых атмосферах, но при высоком расходе активного газа и газа-носителя (1 л/мин) даёт несколько иные результаты, они представлены на рис. 88, *б*. В данном случае значительно

увеличилось содержание F в оксидной плёнке, что означает увеличение доли фторида магния. При этом при выдержке в атмосфере двуокиси углерода с 1%  $\text{SF}_6$  содержание фтора чуть более 30 % мас., а при выдержке в атмосферах, где газом носителем является азот содержание фтора в оксидной плёнке 45-50 % мас. Естественно, это способствует снижению содержания кислорода в плёнках. Что же касается содержания циркония, то при выдержке расплава в атмосфере двуокиси углерода с 1%  $\text{SF}_6$  его содержание при высоком расходе газовой смеси практически совпадает с полученным при малом расходе. В то же время цирконий практически отсутствует в плёнке сплавов, полученных при выдержке в атмосферах, где газом носителем являлся азот. В целом можно сделать вывод о том, что увеличение расхода  $\text{SF}_6$  способствует увеличению содержания фторида магния в оксидной плёнке и снижению содержания оксидов магния, циркония и иттрия.

На рисунке 88, в представлен состав оксидной плёнки после часовой выдержки расплава МЛ19 при температуре 780°C в атмосферах, где активным газом являлся фреон HFC-R134a. В этом случае состав плёнки вычислялся как среднее между результатами анализа образцов от двух слитков. Речь идёт о парах слитков полученных в ходе экспериментов 6-7; 5-8 и 12-13. Видно, что плёнка состоит из оксидов магния и иттрия, а также фторида магния. Содержание фтора в плёнке растёт при увеличении доли фреона HFC-R134a в газовой смеси также, как и в случае использования атмосферы с  $\text{SF}_6$  в качестве активного газа. Содержание циркония в плёнке в данном случае очень низкое, а содержание иттрия незначительно превышает содержание в сплаве. Главной отличительной особенностью при использовании фреона является наличие в составе оксидной плёнки значительного количества углерода. Оно особенно велико для плёнки, полученной на поверхности слитка, полученного в ходе выдержки расплава в атмосфере  $\text{CO}_2 + 1\% \text{HFC-R134a}$ , и составляет более 25 % мас. Для атмосфер, где в качестве газа носителя используется азот, содержание углерода несколько ниже (15-20% мас.). В данном случае углерод должен

образоваться при разложении фреона, который представляет собой тетрафторэтан и имеет химическую формулу  $\text{CF}_3\text{CFH}_2$ .

С помощью микрорентгеноспектрального анализа был изучен состав фаз оксидных плёнок на поверхности слитков. Стоит отметить, что различные участки плёнок на одном слитке значительно отличались и сделать какие-либо выводы об относительной доле фаз не представлялось возможным. В таблицах 19-21 представлено содержание элементов на различных участках образцов, полученных в ходе экспериментов при использовании в качестве активного газа  $\text{SF}_6$ . Следует отметить, что для определения состава каждой фазовой области анализировали от 3 до 8 одинаковых участков шлифа и вычисляли среднее значение.

Таблица 19 – Состав поверхности образца 10 ( $\text{CO}_2+1\%\text{SF}_6$ )

| Фазовая область | Содержание элемента, % ат. |      |     |      |     |     |      |      |      |     |     |
|-----------------|----------------------------|------|-----|------|-----|-----|------|------|------|-----|-----|
|                 | Mg                         | Y    | Nd  | Zr   | Zn  | O   | C    | F    | N    | S   | Fe  |
| 1               | 30                         | 0,6  | 0,7 | 5,5  | 0,3 | 11  | 27,9 | 12,6 | 11,2 | 0,1 | 0,2 |
| 2               | 54,8                       | 0,5  | 0,3 | 10,5 | 0,1 | 3   | 17,2 | 10,6 | 2,6  | 0,1 | 0,2 |
| 3               | 14,5                       | 11,3 | 0,3 | 0,4  | 0,1 | 7,4 | 17,9 | 46,8 | 0,1  | 0,5 | 0,7 |
| 4               | 21,5                       | 0,9  | 0   | 0    | 0,1 | 1   | 6,9  | 65,8 | 0    | 0   | 3,5 |
| 5               | 67,9                       | 0,9  | 0,4 | 0,1  | 0,1 | 3,4 | 14,2 | 12,5 | 0,2  | 0,1 | 0,1 |
| 6               | 25,9                       | 0,2  | 0   | 0,1  | 0   | 1,5 | 8,6  | 63,7 | 0    | 0   | 0,1 |

Таблица 20 – Состав поверхности образца 9 ( $\text{N}_2+1\%\text{SF}_6$ )

| Фазовая область | Содержание элемента, % ат. |      |     |     |     |     |      |      |     |     |      |
|-----------------|----------------------------|------|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|------|
|                 | Mg                         | Y    | Nd  | Zr  | Zn  | O   | C    | F    | N   | S   | Fe   |
| 1               | 2,9                        | 12,9 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 4,2 | 15,8 | 58,7 | 0   | 0,8 | 4,1  |
| 2               | 9,0                        | 1,8  | 0   | 0   | 0,3 | 4,3 | 13,7 | 60,1 | 0   | 0,4 | 10,1 |
| 3               | 25,6                       | 0    | 0   | 0   | 0   | 1,9 | 10   | 62,3 | 0   | 0   | 0,1  |
| 4               | 65,4                       | 0,8  | 0,4 | 0   | 0,2 | 6,3 | 21,8 | 4,6  | 0,4 | 0   | 0,1  |

Таблица 21 – Состав поверхности образца 11 (CO<sub>2</sub>+1%SF<sub>6</sub>)

| Фазовая область | Содержание элемента, % ат. |     |     |     |     |     |      |      |     |     |     |
|-----------------|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|
|                 | Mg                         | Y   | Nd  | Zr  | Zn  | O   | C    | F    | N   | S   | Fe  |
| 1               | 33,7                       | 7,9 | 1,6 | 0,2 | 0,5 | 8,4 | 16,9 | 29,7 | 0,3 | 0,7 | 0,1 |
| 2               | 23,5                       | 0,5 | 0   | 0,1 | 0   | 5,8 | 7,1  | 61   | 0   | 0   | 1,8 |
| 3               | 77,8                       | 1,2 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 2   | 7,4  | 9,3  | 1,5 | 0,1 | 0   |

Микроструктуры анализируемых участков представлены на рисунке 89. Номера фазовых областей, обозначенные на рисунках, совпадают с таковыми в соответствующих таблицах. Также для удобства на рисунках показан состав каждой фазовой области, выраженный в атомных процентах. Показаны только те элементы, содержание которых было не менее 2 ат. %.

На рисунке 89, *а* представлена микроструктура оксидной пленки на поверхности слитка, полученного при выдержке сплава МЛ19 в атмосфере CO<sub>2</sub>+1%SF<sub>6</sub>. В структуре сплава имеются два типа фторида магния (MgF<sub>2</sub>), один из которых содержит железо (4), а другой нет (6). По всей видимости, в ходе эксперимента имело место взаимодействие продуктов разложения активного газа с материалом тигля. Возможно, что эти соединения образовались на поверхности слитка уже после его затвердевания и осаждались на его поверхность в ходе охлаждения. Светлые участки (1, 2 и 3) в структуре сплава имеют различный состав. По всей видимости, они состоят из оксидов циркония, иттрия и магния (ZrO<sub>2</sub>, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), нитрида циркония (ZrN), фторида магния (MgF<sub>2</sub>), сажи или соединений с углеродом. Следует отметить, что точно определить тип полученных соединений не представляется возможным, так как в данном случае толщина того или иного участка оксидной пленки неизвестна и возможно анализируется не только отображаемый участок, но и лежащий под ним с совершенно другим составом. Также следует учитывать значительную ошибку, возникающую при анализе лёгких элементов. Так, например, фоновое содержание углерода по результатам микрорентгеноспектрального анализа может иметь достаточно большую величину (до 5 % мас.) даже в тех сплавах, где углерода нет. В



атомных процентах эта величина гораздо больше. На участке обозначенном (5) наблюдается высокое содержание магния. По всей видимости, это участок с разрушенной или очень тонкой оксидной пленой.

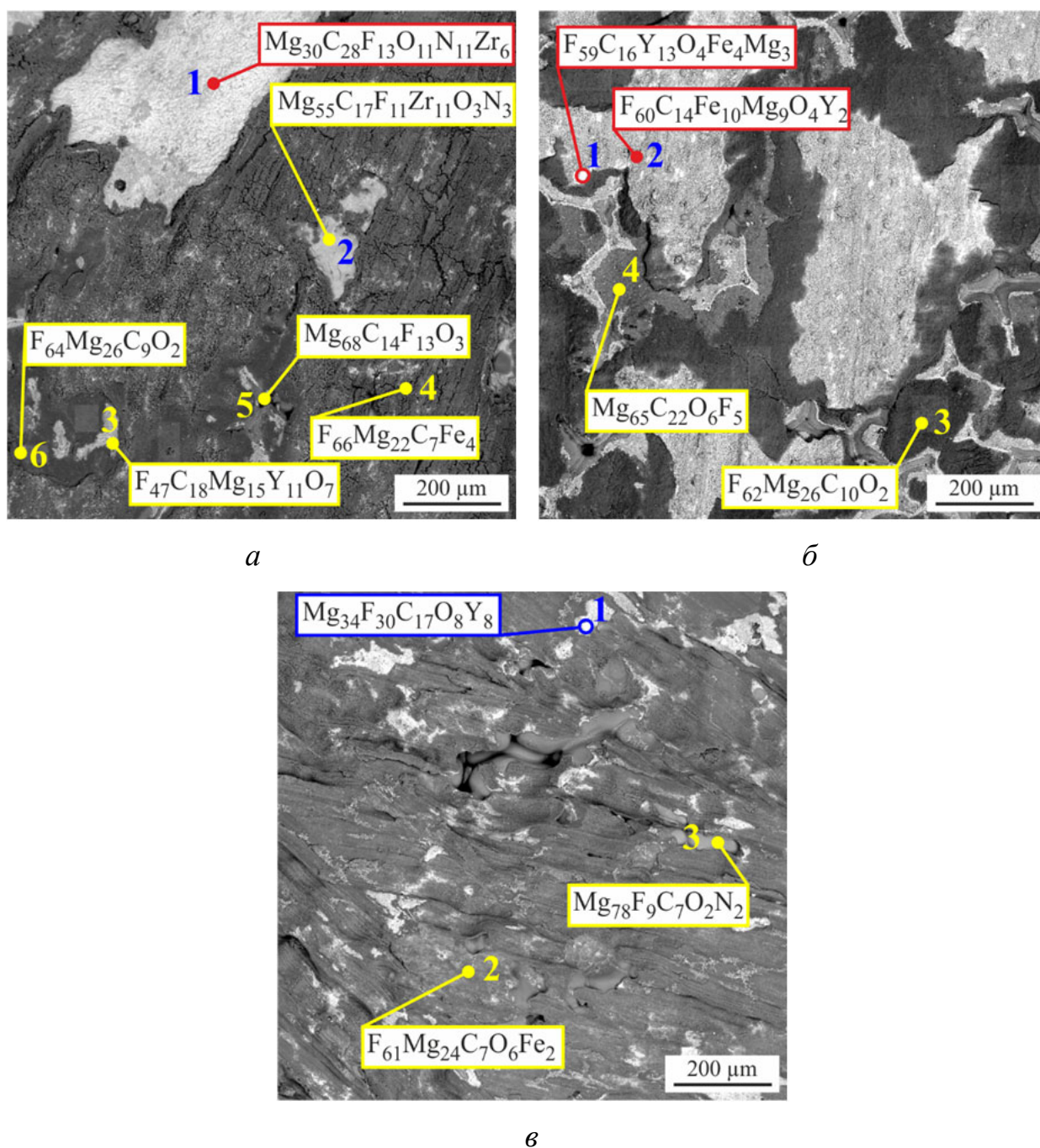


Рис. 89 – Состав участков оксидной пленки на поверхности слитков при использовании различных газовых атмосфер: *а* –  $\text{CO}_2 + 1\% \text{SF}_6$ ; *б* –  $\text{N}_2 + 1\% \text{SF}_6$ ; *в* –  $\text{N}_2 + 10\% \text{SF}_6$ . Цифры показывают содержание элемента в ат. %. Показаны только элементы, содержание которых превышает 1 % ат. Более подробно состав указан в таблицах 19-21.



На рисунке 89, б представлена микроструктура оксидной пленки на поверхности слитка полученного при выдержке сплава МЛ19 в атмосфере  $\text{CO}_2 + 1\% \text{SF}_6$ . В отличие от структуры предыдущего образца светлые участки (1) оксидной пленки содержат одновременно большое количество фтора и иттрия. По всей видимости, основу здесь составляет фторид иттрия ( $\text{YF}_3$ ). Также возможно образование оксифторида иттрия ( $\text{YOF}$ ). На участке (2) наблюдается высокое содержание железа и, возможно, это смесь фторидов магния, иттрия и железа ( $\text{MgF}_2$ ,  $\text{YF}_3$  и  $\text{FeF}_2$ ). Участок (3) соответствует фториду магния  $\text{MgF}_2$ .

Увеличение содержания  $\text{SF}_6$  в газовой смеси до 10 % (рис. 89, в) способствует значительному увеличению доли фторида магния (2), занимающего практически всю поверхность образца. Светлые участки (1) представляют собой оксиды и фториды магния и иттрия ( $\text{MgF}_2$ ,  $\text{YF}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Может показаться, что именно в образцах, вырезанных из слитков, где в качестве газа носителя использовалась двуокись углерода, в плене присутствуют нитриды, а в случае использования азота в качестве газа носителя их нет. На самом деле, из результатов микрорентгеноспектрального анализа по большой площади пленки (таблица 18) следует, что нитриды образуются как в случае использования двуокиси углерода, так и азота в качестве газа носителя.

В таблицах 22-27 представлен состав, а на рисунке 90 представлены микроструктуры оксидных плен на поверхности слитков, полученных при выдержке сплава МЛ19 в атмосферах, где в качестве активного газа использовался фреон HFC-R134a. В данном случае для каждого состава газа проводилось по два эксперимента и, как будет показано далее, их результаты не всегда совпадают.

Таблица 22 – Состав поверхности образца 6 (CO<sub>2</sub>+1%HFC-R134a)

| Фазовая<br>область | Содержание элемента, % ат. |     |     |     |     |      |      |      |     |     |     |
|--------------------|----------------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-----|-----|-----|
|                    | Mg                         | Y   | Nd  | Zr  | Zn  | O    | C    | F    | N   | S   | Fe  |
| 1                  | 4,1                        | 1,6 | 0,1 | 0   | 0   | 9,5  | 72,8 | 10,9 | 0   | 0   | 0,7 |
| 2                  | 24,5                       | 0,1 | 0   | 0   | 0   | 2,4  | 12,3 | 60,6 | 0   | 0   | 0   |
| 3                  | 31,7                       | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 34,1 | 30,8 | 0,3  | 2,3 | 0,1 | 0,1 |
| 4                  | 62                         | 0,5 | 0,1 | 0   | 0,1 | 9,2  | 25,8 | 2    | 0,1 | 0   | 0   |

Таблица 23 – Состав поверхности образца 7 (CO<sub>2</sub> +1%HFC-R134a)

| Фазовая<br>область | Содержание элемента, % ат. |     |     |    |     |      |      |      |     |     |     |
|--------------------|----------------------------|-----|-----|----|-----|------|------|------|-----|-----|-----|
|                    | Mg                         | Y   | Nd  | Zr | Zn  | O    | C    | F    | N   | S   | Fe  |
| 1                  | 5,3                        | 0,9 | 0   | 0  | 0   | 15,9 | 57,7 | 15,2 | 0   | 0   | 4,9 |
| 2                  | 7,3                        | 0,3 | 0   | 0  | 0   | 21   | 51,2 | 15,4 | 0,1 | 0   | 4,6 |
| 3                  | 25,5                       | 0,2 | 0   | 0  | 0   | 2,2  | 9,7  | 62,3 | 0   | 0   | 0,1 |
| 4                  | 13,3                       | 0,3 | 0   | 0  | 0   | 50,7 | 29   | 1,8  | 3,9 | 0,1 | 0,1 |
| 5                  | 33,6                       | 1,6 | 0,1 | 0  | 0,1 | 26,1 | 32,3 | 4,3  | 1,6 | 0   | 0   |

Таблица 24 – Состав поверхности образца 5 (N<sub>2</sub>+1%HFC-R134a)

| Фазовая<br>область | Содержание элемента, % ат. |     |     |     |     |      |      |      |     |     |    |
|--------------------|----------------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-----|-----|----|
|                    | Mg                         | Y   | Nd  | Zr  | Zn  | O    | C    | F    | N   | S   | Fe |
| 1                  | 10,8                       | 4   | 0,7 | 4,9 | 0,2 | 37,1 | 24,2 | 14,8 | 2,1 | 0,3 | 0  |
| 2                  | 22,4                       | 0,1 | 0,5 | 0   | 0   | 13   | 17,9 | 45,2 | 0,6 | 0,1 | 0  |
| 3                  | 17,6                       | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0   | 59   | 16,4 | 1,5  | 4,2 | 0   | 0  |

Таблица 25 – Состав поверхности образца 8 (N<sub>2</sub>+1%HFC-R134a)

| Фазовая<br>область | Содержание элемента, % ат. |     |     |     |     |      |      |      |     |     |     |
|--------------------|----------------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-----|-----|-----|
|                    | Mg                         | Y   | Nd  | Zr  | Zn  | O    | C    | F    | N   | S   | Fe  |
| 1                  | 3,6                        | 8,8 | 0,1 | 0,2 | 0   | 32,8 | 38   | 6,1  | 1,2 | 0   | 0,8 |
| 2                  | 29,6                       | 0,6 | 0   | 0   | 0   | 20,1 | 29,6 | 26,5 | 0,7 | 0   | 0,9 |
| 3                  | 24,7                       | 0,1 | 0   | 0   | 0   | 1,8  | 9,8  | 63,5 | 0   | 0   | 0   |
| 4                  | 19,5                       | 0,3 | 0,2 | 0   | 0,1 | 55,1 | 19,1 | 1    | 4,1 | 0,2 | 0   |
| 5                  | 88,5                       | 0,8 | 0,2 | 0   | 0,1 | 3,0  | 6,6  | 0,5  | 0,2 | 0   | 0   |

Таблица 26 – Состав поверхности образца 12 (N<sub>2</sub> +10%HFC-R134a)

| Фазовая<br>область | Содержание элемента, % ат. |     |     |     |     |      |      |      |     |   |     |
|--------------------|----------------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-----|---|-----|
|                    | Mg                         | Y   | Nd  | Zr  | Zn  | O    | C    | F    | N   | S | Fe  |
| 1                  | 12,4                       | 5,8 | 0   | 0,1 | 0   | 9,9  | 22,7 | 48,6 | 0,2 | 0 | 0,3 |
| 2                  | 0,7                        | 0   | 0,1 | 0   | 0   | 34,9 | 58,5 | 4,8  | 0,8 | 0 | 0,1 |
| 3                  | 66,5                       | 1,3 | 0,8 | 0   | 0,1 | 9,2  | 14,9 | 6,4  | 0,6 | 0 | 0   |
| 4                  | 25,9                       | 0,1 | 0   | 0   | 0   | 1,9  | 8,7  | 62,2 | 0   | 0 | 1,2 |

Таблица 27 – Состав поверхности образца 13 (N<sub>2</sub> +10%HFC-R134a)

| Фазовая<br>область | Содержание элемента, % ат. |     |     |    |     |      |      |      |     |     |     |
|--------------------|----------------------------|-----|-----|----|-----|------|------|------|-----|-----|-----|
|                    | Mg                         | Y   | Nd  | Zr | Zn  | O    | C    | F    | N   | S   | Fe  |
| 1                  | 38,5                       | 2,9 | 0,1 | 0  | 0,1 | 16,1 | 31,8 | 9,4  | 1,1 | 0   | 0,1 |
| 2                  | 2,8                        | 0,3 | 0   | 0  | 0   | 7,1  | 80,2 | 6,3  | 0   | 0,1 | 3,2 |
| 3                  | 7,7                        | 0,7 | 0   | 0  | 0   | 16,5 | 41,2 | 29,5 | 0   | 0,1 | 4,1 |
| 4                  | 24,9                       | 0,1 | 0   | 0  | 0   | 2,2  | 10,8 | 62   | 0   | 0   | 0   |
| 5                  | 54,8                       | 0,6 | 0,2 | 0  | 0,1 | 15,9 | 26,7 | 0,8  | 0,8 | 0   | 0   |

На рисунках 90, а и б представлена микроструктура оксидной пленки на поверхности слитков, полученных при выдержке сплава МЛ19 в атмосфере

$\text{CO}_2+1\%\text{HFC-R134a}$ . На участках, обозначенных на рис. 90, *а* и *б* цифрами (1) и (2) наблюдается высокое содержание углерода. В данном случае возможно как образование карбидов, так и выделение углерода в чистом виде. Помимо углеродсодержащих соединений здесь могут присутствовать оксиды и фториды магния, иттрия и железа. Более светлые участки, в данном случае, содержат оксид или нитрид иттрия. Также в структуре пленки в виде отдельной фазы содержится фторид магния  $\text{MgF}_2$  (участки (2) и (3) на рис. 90, *а* и *б* соответственно). Наиболее темные участки (3) на рис. 90, *а* и (4) на рис. 90, *б* соответствуют карбонату магния ( $\text{MgCO}_3$ ). Участок (4) на рис. 90, *а* и участок (5) на рис. 90, *б* соответствуют пленке с малой толщиной, так как в данном случае просматриваются очертания дендритных ячеек и наблюдается высокое содержание магния.

На рисунках 90, *в* и *г* представлена микроструктура оксидной пленки на поверхности слитков, полученных при выдержке сплава МЛ19 в атмосфере  $\text{N}_2+1\%\text{HFC-R134a}$ . На участках, обозначенных на рис. 90, *в* и *г* цифрой (1) наблюдается более низкое содержание углерода, чем на аналогичных участках образцов, где в качестве газа носителя использовалась двуокись углерода. Также здесь более отчетливо видно повышенное содержание иттрия и циркония, что и определяет светлый фазовый контраст. Можно предположить, что помимо карбидов и углерода в этой области могут находиться оксиды и фториды магния, иттрия и циркония. Участок (2) на рис. 90, *г* содержит Mg, C, O и F примерно в равных количествах. Здесь могут быть фториды и оксиды магния, а также углерод. В виде отдельной фазы на обеих микроструктурах виден фторид магния  $\text{MgF}_2$  (участки (2) и (3) рис. 90, *в* и *г* соответственно). Наиболее темные участки (3) на рис. 90, *в* и (4) на рис. 90, *г* соответствуют карбонату магния ( $\text{MgCO}_3$ ). Участок (5) на рис. 90, *г* соответствует области, где видны кристаллы магниевых твердых растворов.

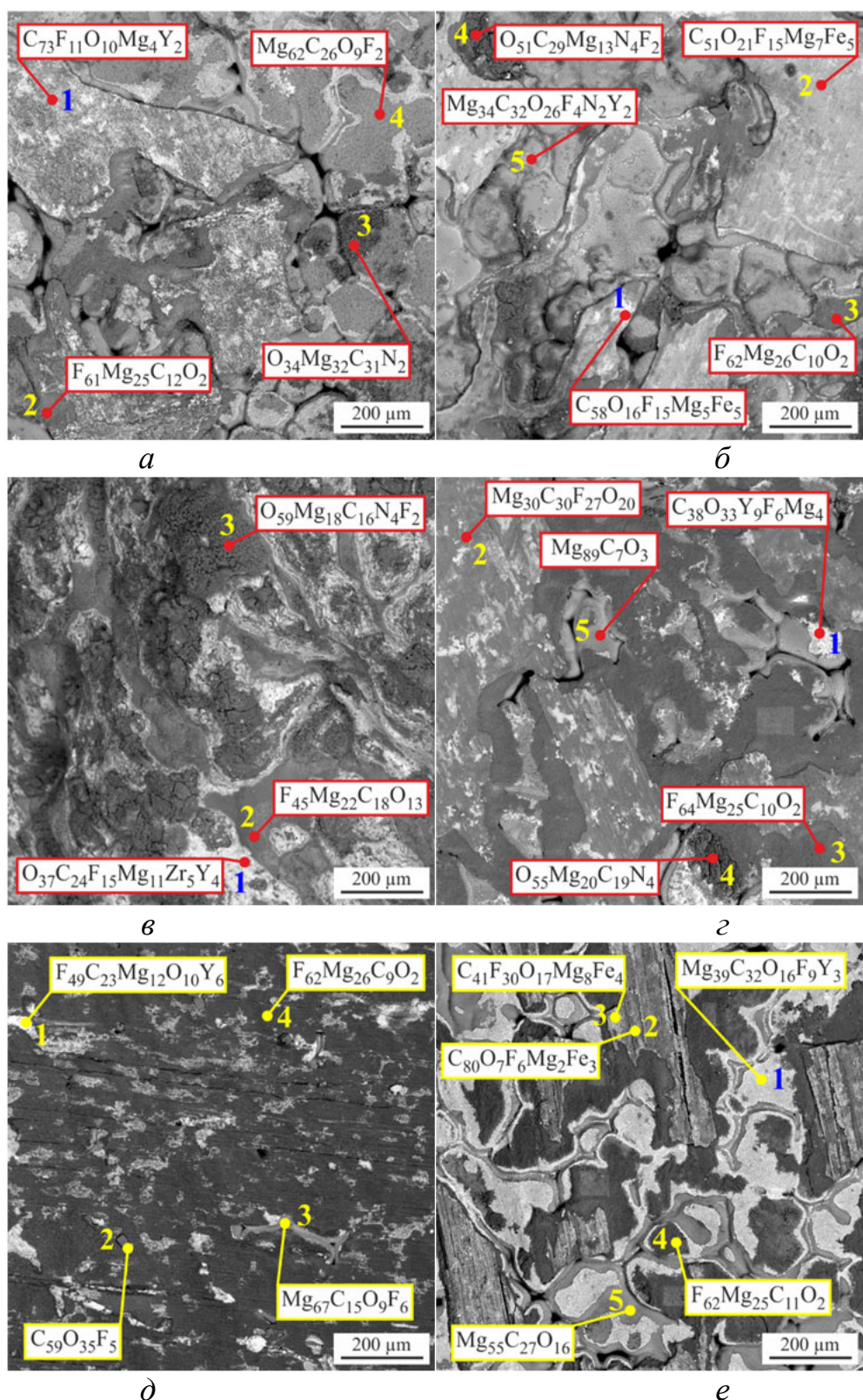


Рис. 90 – Состав участков оксидной пленки на поверхности слитков при использовании различных газовых атмосфер: а, б –  $CO_2+1\%HFC-R134a$ ; в, г –  $N_2+1\% HFC-R134a$ ; д, е –  $N_2+10\%HFC-R134a$ . Цифры показывают содержание элемента в ат. %. Показаны только элементы, содержание которых превышает 1 % ат. Более подробно состав указан в таблицах 22-27. Номера слитков: а – 6; б – 7; в – 5; г – 8; д – 12; е – 13. (СЭМ)

На рисунках 90, *д* и *е* представлена микроструктура оксидной пленки на поверхности слитков, полученных при выдержке сплава МЛ19 в атмосфере  $N_2+10\%HFC-R134a$ . Как видно, здесь два участка микроструктуры сильно разнятся, поэтому они будут описаны по отдельности. Область (1) на рис. 90, *д* представляет собой оксиды и фториды магния и иттрия. На рис. 90, *е* область под тем же номером содержит те же элементы, но судя по их содержанию, имеет несколько иной фазовый состав. В данном случае гораздо выше содержание магния и, скорее всего, здесь толщина оксидной пленки небольшая. В структуре пленки на поверхности образца, представленного на рис. 90, *д* имеются небольшие участки, где основу составляют углерод и кислород, а также содержится небольшое количество фтора. Определить что это за соединение в данном случае достаточно сложно без использования рентгенофазового анализа. Цифрой (4) на обеих микроструктурах обозначен фторид магния ( $MgF_2$ ). Участок (3) на рис. 90, *д* и участок (5) на рис. 90, *е* схожи по внешнему виду и составу. Здесь, судя по высокому содержанию магния, достаточно тонкая пленка, и определить что за фазы здесь находятся не представляется возможным. Оставшиеся не рассмотренными участки (2) и (3) в микроструктуре оксидной пленки на рис. 90, *е* представляют собой более светлые и темные области одной и той же структурной составляющей. Более темные участки представляют собой практически чистый углерод, а более светлые помимо углерода могут содержать оксиды и фториды магния и железа. Видно, что увеличение расхода фреона привело к исчезновению карбоната магния ( $MgCO_3$ ).

Следует отметить, что при разложении фреона выделяется значительное количество водорода, но, к сожалению, микрорентгеноспектральный анализ не позволяет обнаружить его. Непонятно, весь ли он образует газообразные соединения, например HF, или частично растворяется в сплаве.

В целом, видно, что при использовании в качестве активных газов  $SF_6$  и фреона HFC-R134a общим для образующихся оксидных плен является наличие фторида магния  $MgF_2$ . Что же касается отличий, то при

использовании  $\text{SF}_6$  в структуре плены более явно выражено наличие различных соединений с такими активными компонентами сплава как Y и Zr (оксиды, фториды, нитриды). В свою очередь, использование фреона HFC-R134a способствует повышению содержания углеродсодержащих фаз. Так, например, в структуре сплава обнаружен углерод в чистом виде и карбонат магния ( $\text{MgCO}_3$ ). Что же касается воздействия данных активных газов на материал тигля, то следует отметить, что в обоих случаях в фазах плены было обнаружено железо, а значит в обоих случаях идёт взаимодействие продуктов разложения активных атмосфер с материалом тигля.

При изучении внешнего вида слитков и тигля было обнаружено, что на их поверхности при проведении экспериментов с использованием атмосферы  $\text{CO}_2 + 1\% \text{SF}_6$  (1 и 10) был обнаружен белый налёт. Под слоем налёта на поверхности слитка 1 были обнаружены мелкие кристаллы желтого цвета.

На рисунке 91 представлена микроструктура налёта с кристаллами и карта распределения элементов. Видно, что кристаллы огранены и, скорее всего, имеют гексагональную решётку. По результатам анализа основу кристалла составляет магний. Состав кристаллов отличается от состава сплава МЛ19. Полученные кристаллы схожи со сплавом МЛ19 только по содержанию цинка, а вот содержание в них иттрия, неодима и циркония очень мало. Основу белого налёта составляют иттрий, кислород, фтор и магний. По всей видимости, это смесь оксида иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и фторида магния  $\text{MgF}_2$  или соединение на их основе.



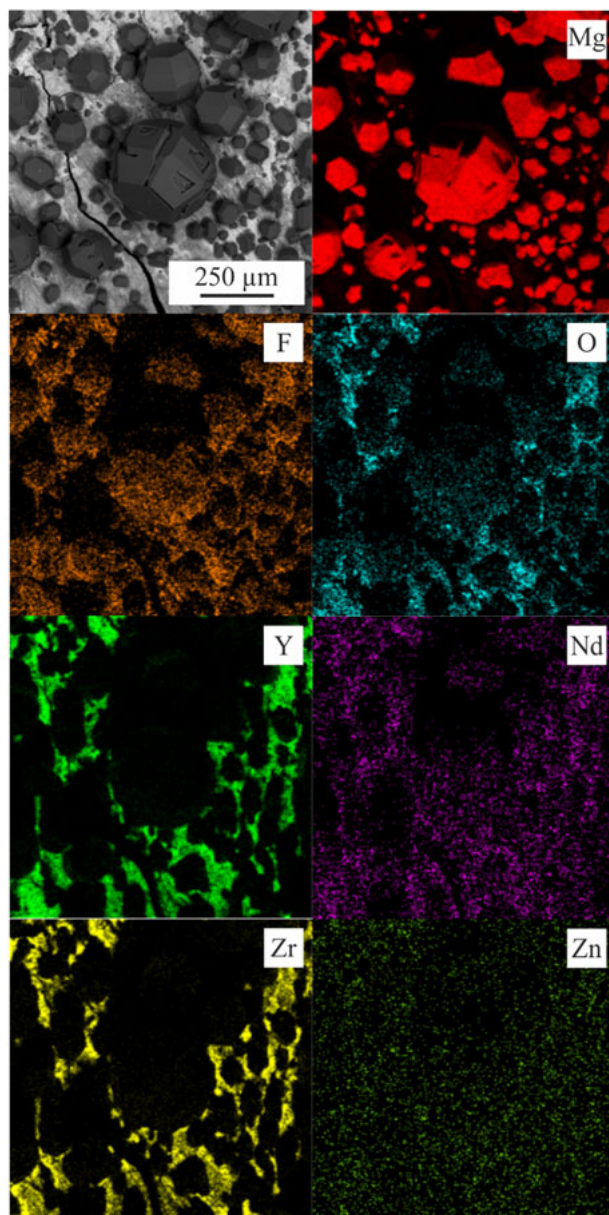


Рис. 91 – Распределение элементов в кристаллах и белом налёте, обнаруженных на поверхности слитка, полученного в ходе эксперимента 1, где в качестве газовой смеси использовали смесь  $\text{CO}_2$  с 1 %  $\text{SF}_6$ .

#### 4.3.5 Влияние защитной атмосферы на стойкость плавильного тигля

На рисунке 92 представлен внешний вид тигля и микроструктура порошка, образовавшегося в ходе эксперимента 10 ( $\text{CO}_2 + 1\% \text{SF}_6$ ). Как было указано ранее основное отличие 1-ого и 10-ого эксперимента заключалось в толщине трубок, через которые производился подвод и отвод газа. Как видно, образовались очень мелкие кристаллы с размером менее 1 мкм. По



результатам микрорентгеноспектрального анализа основными элементами порошка являются F, Mg, S, O и N. По всей видимости, фазовый состав налёта представляет собой смесь  $MgF_2$ ,  $MgS$ ,  $MgO$  и  $MgN$  или более сложных соединений на их основе. Основных легирующих элементов сплава (Y, Nd, Zr и Zn) обнаружено не было.

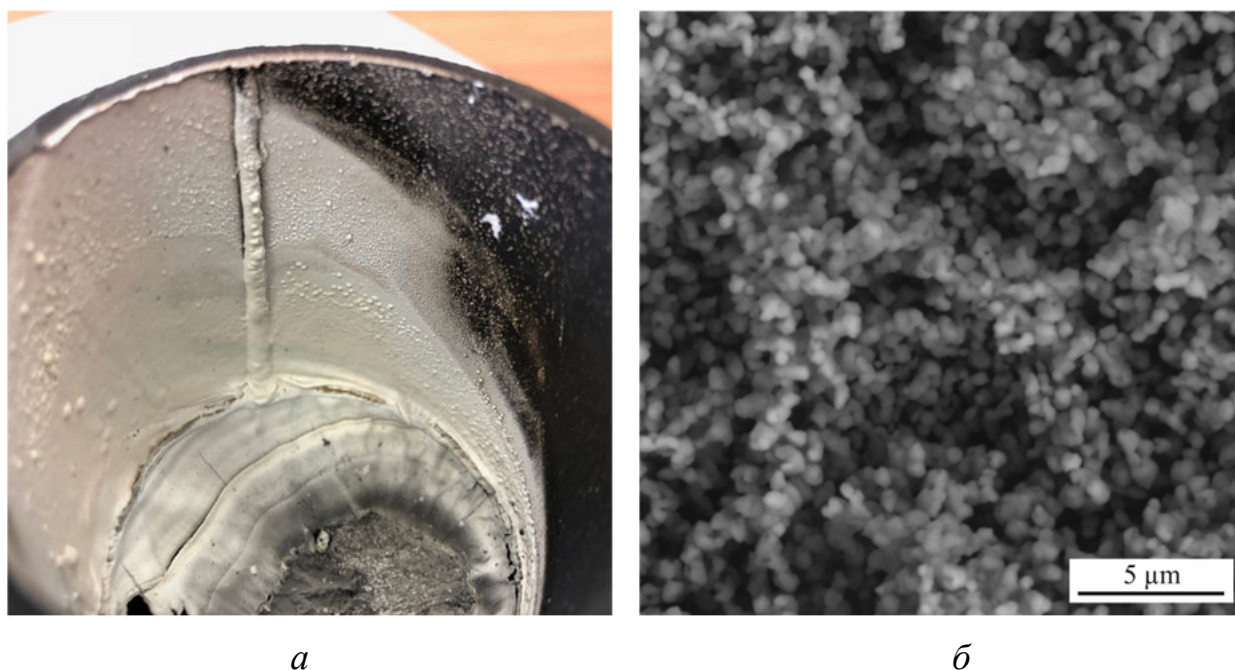
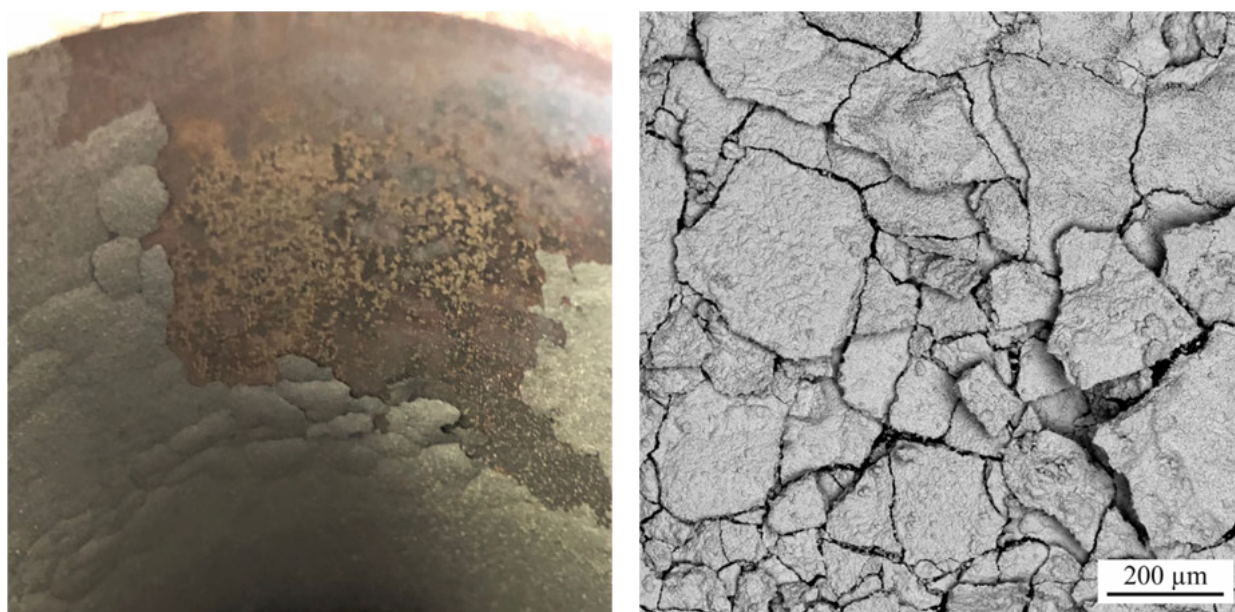


Рис. 92 – Внешний вид (*а*) и микроструктура (*б*) белого налёта, обнаруженного на поверхности слитка, полученного в ходе эксперимента 10, где в качестве газовой смеси использовали смесь  $CO_2$  с 1 %  $SF_6$ .

Полученные результаты для экспериментов 1 и 10 позволяют судить о том, что в случае использования защитной газовой смеси  $CO_2 + 1\% SF_6$  происходит формирование мелкодисперсных порошков, образующих налёт на поверхностях слитка и тигля. Скорее всего, это связано с активным окислением компонентов расплава в газовой фазе, происходящим при взаимодействии паров магния и цинка с атмосферой на основе углекислого газа. При использовании азота в качестве газа носителя образования налёта не происходит.

По окончании эксперимента 12, где в качестве атмосферы использовали смесь азота и 10 % HFC-R134a, на поверхности тигля был обнаружен налёт. На рисунке 93 представлен внешний вид поверхности тигля и микроструктура налёта. Основа налёта — это тёмно-серые чешуйки, которые по результатам микрорентгеноспектрального анализа представляют собой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Также в этих включениях помимо железа и кислорода содержится небольшое количество азота.



*a*

*б*

Рис. 93 – Внешний вид (*a*) и микроструктура (*б*) налёта, обнаруженного на поверхности тигля, после эксперимента 12, где в качестве газовой смеси использовали смесь  $\text{N}_2$  с 10 % HFC-R134a.

Полученные результаты показывают, что высокие содержания фреона в газовой смеси будут способствовать быстрому износу тигля. Подобные результаты при использовании фреона были получены ранее [101]. При использовании малых содержаний фреона в смеси (не более 1%) или  $\text{SF}_6$  в качестве активного газа образования налёта не наблюдалось.

#### 4.3.6 Фазовый состав плены, определённый на поперечных шлифах слитков из сплава МЛ19 после переплава в различных газовых атмосферах

На рисунке 94 представлены карты распределения элементов в поперечном сечении оксидной плены слитков, полученных при использовании газовых атмосфер с активным газом  $\text{SF}_6$  при малом расходе газовой смеси. Видно, что при использовании в качестве газа носителя двуокиси углерода плена состоит из двух слоёв (рис. 94, а). Первый, прилегающий к сплаву, обогащён цирконием и иттрием. Внешний гораздо более тонкий слой содержит большее количество кислорода и углерода. Скорее всего, в данном случае плена состоит из углерода и оксидов и нитридов магния, иттрия и циркония. При использовании в качестве газа носителя азота (рис. 94, б) толщина плены увеличивается. Фазовый состав в данном случае должен отличаться наличием нитридов иттрия и циркония, так как в составе плены появляется азот. Плена также двухслойная, хотя внешний, богатый углеродом и кислородом слой не так хорошо различим. Это связано с тем, что в данном случае плена перемешана с основным сплавом. Использование атмосферы  $\text{N}_2+10\%\text{SF}_6$  приводит к появлению во внешнем слое фторида магния  $\text{MgF}_2$ . Также наблюдается появление в структуре плены серы. Участки с серой совпадают с цирконием и иттрием, так что возможно это соединения  $\text{ZrS}$  и  $\text{YS}$ .

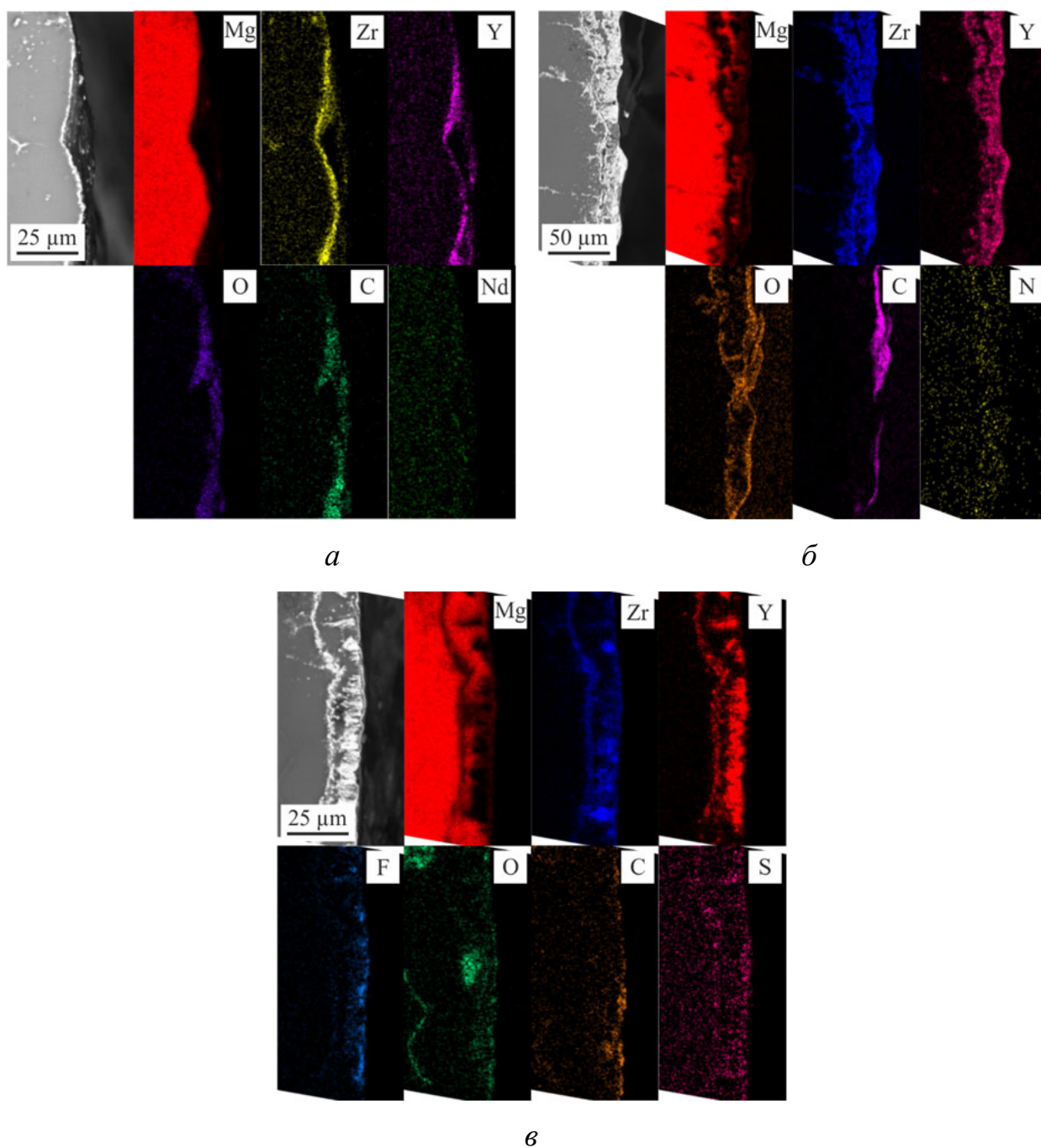


Рис. 94 – Распределение элементов в оксидной плёнке слитка, полученного при использовании газовых атмосфер с активным газом  $\text{SF}_6$  при малом расходе газовой смеси: *a* –  $\text{CO}_2 + 1\% \text{SF}_6$  (эксперимент 1); *б* –  $\text{N}_2 + 1\% \text{SF}_6$  (эксперимент 2); *д* –  $\text{N}_2 + 10\% \text{SF}_6$  (эксперимент 3) (СЭМ).

На рисунке 95 представлены карты распределения элементов в поперечном сечении оксидной плёнки слитков, полученных при использовании газовых атмосфер с активным газом  $\text{SF}_6$  при большом расходе

газовой смеси. Для эксперимента, где в качестве газа носителя использовалась двуокись углерода характерно следующее. Как и при использовании той же газовой смеси, но при значительно меньшем расходе можно видеть несколько слоёв плёны (рис. 95, *а*). В данном случае слои перемешаны, поэтому понять какой из них можно отнести к внешнему, а какой к внутреннему, достаточно сложно. В целом можно выделить белый слой, представляющий собой фазы богатые цирконием, иттрием, углеродом, кислородом и железом. Другой слой обогащён фтором и магнием ( $\text{MgF}_2$ ). В данном случае плёна состоит из углерода и оксидов и нитридов магния, иттрия и циркония, а также соединений серы. При использовании в качестве газа носителя азота (рис. 95, *б*) толщина плёны получилась гораздо большей. Фазовый состав плёны в данном случае похож на полученный при использовании в качестве носителя двуокиси углерода, но при этом гораздо проще выделить слои. Видно, что на границе со сплавом имеется тонкий белый слой богатый магнием, цирконием, иттрием и кислородом. Далее следует наиболее толстый слой фторида магния. На его поверхности, контактирующей с атмосферой, имеются отдельные включения оксидов железа, циркония и иттрия. Также, по всей видимости, данные внешние участки содержат графит. Повышение доли  $\text{SF}_6$  в атмосфере не приводит к каким-либо значимым изменениям фазового состава.



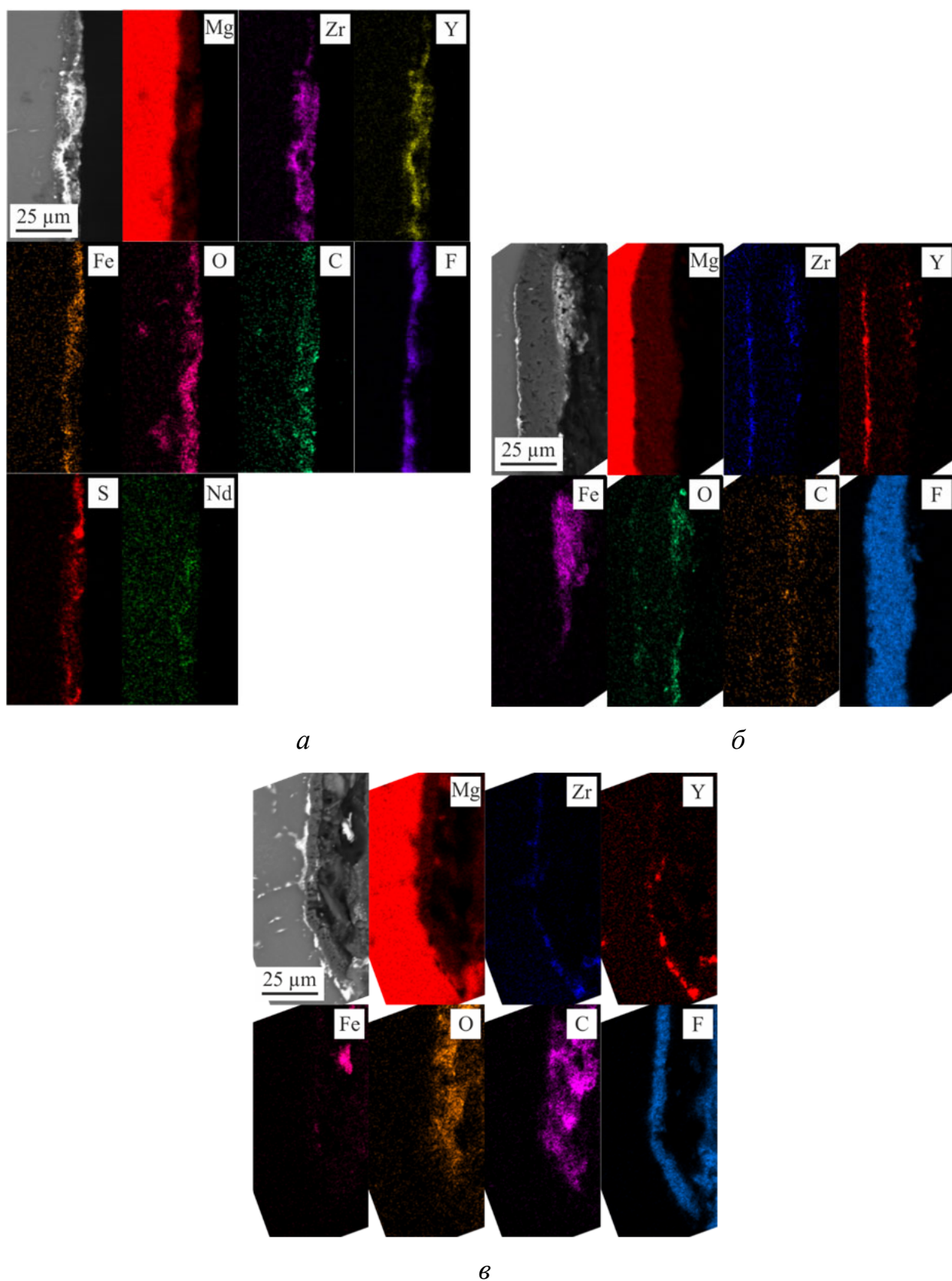
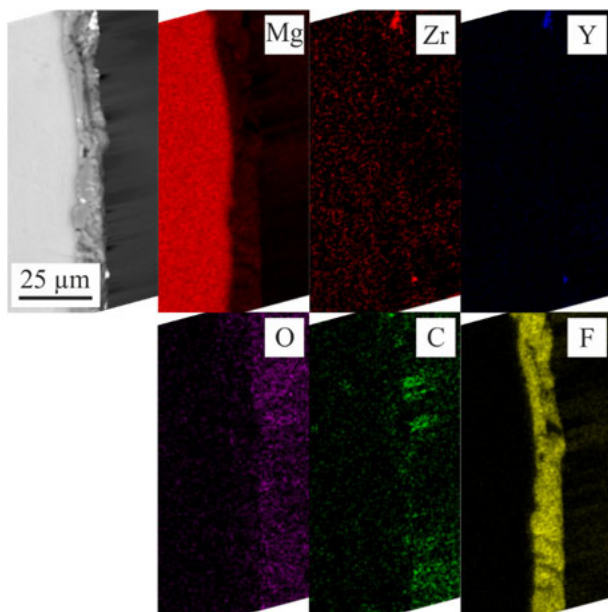
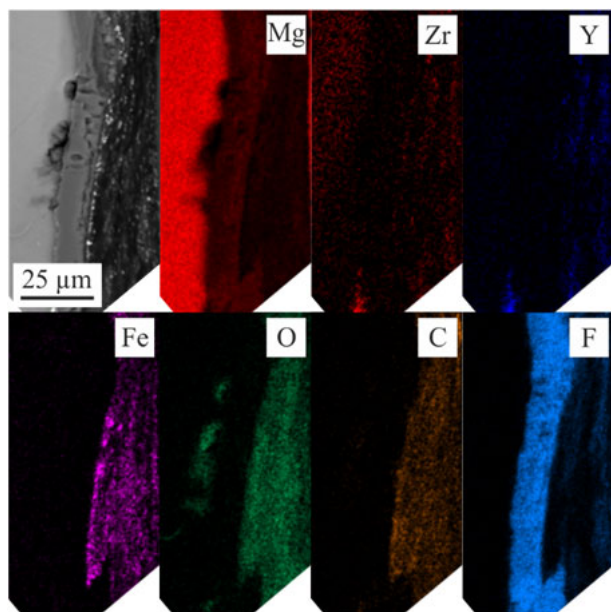


Рис. 95 – Распределение элементов в оксидной пленке слитка, полученного при использовании газовых атмосфер с активным газом  $\text{SF}_6$  при большом расходе газовой смеси: *a* –  $\text{CO}_2 + 1\% \text{SF}_6$  (эксперимент 10); *б* –  $\text{N}_2 + 1\% \text{SF}_6$  (эксперимент 9); *д* –  $\text{N}_2 + 10\% \text{SF}_6$  (эксперимент 11).

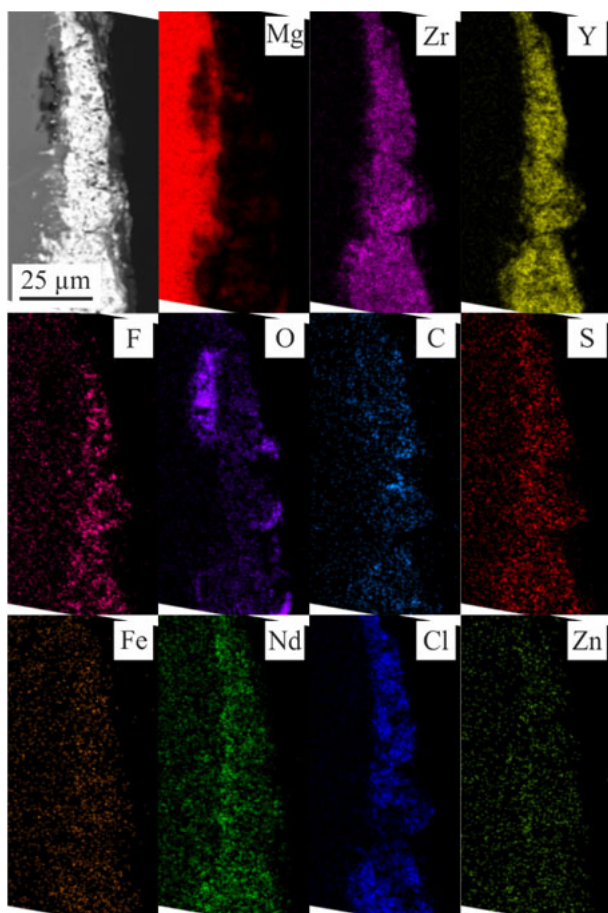
На рисунке 96 представлены карты распределения элементов в поперечном сечении оксидной плены слитков, полученных при использовании газовых атмосфер с активным газом HFC-R134a. В данном случае для каждого режима проводилось по два эксперимента. Микроструктура плены в поперечном сечении при использовании в качестве газа носителя двуокиси углерода представлена на рисунке 96, *а* и *б*. Видно, что в обоих случаях основу плены составляет фторид магния ( $MgF_2$ ). Включения, содержащие Y и Zr, встречаются в малом количестве. На участке, представленном на рисунке 96, *б* видно, что над слоем фторида магния лежит тонкий слой богатый углеродом, кислородом и железом. При использовании в качестве газа носителя азота (рис. 96, *в* и *г*) в двух экспериментах получились различные результаты. В эксперименте 5 (рис. 96, *в*) слои перемешаны. Белый участок, составляющий основу плены, представляет собой фазы богатые цирконием, иттрием, неодимом, углеродом, кислородом, серой, хлором и железом. В белой фазе имеются серые вкрапления фторида магния ( $MgF_2$ ). В данном случае плена состоит из углерода и оксидов, хлоридов, нитридов магния, иттрия, неодима и циркония, а также соединений серы. В образце 8 (рис. 96, *г*), полученном в аналогичных условиях плена представляет собой слой фторида магния, на поверхности которого лежат фазы богатые углеродом, кислородом и железом, то есть, то же, что и при использовании двуокиси углерода в качестве газа носителя. Увеличение содержания HFC-R134a до 10% в смеси газов (рис. 96, *д* и *е*) не приводит к значимым изменениям фазового состава. Основу плены также составляет фторид магния, на поверхности которого лежат фазы богатые углеродом, кислородом и серой. Единственным значимым отличием можно считать наличие в образце, полученном в ходе эксперимента 13 (рис. 96, *д*) прослойки богатой цирконием и иттрием между сплавом и фторидом магния.



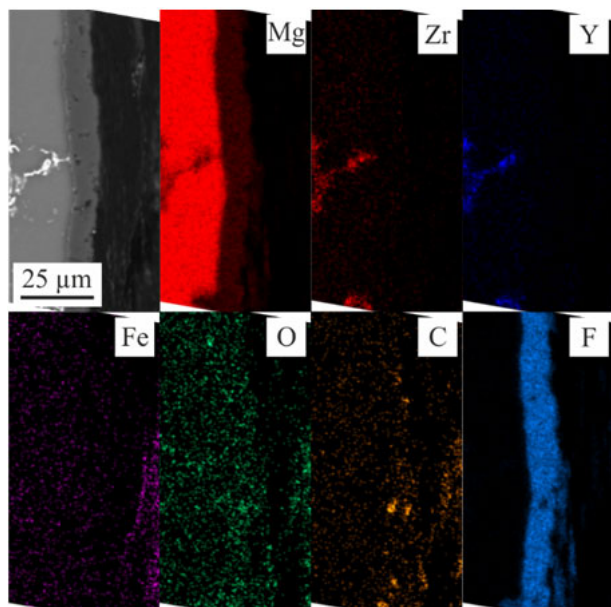
*a*



*b*



*c*



*d*



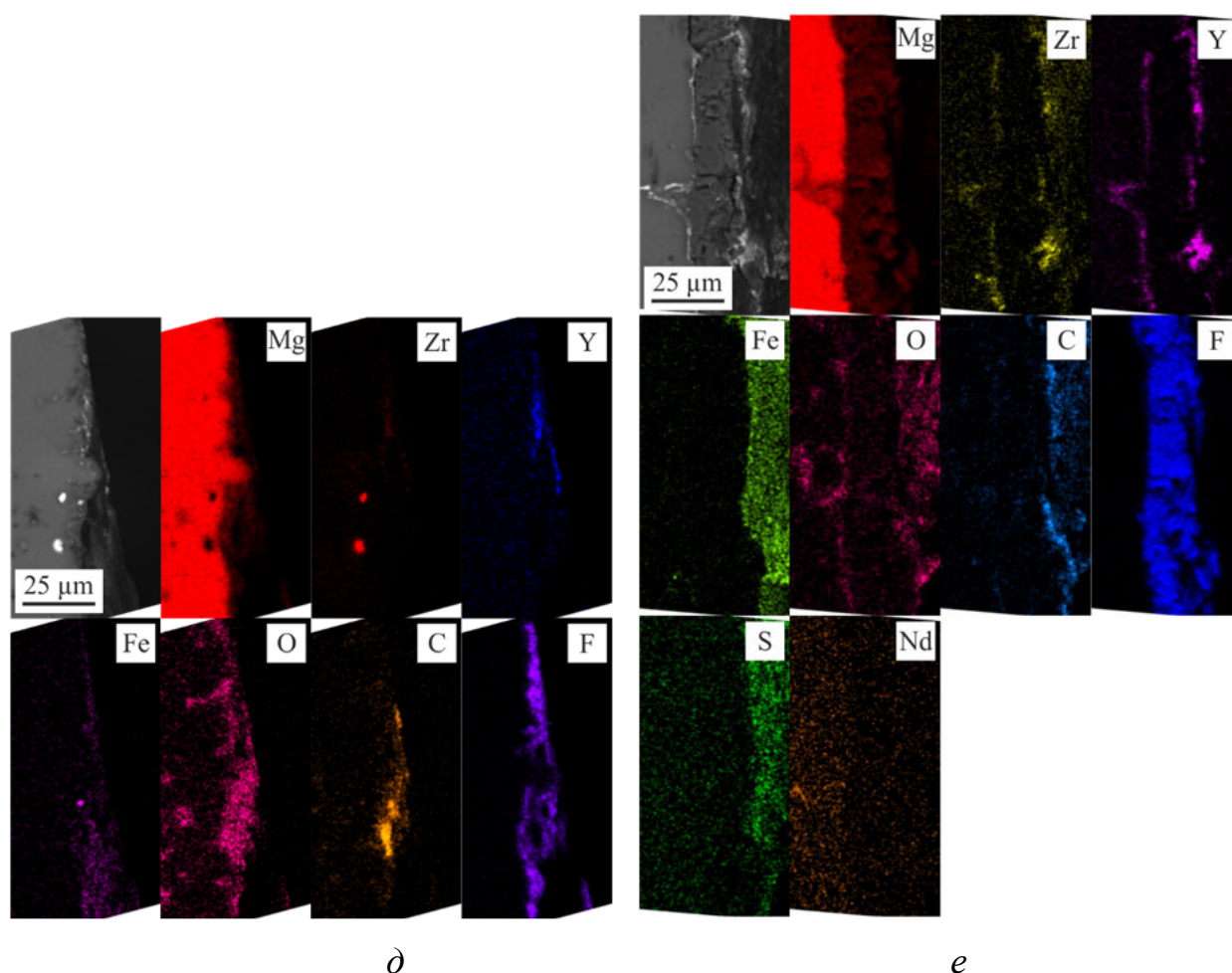


Рис. 96 – Распределение элементов в оксидной плёнке слитка, полученного при использовании газовых атмосфер с активным газом HFC-R134a: *а, б* – CO<sub>2</sub>+1%HFC-R134a (эксперимент 6, 7); *в, г* – N<sub>2</sub>+1% HFC-R134a (эксперимент 5, 8); *д, е* – N<sub>2</sub>+10% HFC-R134a (эксперимент 12, 13).

#### 4.3.7 Влияние газовой атмосферы на толщину плёны, образующейся на поверхности в процессе плавки

На рисунке 97 представлены значения толщины оксидной плёны после часовой выдержки расплава МЛ19 при температуре 780°C в различных атмосферах. Толщину определяли на поперечных шлифах с помощью сканирующего электронного микроскопа. В данном случае производили сравнение для экспериментов, где гарантированно обеспечивался одинаковый расход газа 1000 мл/мин. То есть значения толщины для атмосфер содержащих SF<sub>6</sub> определяли на одном образце для каждой атмосферы (эксперименты 10, 9

и 11). Для атмосфер содержащих фреон HFC-R134a определяли толщину как среднее между двумя экспериментальными образцами (пары образцов 6-7, 5-8, 12-13). Для каждого образца определение толщины пленки производилось на 3-5 участках шлифа.

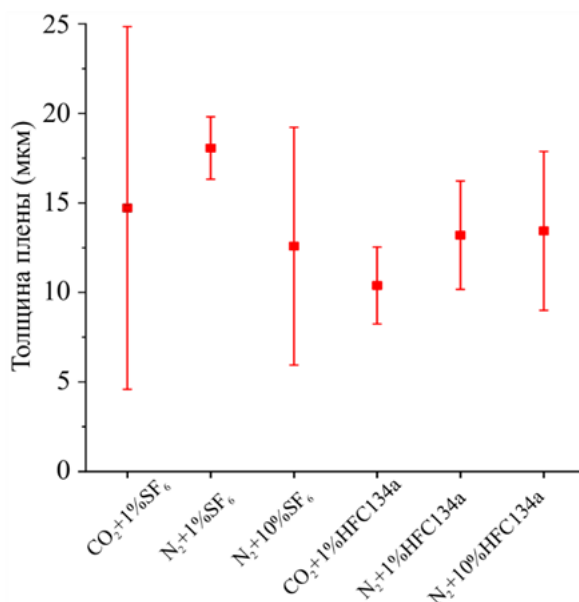


Рис. 97 – Толщина оксидной пленки на поверхности слитков при использовании различных газовых атмосфер [245].

С учётом достаточно широкого доверительного интервала видно, что значение толщины пленки для всех экспериментов составляет 10-20 мкм. Большое значение доверительного интервала связано с тем, что оксидная пленка недостаточно хорошо удерживается на шлифе и на большинстве образцов она не сохраняется в полной мере после изготовления шлифа.

На рисунке 98 также представлены значения толщины оксидной пленки после часовой выдержки расплава МЛ19 при температуре 780°C в различных атмосферах. В отличие от предыдущего графика здесь сравниваются значения для одного и того же активного газа – SF<sub>6</sub>, но при разном значении расхода. Как было указано ранее первые три эксперимента 1, 2 и 3 были проведены при малом расходе газовой смеси. По этой причине было решено сравнить толщину оксидной пленки при малом расходе газовой смеси (образцы 1, 2 и 3)

с толщиной оксидной пленки полученной в экспериментах 10, 9 и 11, где расход газовой смеси был большим (1 л/мин). Из рисунка видно, что толщина пленки при высоком расходе газовой смеси составляет 12-17 мкм, а при малом расходе всего 2-5 мкм.

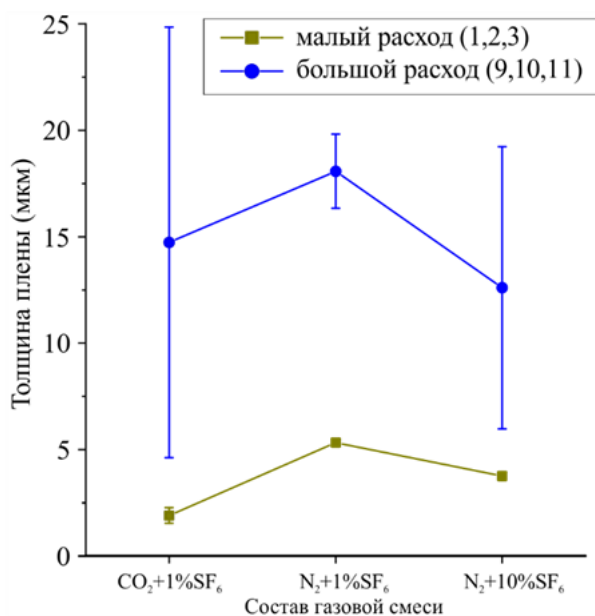


Рис. 98 – Толщина оксидной пленки на поверхности слитков при использовании газовых атмосфер с активным газом  $\text{SF}_6$  при малом и большом расходе газовой смеси.

## **4.4 Изучение возможности использования жидких активных компонентов для создания защитных газовых сред для плавки магниевых сплавов**

### **4.4.1 Особенности использования жидкого компонента в защитной газовой смеси**

Особый интерес в качестве перспективных защитных газов для плавки магниевых сплавов, представляют газовые смеси, содержащие перфторкетоны и гидрофторкетоны. Например, известен патент US 6,685,764 B2 от 03 февраля 2004 года, где для защиты магниевых расплавов предлагается использовать смесь перфторкетонов, гидрофторкетонов и их смесей с осушенным воздухом или другими газами. Преимущество этой смеси заключается в очень низком значении GWP компонентов (менее 10) и их слабой токсичности для человека. Недостатком является наличие достаточно большого количества фтороводорода в продуктах реакции газовой смеси с воздухом и жидкого магния, что ведет к разрушению металлических частей плавильной установки.

Компанией 3M Innovative Properties Company (США) разработан материал Noves 612 [250], который предназначен для защиты магниевых сплавов в смеси с  $\text{CO}_2$  или осушенным воздухом. Однако, поскольку материал жидкий при комнатной температуре (температура кипения 49,2 °C), создание газовой смеси представляет некоторые трудности. Для создания защитной газовой смеси жидкий Noves 612 предлагается добавлять в поток газоносителя с помощью барботера газа или прецизионной насосной системы. Реализация обоих этих способов связана с использованием специального высокоточного оборудования. Кроме того, в последнее время имеются ощутимые сложности в получении материала Noves 612 на отечественном рынке.

В то же время, отечественной промышленности известен хладон ФК 5-1-12 (перфторэтилизопропилкетон), который также относится к фторкетонам

и предназначен, прежде всего, для использования в качестве хладагента и средства для пожаротушения. Несмотря на схожесть химической формулы с материалом Novac 612, он ранее не использовался как материал для создания защитной газовой атмосферы для плавки магниевых сплавов, прежде всего из-за сложности создания газовой смеси, поскольку хладон ФК 5-1-12 при комнатной температуре представляет собой жидкость и, в отличие от  $\text{SF}_6$  активно не испаряется на воздухе, т.е. создание газовой смеси, в которой хладон ФК 5-1-12 достигал бы необходимой концентрации, затруднено.

Результатом работ на кафедре ЛТХОМ МИСИ было создание способа приготовления и подачи к расплаву новой защитной газовой смеси для плавки большинства промышленных магниевых сплавов состоящей из паров хладона ФК 5-1-12 и газа-носителя аргона, заключающегося в смешивании хладона ФК 5-1-12 с потоком газа-носителя, причем хладон ФК 5-1-12 подается в жидком виде капельным способом в поток газа-носителя под действием гравитации, после чего эта смесь по подводящей трубке подается в плавильный тигель, при этом, из-за наклона подводящей трубки в сторону тигля, жидкий хладон ФК 5-1-12 стекает по ходу движения газа-носителя под действием силы тяжести и поскольку трубка по мере приближения к поверхности металла нагревается от тепла расплавленного металла, находящегося в тигле, жидкий Хладон ФК 5-1-12 испаряется и в виде газообразной смеси с инертным газом поступает под крышку тигля к поверхности расплава. Излишки газовой смеси удаляются от тигля в вентиляционную систему цеха через отводную трубку.

Защитная смесь газов, содержащая инертный газ аргон и пары хладона ФК 5-1-12 в количестве 0,1 – 10% об., которая при контакте с расплавленным магниевым сплавом обеспечивает создание на его поверхности плотной защитной пленки вследствие химического разложения хладона ФК 5-1-12 и высвобождения фтора, который взаимодействует с магнием на поверхности расплава, состоящей преимущественно из фторида магния, при этом количество хладона ФК 5-1-12 в газовой смеси регулируется путем изменения скорости подачи жидкости в подводящую трубку через капельное устройство

и капиллярный ввод с диаметром проходного отверстия 0,1-1,5 мм, через который жидкий хладон ФК 5-1-12 попадает в подводящую трубку, имеющую наклон в сторону плавильного тигля, где смешивается с инертным газом – аргоном и постепенной испаряется образуя смесь газов, поступающих к поверхности расплава в тигле. Ограничение по количеству хладона ФК 5-1-12 в газовой смеси связано с необходимостью снижения себестоимости защитной газовой смеси, поскольку большее содержание хладона ФК 5-1-12 в газовой смеси не приводит к улучшению защиты магниевых расплава. Надежная защита магниевых сплавов обеспечивается от температуры плавления магниевых сплавов до 800 °С, а в некоторых случаях и при более высоких температурах. Отличием от ранее предлагаемых способов введения является:

1. Использование оригинального способа приготовления и подачи газовой смеси, которая не создается заранее с помощью барботера газа или прецизионной насосной системы, а получается непосредственно в подводящей трубке, подающей газовую смесь к плавильному тиглю, за счет тепла металла в тигле, что значительно упрощает конструкцию газовой системы;

2. Подача жидкого хладона ФК 5-1-12 производится капельным способом, непосредственно в подводящую трубку через капиллярный ввод самотеком, дозировка осуществляется по объему вытекающей жидкости, расход которой определяется по шкале, нанесенной на прозрачную стенку сосуда с жидким хладоном ФК 5-1-12 из расчета образования из 1 мл жидкого хладона ФК 5-1-12 примерно 120 мл газообразного.

#### **4.4.2 Методика проведение экспериментальной плавки**

Для изучения возможности ввода в газовую смесь хладона ФК 5-1-12 капельным способом была создана специальная установка, схема которой представлена на рисунке 99 [251].

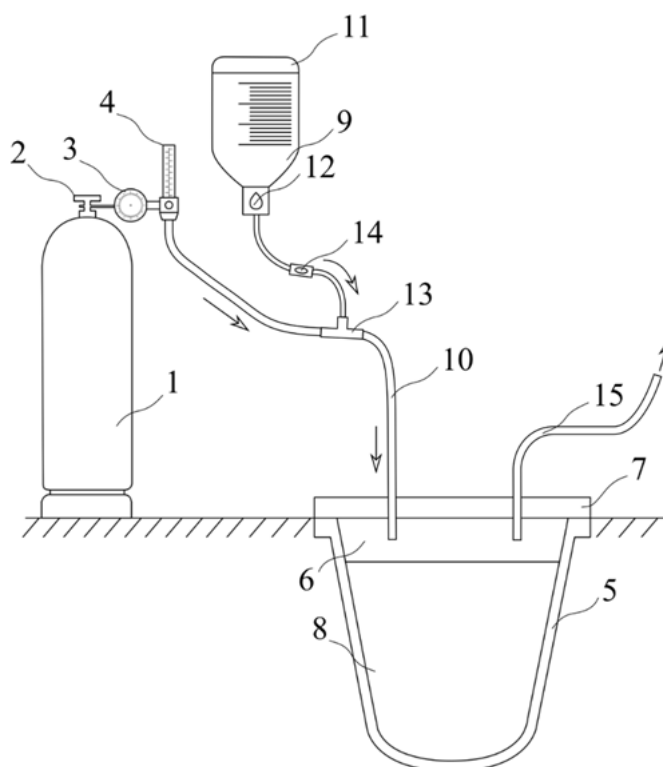


Рис. 99 - Устройство приготовления и подачи защитной газовой смеси

Установка функционирует следующим образом: Из баллона (1) инертный газ через газовый редуктор (2) снабженный манометром (3) и ротаметром (4) подается в подводящую трубку, имеющую наклон в сторону тигля (5), из которой попадает в полость тигля (6) через герметичную крышку тигля (7), по пути смешиваясь с испаряющимся хладоном ФК 5-1-12, где и распределяется над поверхностью расплава (8), в то же время, хладон ФК 5-1-12, находящийся в жидком состоянии в емкости, имеющей градуированную прозрачную стенку (9) и располагающейся выше подводящей трубки (10) и снабженной крышкой для восполнения убыли хладона ФК 5-1-12, расходуемого в процессе работы системы (11), вытекает капельным способом через капельницу с прозрачными стенками (12) в трубку, которая соединяется с подводящей трубкой через тройник с капиллярным вводом диаметром 0,1-1,5 мм (13), причем скорость истечения хладона регулируется с помощью регулятора расхода (14), при этом хладон ФК 5-1-12, переходит в газообразное состояние и смешивается с инертным газом только в подводящей трубке за счет тепла, идущего от тигля, когда стекает по наклонной подводящей трубке

в сторону металла, а излишки газовой смеси удаляются из тигля через отводную трубку (15), в систему вытяжной вентиляции.

Проводили плавку промышленных сплавов МЛ5 и МЛ10. Плавку проводили в стальном тигле под стальной крышкой, оборудованной отверстиями для входа и выхода газовой смеси. В одно отверстие устанавливалась подводящая трубка, через которую газовая смесь подавалась в плавильный тигель, в другое отверстие устанавливалась отводящая трубка, соединенная с системой вытяжной вентиляции для эвакуации продуктов реакции из помещения, места ввода трубок и примыкания стальной крышки к тиглю герметизировались. В подводящую трубку через тройник сверху устанавливалась трубка, идущая от стеклянного сосуда с хладоном ФК 5-1-12, на стенке резервуара нанесена градировочная шкала, позволяющая определять его расход. Расход хладона ФК 5-1-12 регулировался с помощью клапана, установленного на трубке, идущей от стеклянного сосуда, и был установлен на уровне 0,5 % газообразного хладона ФК 5-1-12 от объема подаваемой газовой смеси. Расход хладона регулировался с помощью регулятора расхода. Необходимое количество для получения газовой смеси определяли из расчета получения из 1 мл жидкого хладона ФК 5-1-12 120 мл газа. Подача хладона ФК 5-1-12 в подводящую трубку с диаметром канала 15 мм осуществлялась капельным способом через капиллярный ввод с диаметром отверстия 0,4 мм. Наклон подводящей трубки в сторону плавильного тигля позволял жидкому хладону ФК 5-1-12 беспрепятственно течь по ее стенке до момента полного испарения и смешивания с газом-носителем, в качестве которого использовался аргон. Количество хладона ФК 5-1-12 колебалось в процессе плавки от 1 до 10%. Продукты реакции с магнием выходили по отводной трубке в виде явно различного дыма, который был тяжелее воздуха и попадали в вытяжную вентиляцию [251].



#### 4.4.3 Результаты экспериментальной плавки магниевых сплавов

Была проведена плавка содержащего алюминий магниевое сплава МЛ5. Расплавленный сплав МЛ5 находился в тигле в защитной атмосфере в течение 1 часа при температуре  $800 \pm 10$  °С, после чего нагрев был выключен и сплав затвердел в тигле. Следов возгорания на поверхности металла замечено не было. После затвердевания сплава была исследована поверхностная пленка, которая состояла преимущественно из фторида и оксида магния с примесью углерода. Результат микрорентгеноспектрального анализа поверхностной пленки представлен в таблице 28.

Таблица 28 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа поверхностной пленки, образовавшейся на поверхности сплава МЛ5 в процессе плавки

|                | Содержание элементов % ат. |     |      |      |      |     |      |                    |
|----------------|----------------------------|-----|------|------|------|-----|------|--------------------|
|                | С                          | N   | O    | F    | Mg   | Al  | Zn   | Прочие<br>элементы |
| Измерение 1    | 18,7                       | 1,6 | 12,7 | 38,8 | 27,0 | 0,3 | 0,03 | 0,9                |
| Измерение 2    | 22,3                       | 1,4 | 12,4 | 36,6 | 25,8 | 0,4 | 0,02 | 1,0                |
| Измерение 3    | 23,4                       | 1,6 | 11,8 | 34,9 | 26,3 | 1,1 | 0,03 | 0,9                |
| Измерение 4    | 20,0                       | 2,1 | 14,4 | 35,1 | 27,3 | 0,2 | 0,02 | 1,0                |
| Измерение 5    | 20,7                       | 1,1 | 7,5  | 46,3 | 23,9 | 0,1 | 0,02 | 0,5                |
| Измерение 6    | 23,6                       | 1,0 | 9,4  | 40,6 | 24,4 | 0,4 | 0,02 | 0,7                |
| Средний состав | 21,5                       | 1,5 | 11,4 | 38,7 | 25,8 | 0,4 | 0,02 | 0,8                |

Была проведена плавка безалюминиевого магниевое сплава МЛ10 в тех же условиях, что и сплава МЛ5. Следов возгорания на поверхности металла замечено не было. После затвердевания сплава была исследована поверхностная пленка, которая состояла преимущественно из фторида магния и углерода. Результаты микрорентгеноспектрального анализа, представлены в таблице 29.

Таблица 29 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа поверхностной пленки, образовавшейся на поверхности сплава МЛ10 в процессе плавки

|                | Содержание элементов % ат. |     |     |      |      |     |     |     |                 |
|----------------|----------------------------|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|-----------------|
|                | С                          | N   | O   | F    | Mg   | Zn  | Zr  | Nd  | Прочие элементы |
| Измерение 1    | 42,7                       | 0,0 | 1,7 | 41,3 | 13,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,0             |
| Измерение 2    | 26,6                       | 0,0 | 1,2 | 51,3 | 20,2 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,4             |
| Измерение 3    | 27,7                       | 0,0 | 2,0 | 49,3 | 19,6 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 1,3             |
| Измерение 4    | 53,5                       | 0,0 | 1,3 | 33,3 | 11,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,8             |
| Измерение 5    | 47,3                       | 0,0 | 1,8 | 37,4 | 12,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,7             |
| Измерение 6    | 47,9                       | 0,0 | 1,1 | 38,3 | 12,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,4             |
| Средний состав | 40,9                       | 0,0 | 1,5 | 41,8 | 14,9 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,8             |

Как и в случае сплава МЛ5, поверхностная пленка для сплава МЛ10 состояла преимущественно из фторида и оксида магния с примесью углерода. В обоих случаях сплав не горел. Внешний вид оксидной пленки после испытаний несколько отличался для сплава МЛ5 и МЛ10 (рис. 100).

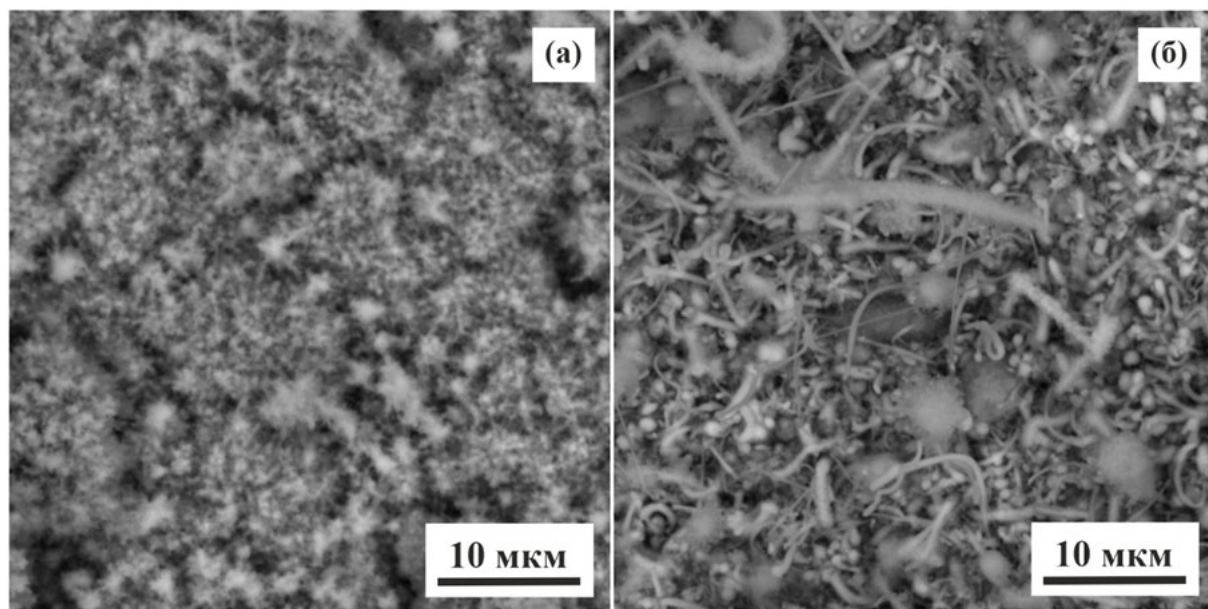


Рис. 100 – Изображение поверхности оксидной пленки после воздействия защитной газовой смеси содержащей хладон ФК 5-1-12 для сплава МЛ5 (а) и МЛ10 (б) (СЭМ)

Несмотря на некоторые различия в строении оксидной пленки, защитные свойства у нее, очевидно, одинаковы. Поскольку сплавы не горели в обоих случаях.

Таким образом можно утверждать, что предложенный способ приготовления и подачи защитной газовой среды на основе газа-носителя и хладона ФК 5-1-12 для защиты магниевых сплавов от окисления может быть использован при плавке магниевых сплавов наравне с активными газами [251].

#### **4.5 Исследование влияния ингибиторов горения на формирование отливки в форме из ХТС**

В настоящее время в России и в мировой практике считается, что наиболее предпочтительными ХТС для литья магниевых сплавов в песчаные формы являются ХТС изготавливаемые по *per-set* (пеп-сет) процессу [165]. Формы из него обеспечивают хорошее качество поверхности отливок за счет образования внутри формы атмосферы, содержащей  $\text{NH}_3$ , защищающей магний от возгорания [165]. Кроме того, для получения крупногабаритных магниевых отливок в России используют ХТС на *Resol-CO<sub>2</sub>* процессе [151] который требует весьма жесткого соблюдения технологии и защиты формы от контакта с магниевым расплавом путем использования разделительных красок. Однако в последнее время из-за сложности с поставками связующих иностранного производства наблюдаются сложности с поставками пеп-сет композиций в Россию, что вынуждает применять и другие ХТС на основе *alpha-set* (альфа-сет) и *no-bake* процесса (в России *no-bake* процесс часто называют фуран-процессом несмотря на то, что далеко не всегда в композициях с кислотным отвердителем в качестве связующего используются фурановые смолы, однако традиция позволяет считать эти термины синонимами).

Прохождение большого количества металла через литниковую систему [291] и длительный контакт жидкого металла с формой повышает риск возгорания магниевых расплава, поэтому крупногабаритное литье магниевых

сплавов в разовые формы предполагает добавление ингибиторов горения в формовочную смесь [146]. Их присутствие в форме направлено на предотвращение образования таких дефектов как: пригар, раковины, засоры и других поверхностных дефектов [147]. Магниевого сплава МЛ19 содержит в своём составе Y, повышающий защитные свойства оксидной плёнки за счёт образования смеси оксидов  $MgO+Y_2O_3$  [120]. По этой причине при литье этого сплава ингибиторы горения в составе формовочной смеси не используются при получении небольших тонкостенных отливок, т.к. защитных свойств специальных красок вполне достаточно для предотвращения образования дефектов отливок, связанных с окислением металла. В то же время при изготовлении крупных отливок из магниевых сплавов, в т.ч. и из сплава МЛ19, необходимо использование ингибиторов горения. В первой главе были описаны принципы их функционирования.

Количество ингибитора зависит от температуры литья, состава заливаемого сплава, и толщины стенки отливки [157]. Чем выше температура заливки и больше толщина стенки отливки, тем больше ингибитора требуется добавить. В процессе работы были рассмотрены добавки серы (S), тетрафторбората калия ( $KBF_4$ ) и борной кислоты ( $H_3BO_3$ ) совместно и по отдельности, к ХТС изготавливаемым по альфа-сет и фуран процессам с целью определения добавок, обеспечивающих наилучшие защитные свойства при литье сплава МЛ19 и не оказывающих существенного негативного влияния на прочность формы.

В качестве шихтовых материалов использовали готовый сплав МЛ19 ГОСТ 2856-79 производства ООО «СОМЗ» – Соликамский опытно-металлургический завод (Соликамск). Заливку форм производили при температуре 760 °С.

Формы изготавливали из песка марки  $2K_1O_3016$  ГОСТ 2138-91 (месторождение – Рязанская область). Для изготовления форм по альфа-сет процессу использовали смолу марки ФС-01 и отвердитель марки А-30 производства «Интема групп». Для изготовления форм по фуран процессу

использовали смолу марки ФК-5 и отвердитель марки ОК-3 того же производителя.

В качестве ингибиторов горения использовали добавки серы (S), тетрафторбората калия ( $\text{KBF}_4$ ) и борной кислоты ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) совместно и по отдельности.

Характер взаимодействия сплава МЛ19 с формой и влияние на это взаимодействие ингибиторов оценивали визуально по качеству поверхности получаемых образцов. Также производили разрезку полученных проб, чтобы определить наличие подкорковой пористости.

Для определения влияния количества смолы, отвердителя и добавок на прочностные свойства приготавливаемых смесей проводили испытания на растяжение по ГОСТ 23409.7-78 с помощью универсальной испытательной машины Multiserw LRu-2e. Для каждого замера использовали 3-4 образца.

Для определения влияния ингибиторов на качество поверхности изготавливали две отливки. Первая представляла собой пробу, состоящую из брусков с размерами 80x200 мм толщиной 10, 20 и 30 мм. Вторая отливка представляла собой цилиндр диаметром 60 мм и высотой 135 мм (рис. 133).

Исследовали влияние  $\text{KBF}_4$  отдельно и различных комбинаций  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и S. Суммарный процент добавки составлял 0,5 и 1 мас. %. Составы ингибиторов, испытанных в работе представлены в таблице 30.

Таблица 30 – Составы ингибиторов.

| Компонент               | Количество компонента, % от массы песка для состава ингибитора № |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                         | 1                                                                | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
| $\text{KBF}_4$          | -                                                                | 0,50 | 1,00 | -    | -    | 0,25 | 0,50 | 0,25 | 0,50 |
| $\text{H}_3\text{BO}_3$ | -                                                                | -    | -    | 0,25 | 0,50 | 0,25 | 0,50 | -    | -    |
| S                       | -                                                                | -    | -    | 0,25 | 0,50 | -    | -    | 0,25 | 0,50 |

На рисунке 101, а представлены значения прочности на разрыв образцов из смеси альфа-сет (при содержании смолы 1,5 %, катализатора 0,3 %) через 1

час и 24 часа после изготовления в зависимости от состава используемого ингибитора. Видно, что добавка  $\text{KBF}_4$  практически не изменяет прочность смеси, а при содержании 1 % немного увеличивает прочность смеси. Совместная добавка  $\text{KBF}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$  в количестве 1,0 % приводит к практически полной потере прочности ( $\sim 0,05$  МПа после 24 часов). Поскольку добавка  $\text{KBF}_4$  практически не влияет на прочность смеси можно сделать вывод о том, что причиной потери прочности является именно добавка  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Добавка  $\text{S} + \text{H}_3\text{BO}_3$  в количестве 0,5 % приводит к увеличению прочности смеси через один час, что говорит об ускорении отверждения. Поскольку то же наблюдалось и при совместной добавке  $\text{KBF}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$  можно сказать, что именно борная кислота способствует ускорению отверждения. Прочность после полного отверждения (через 24 часа) при совместной добавке  $\text{S} + \text{H}_3\text{BO}_3$  в количестве 0,5 % снижается. Совместная добавка  $\text{S} + \text{H}_3\text{BO}_3$  в количестве 1,0 % приводит к значительной потере прочности (более чем в 2 раза после 24 часов). Увеличение прочности смеси через один час наблюдается при добавлении в форму смеси  $\text{KBF}_4 + \text{S}$  в количестве 0,5 %, что говорит об ускорении отверждения. Прочность после полного отверждения (через 24 часа) при совместной добавке  $\text{KBF}_4 + \text{S}$  в количестве 0,5% практически не изменяется. Совместная добавка  $\text{KBF}_4 + \text{S}$  в количестве 1,0% также не приводит к потере прочности. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в качестве ингибитора горения, не снижающего прочности альфа-сет смеси, можно использовать  $\text{KBF}_4$  или смесь  $\text{KBF}_4 + \text{S}$ .

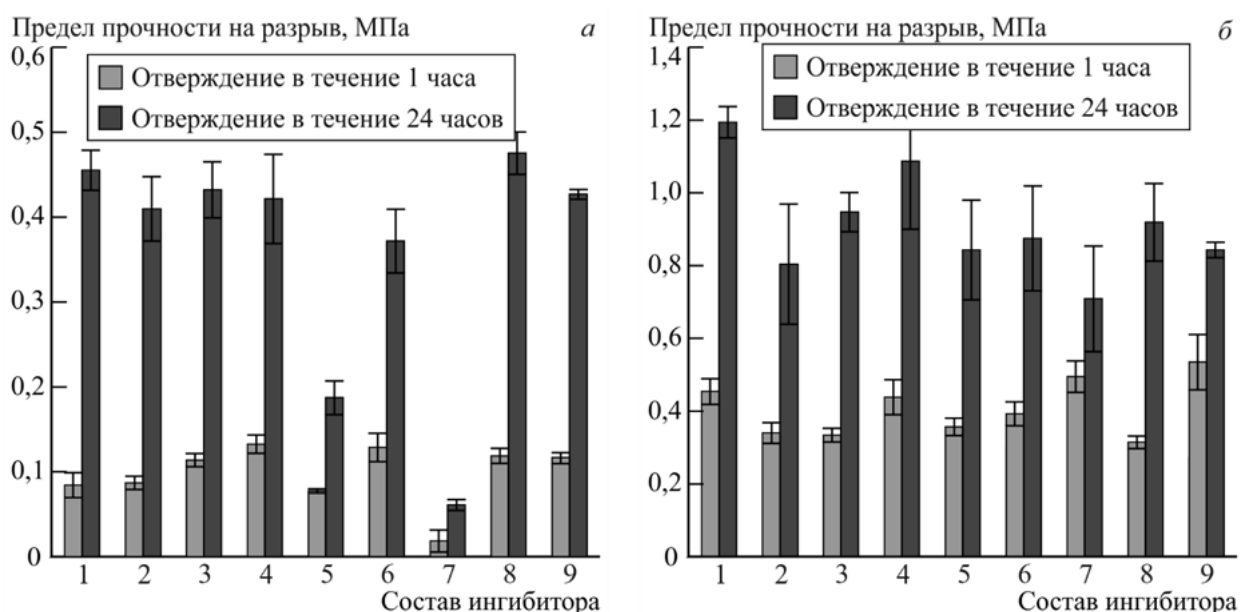


Рис. 101 Предел прочности на разрыв образцов из альфа-сет (а) и фурановой (б) смесей при добавлении различных ингибиторов через 1 час и 24 часа после изготовления. Состав ингибиторов указан в таблице 30 [291].

На рисунке 101, б представлены значения прочности на разрыв образцов из фурановой смеси (при содержании смолы 1,5%, катализатора 0,5%) через 1 час и 24 часа после изготовления в зависимости от содержания ингибиторов. Видно, что добавка  $\text{KBF}_4$  незначительно снижает прочность смеси как при испытаниях через 1 час, так и через 24 часа после изготовления образцов. При 0,5 и 1 %  $\text{KBF}_4$  наблюдаются практически одинаковые значения прочности. Совместная добавка  $\text{KBF}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$  в количестве 0,5 % приводит к незначительному снижению прочности смеси через один час. При этом прочность после полного отверждения (через 24 часа) снижается с 1,19 МПа до 0,88 МПа. Такое снижение прочности не является критичным. Значительная потеря прочности до 0,71 МПа после 24 часов наблюдается при добавлении  $\text{KBF}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$  в количестве 1,0 %. Но эта прочность также является вполне достаточной для изготовления большинства литейных форм. В отличие от смеси, полученной по афльфа-сет процессу, нельзя сделать однозначного вывода о том, что именно добавка борной кислоты приводит к снижению прочности, так как  $\text{KBF}_4$  тоже оказывает влияние на прочность

смеси. Совместная добавка  $S+H_3BO_3$  в количестве 0,5% и 1,0 % не влияет на прочность образцов через 1 час. Прочность после полного отверждения (через 24 часа) при совместной добавке  $S+H_3BO_3$  в количестве 0,5% и 1,0% снижается с 1,19 МПа до 1,09 и 0,84 МПа соответственно. Видно, что в случае использования смеси  $KBF_4+H_3BO_3$  наблюдалось большее снижение прочности, а значит, в отличие от альфа-сет процесса, добавка  $KBF_4$  влияет на прочность смеси негативно. В целом полученные значения прочности смеси вполне достаточны для изготовления форм с использованием этой комбинации ингибиторов. Совместная добавка  $KBF_4+S$  в количестве 0,5% приводит к снижению прочности смеси через один час, что говорит о замедлении отверждения. Прочность после полного отверждения (через 24 часа) при совместной добавке  $KBF_4+S$  в количестве 0,5% и 1,0% незначительно снижается. Полученные результаты свидетельствуют о том, что изученные ингибиторы горения не сильно снижают прочность фурановой смеси.

Сравнение экспериментальных температурных кривых, записанных с помощью термопар, установленных в форме (из фурановой смеси), и полученных с помощью компьютерного моделирования показал, что разница между экспериментальными и расчётными кривыми составляет  $\sim 50^\circ\text{C}$ . Это позволяет говорить об адекватности примененного компьютерного моделирования.

Температуры поверхностей формы, контактирующих с отливкой достаточно близки для брусков различной толщины и цилиндра и находятся в интервале  $600-630^\circ\text{C}$ , что выше температуры разложения ингибиторов. Это позволяет утверждать, что все выбранные ингибиторы, в зоне контакта металла с формой, разлагаются или переходят в газообразное состояние в условиях экспериментальных заливок.

Качество поверхности залитой пробы было достаточно хорошим при литье как в форму из альфа-сет смеси, так и в форму из фурановой смеси без добавления ингибиторов горения. В цилиндрическом образце, после заливки



формы без применения ингибитора горения в составе смеси, наблюдается наличие отдельных очагов взаимодействия металла с формой, что выражается в появлении дефектов на поверхности образца в виде раковин (загар). В случае использования фурановой смеси количество очагов взаимодействия металла с формой меньше.

В случае использования  $\text{KBF}_4$  в качестве ингибитора, дефекты на цилиндрических образцах встречаются гораздо реже для обоих типов смеси. Использование ингибитора  $\text{KBF}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{S} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{S} + \text{KBF}_4$  позволило полностью исключить образование точечных дефектов на цилиндрических образцах. Этот результат был получен как для альфа-сет, так и для фуран-процесса. Подкорковая пористость отсутствовала как в образцах без ингибиторов, так и для всех образцов с ингибиторами.

Было обнаружено, что внешний вид поверхности образцов, полученных в формах, изготовленных по альфа-сет и фуран процессам, практически одинаков. Плена на образце, полученного литьём в форму без добавления ингибитора горения, имеет блестящую однородную поверхность тёмно-серого цвета. Использование в качестве ингибитора горения  $\text{KBF}_4$  приводит к образованию матовой более светлой плены на поверхности отливки. Добавление в форму смеси ингибиторов  $\text{KBF}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$  приводит к образованию такой же плены, что и при добавлении  $\text{KBF}_4$ . Добавление фторсодержащих ингибиторов приводит к образованию пятен чёрного цвета на поверхности брусков в местах рядом с литниками, то есть там, где температура расплава была выше. Поверхность отливки при использовании ингибитора  $\text{S} + \text{H}_3\text{BO}_3$  блестящая и разноцветная. Это говорит о том, что плена неоднородна и имеет различную толщину. Использование в качестве ингибитора смеси  $\text{S} + \text{KBF}_4$  приводит к образованию такой же плены, как и при использовании  $\text{KBF}_4$  без серы.

Содержание элементов в оксидной плене, определённое с помощью микрорентгеноспектрального анализа представлено на рисунке 102. Видно, что тип используемой ХТС практически не влияет на содержание элементов в

оксидной плёне, так как составы плёны на образцах, полученных по альфа-сет и фуран процессам для одних и тех же ингибиторов горения очень близки. В оксидной плёне образца, полученного в форме, изготовленной по альфа-сет процессу содержатся Mg, Y и O. Содержание Mg и Y в плёне очень близко. В системе  $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$  тройных фаз не образуется [297], поэтому можно предположить, что структура плёны состоит из смеси фаз  $\text{MgO}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Установить количество фаз невозможно, так как толщина плёны неизвестна и часть обнаруженного в составе плёны магния может быть в сплаве. Возможно, плёна представляет собой твёрдый раствор  $\text{MgO}$  в  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Использование в качестве ингибитора горения  $\text{KBF}_4$  способствует появлению в составе плёны F и соответственно к значительному снижению содержания Y и O. Фтор в плёне находится в виде  $\text{MgF}_2$ . Использование в качестве ингибитора смеси  $\text{KBF}_4+\text{H}_3\text{BO}_3$  приводит к снижению содержания фтора и увеличению содержания кислорода в плёне. То есть количество  $\text{MgF}_2$  снижается. Применение смеси  $\text{S}+\text{H}_3\text{BO}_3$  в сравнении с другими составами даёт максимальное содержание магния в плёне. Это может быть связано как с уменьшением толщины оксидной плёны, так и с изменением её фазового состава. Бор не был обнаружен, что может быть связано как с его отсутствием в структуре плёны, так и со сложностью его обнаружения методом микрорентгеноспектрального анализа. Сера обнаружена в очень малом количестве (до ~0,3 ат. %). Состав плёны при использовании в качестве ингибитора смеси  $\text{S}+\text{KBF}_4$  практически совпадает с составом плёны, полученной при использовании в качестве ингибитора чистого  $\text{KBF}_4$ . В составе плёны также не было обнаружено значимого количества S. Это подтверждает тот факт, что сера не входит в состав оксидной плёны, а создаёт защитную газовую прослойку между металлом и формой.

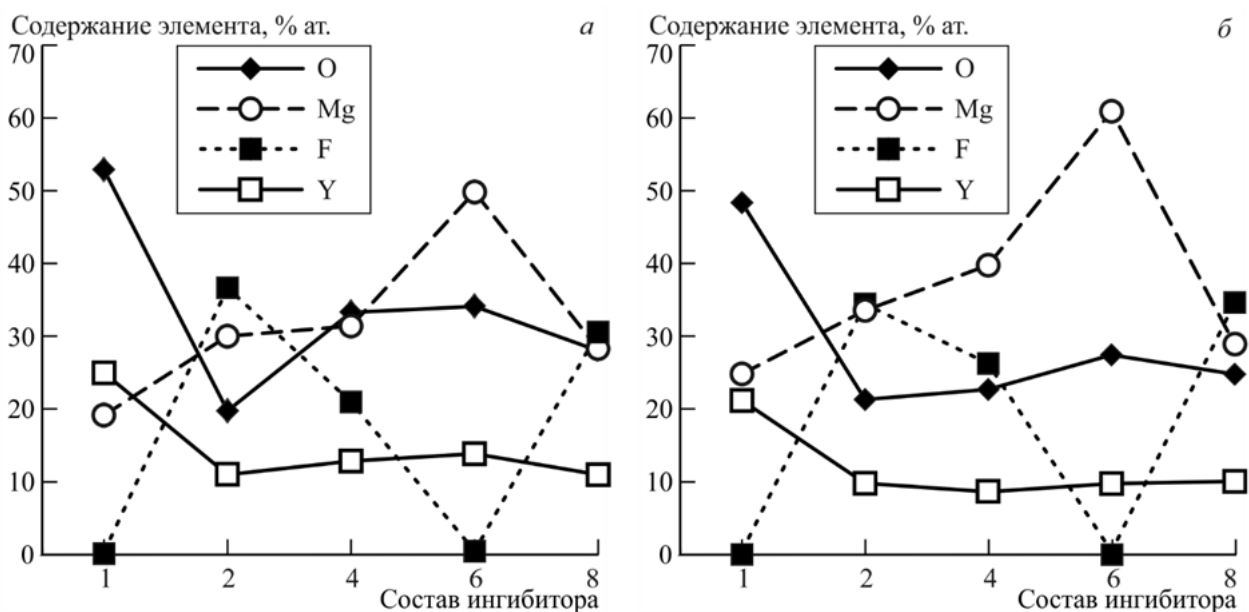


Рис. 102 Содержание элементов в плене образцов, вырезанных из брусков пробы толщиной 30 мм, залитых в форму из альфа-сет (а) и фурановой (б) смесей. Состав ингибиторов указан в таблице 30. [291]

В результате установлено, что наибольшее влияние на прочность холодно твердеющих смесей оказывает  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . В случае использования смеси альфа-сет добавление  $\text{H}_3\text{BO}_3$  даже в количестве 0,25% приводит к практически полной потере прочности. Для фурановой смеси влияние  $\text{H}_3\text{BO}_3$  менее заметно из-за кислой среды, необходимой для отверждения смеси.  $\text{KBF}_4$  и S практически не оказывают влияния на прочность смесей, приготовленных по альфа-сет и фуран процессу. Таким образом для ХТС  $\text{H}_3\text{BO}_3$  является нежелательной добавкой и лучше его не использовать в составе ингибиторов горения магния. Химический состав плены на образцах, полученных с использованием форм, изготовленных по альфа-сет и фуран процессам практически совпадает. Оксидная плена на образцах, полученных без ингибиторов, состоит из смеси  $\text{MgO}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Добавление в смесь  $\text{KBF}_4$  приводит к появлению в структуре плены  $\text{MgF}_2$ . Добавка серы в ингибитор не приводит к значительному изменению состава оксидной плены. Все ингибиторы снижают количество  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в плене.

Необходимо отметить, что хорошее качество поверхности литых образцов с небольшой толщиной (до 30 мм) как при литье в форму из

фурановой смеси, так и при литье в форму из альфа-сет смеси, достигается и без использования ингибиторов в составе смеси. При заливке толстостенных образцов в формы, не содержащие ингибиторов, на поверхности проб поверхности образуются дефекты. Однако, несмотря на это использование смесей, изготовленных по фуран процессу и альфа-сет без добавок ингибиторов горения при литье магниевых сплавов нецелесообразно из-за непредсказуемости результата. Использование комбинированного ингибитора 0,25 % S+0,25 %  $\text{KBF}_4$  предотвращает образование дефектов.

#### **Заключение к главе 4**

В результате работы сформулировано представление о формировании защитной пленки на поверхности магниевого расплава под воздействием активного компонента защитной газовой среды. В качестве инертных газоносителей можно рекомендовать углекислый газ, азот или аргон высокой чистоты. Из-за более высокой стоимости аргона высокой чистоты по сравнению с остальными газами его применение не всегда оправдано. Можно сказать, что на настоящий момент существует два наиболее эффективных защитных газовых состава – на основе шестифтористой серы  $\text{SF}_6$  и хладагента HFC-R134a, причем для отечественных условий более подходит именно составы с  $\text{SF}_6$ . Значительный парниковый эффект, оказываемый этим газом, может привести к законодательному ограничению его использования в будущем, но до того момента он является наиболее технологичным активным компонентом защитной газовой смеси. Защитные свойства газовых атмосфер, содержащих  $\text{SF}_6$  не уступают защитным свойствам атмосфер, содержащих HFC-R134a. Поэтому, в случае если отечественное законодательство не запретит использование  $\text{SF}_6$  для использования в качестве активного газа при плавке магниевых сплавов, переходить на использование других газов нет смысла. С учетом состояния современного литейного производства на отечественных предприятиях переход на другие активные газы

нецелесообразен. Также значение имеет атмосфера, устанавливаемая в литейной форме из-за присутствия в составе ХТС ингибиторов горения магния. Кроме того, в ходе работы установлено:

1. Угар легирующих элементов при выдержке расплава сплава МЛ19 в течение 1-ого часа под газовыми атмосферами, содержащими  $\text{SF}_6$  и фреон HFC-R134a, оказался одинаковым для всех легирующих элементов вне зависимости от используемой защитной атмосферы.

2. Основной фазой в структуре плены, формирующейся при взаимодействии расплава МЛ19 с газовыми атмосферами, содержащими  $\text{SF}_6$  и фреон HFC-R134a, является фторид магния ( $\text{MgF}_2$ ). Также в структуре плены были обнаружены соединения С, N и О с наиболее активными компонентами сплава Y и Zr. В некоторых экспериментах именно эти соединения составляли основу оксидной плены.

3. Анализ поверхности оксидной плены после выдержки расплава в атмосфере  $\text{SF}_6$  помимо  $\text{MgF}_2$  показал наличие таких фаз как: оксиды, нитриды, фториды и сульфиды таких элементов как Mg, Y, Zr и Fe.

4. Анализ поверхности оксидной плены после выдержки расплава в атмосфере HFC-R134a показал наличие тех же фазовый составляющих, что и при выдержке в атмосфере  $\text{SF}_6$  с тем отличием, что наблюдалось более высокое содержание углерода. Углерод содержится как в чистом виде, так и в виде карбоната магния  $\text{MgCO}_3$ .

5. Толщина плены на поверхности образцов составила 10-20 мкм для обоих активных газов ( $\text{SF}_6$  и HFC-R134a).

6. При использовании смеси  $\text{N}_2+10\%\text{HFC-R134a}$  наблюдалось образование налёта  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на поверхности тигля, что свидетельствует о взаимодействии продуктов разложения фреона с материалом тигля. По этой причине использовать защитные газовые смеси с высоким содержанием фреона не рекомендуется.

7. В качестве оптимального состава газовой смеси следует использовать состав, состоящий из элегаза и газа-носителя (осушенные азот или двуокись углерода высокой чистоты) в соотношении 1÷5 к 100.

8. Предложен оригинальный состав защитной атмосферы, где для ее приготовления используется жидкий активный компонент хладон ФК 5-1-12 и способ его использования. Получены хорошие результаты при плавке сплавов МЛ5 и МЛ10. Данный состав можно использовать в промышленных условиях.

9. Наилучшие результаты при литье в ХТС можно получить, используя комбинированные ингибиторы горения, создающие защитную атмосферу внутри формы и, в то же время, защищающие кварцевый песок от прямого контакта с расплавом, например 0,25 % S+0,25 % KBF<sub>4</sub>. Применение ингибиторов позволяет использовать для магниевых сплавов не только пеп-сет ХТС, но и другие ХТС, например no-bake с кислотными отвердителями и альфа-сет.

## Глава 5 Основы разработки новых магниевых сплавов с улучшенными свойствами

### 5.1 Основы разработки нового магниевого сплава системы Mg-PЗМ-Zr-(Zn) с повышенной температурой возгорания.

Сплавы представленные в ГОСТ 2856-79 были разработаны очень давно и не в полной мере удовлетворяют современным запросам отечественной промышленности. В настоящее время многие исследователи занимаются созданием новых литейных магниевых сплавов с повышенным уровнем свойств. Это является весьма актуальной задачей, особенно для авиастроительной отрасли [127, 128]. Особый интерес вызывают магниевые сплавы, которые способны сопротивляться возгоранию на воздухе в течение длительного времени. Известны пожаробезопасные сплавы системы Mg-PЗМ-Zn-Zr с добавками Sc и Cd разрабатываемые ВИАМ. Сплавы имеют высокие прочностные характеристики, высокие температуры возгорания и плотность менее 2 г/см<sup>3</sup>. Однако добавка Cd создаёт экологические риски при выплавке данного сплава, а Sc является очень дорогостоящим легирующим элементом и в настоящее время используется в промышленности лишь в качестве микродобавок в алюминиевых сплавах [137].

Тольяттинским Государственным Университетом (ТГУ) совместно с Соликамским Опытным Металлургическим Заводом (СОМЗ) предложен сплав МЛ-ОПБ, по содержанию иттрия и цинка близкий к сплаву Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub>, и для повышения температуры возгорания дополнительно легированный небольшими добавками Ce и Yb. Сплав Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> относится к так называемым сплавам с LPSO (long-period stacking-ordered) фазой, обычно используемым для получения изделий методами пластической деформации и хорошо изучен [140, 253]. При этом в литом состоянии сплавы системы Mg-Y-Zn-Zr также могут обладать высокими механическими свойствами (предел текучести при растяжении 150-180 МПа, но только в случае присутствия в структуре фазы W (MgYZn<sub>2</sub> или Mg<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>) помимо LPSO [141-143]. Таким

образом в этой системе также могут быть перспективные литейные сплавы с хорошими литейными свойствами и высокой устойчивостью к возгоранию.

Пожаробезопасность напрямую зависит от способности оксидной пленки на поверхности магниевых сплавов защитить металл от контакта с кислородом воздуха в широком интервале температур [129]. Защитные свойства оксидной пленки можно оценить по значению коэффициента Пиллинга–Бэдвордса. Для магния и его оксида значение этого коэффициента составляет 0,81 [120], т.е. сплошной пленки не образуется. Однако при добавлении некоторых легирующих элементов сплошность оксидной пленки на поверхности сплавов значительно возрастает. Например, для пары иттрий/оксид иттрия этот коэффициент равен 1,39 [120], а значит, при наличии оксидной пленки с преобладающим содержанием  $Y_2O_3$  она должна быть сплошной и хорошо защищать сплав от окисления и возгорания. Поэтому иттрий и другие РЗМ [131-133] можно использовать в качестве легирующих компонентов для пожаробезопасных сплавов. Другим хорошим кандидатом на роль компонента, повышающего защитные свойства оксидной пленки, может быть кальций [254-256], хотя коэффициент Пиллинга–Бэдвордса для кальция меньше 1 (таблица 31).

Таблица 31 – Коэффициент Пиллинга–Бэдвордса для различных металлов [25]

| Металл/оксид | Коэффициент Пиллинга–Бэдвордса |
|--------------|--------------------------------|
| Ca/CaO       | 0,64 (исключение)              |
| Mg/MgO       | 0,81                           |
| Y/ $Y_2O_3$  | 1,39                           |

При этом используется достаточно большое количество РЗМ, большее, чем обычно использовалось в промышленных сплавах по ГОСТ 2856–79. Поскольку тяжелые РЗМ имеют гораздо большую растворимость в магнии, чем обычно используемый в отечественных сплавах неодим, новые сплавы, как правило, содержат их в значительном количестве. К тому же есть сведения



о том, что совместное применение легких и тяжелых РЗМ более эффективно, чем использование только легких РЗМ, хотя их стоимость гораздо ниже. Например, в патенте RU 2513323 С2 (опубликован 20.04.2014 Бюл. No 11 МАГНЕЗИУМ ЭЛЕКТРОН ЛИМИТЕД (GB)) описан сплав, который содержит, мас. %: Y 2,0-6,0; Nd 0,05-4,0; Gd 0-1,0; Dy 0-1,0; Er 0-1,0; Zr 0,05-1,0; Zn+Mn<0,11; Yb 0-0,02; Sm 0-0,04; Al<0,3; Li<0,2 и при необходимости, редкоземельные металлы и тяжелые редкоземельные металлы (общее содержание Gd, Dy и Er составляет 0,3-12 мас. %.), содержание каждого из следующих элементов: Ce, La, Zn, Fe, Si, Cu, Ag и Cd 0-0,06; Ni 0-0,003, магний и примеси - остальное. Из патента GB 2095288 А (опубликован 29.09.1982 Magnesium Elektron LTD) известно, что присутствие тяжелых РЗМ совместно с лёгкими РЗМ придает магниевым сплавам хорошие механические свойства при повышенных температурах. Их новый сплав имеет хорошие коррозионные свойства, обрабатываемость и пластичность.

В настоящее время, мировая литейная отрасль в основном использует в качестве высокопрочных сплавов, способных работать при повышенной температуре сплавы на основе системы Mg-Nd-Y-Zr, иногда с добавлением небольшого количества (<1% мас.) цинка. В мировом масштабе это прежде всего сплавы серии WE – WE43 и WE54 различных вариаций (таблица 32). В отечественной промышленности это сплавы МЛ10 и МЛ19.

Таблица 32 – Химический состав сплавов WE43, WE54 и МЛ19

| Сплав | Содержание элемента, % мас. |                      |                       |           |         |
|-------|-----------------------------|----------------------|-----------------------|-----------|---------|
|       | Mg                          | РЗМ                  | Y                     | Zr        | Zn      |
| WE43  | Основа                      | 2,4–4,4 <sup>a</sup> | 3,7–4,3 <sup>b</sup>  | 0,4 – 1,0 | -       |
| WE54  |                             | 2,0–4,0 <sup>b</sup> | 4,75–5,5 <sup>b</sup> | 0,4 – 1,0 | -       |
| МЛ10  |                             | 2,2–2,8 Nd           | -                     | 0,4 – 1,0 | 0,1–0,7 |
| МЛ19  |                             | 1,4–2,2 Nd           | 1,6–2,3               | 0,4–1,0   | 0,1–0,6 |

<sup>a</sup> 2,0–2,5% Nd + тяжелые РЗМ (Tb, Er, Dy и Gd)

<sup>б</sup> 1,5–2,0% Nd + тяжелые РЗМ (Tb, Er, Dy и Gd)

<sup>в</sup> %Y/% тяжелых РЗМ=4/1

Особенностью сплавов WE43 и WE54 является использование большого (до 2% тяжелых РЗМ (Tb, Er, Dy и Gd)) количества дорогостоящих тяжелых РЗМ в качестве легирующих элементов, что не только увеличивает стоимость сплава, но и ведет к утяжелению отливок. Кроме того, Полмеар [31] утверждает, что в сплавах с большим количеством иттрия при длительном нахождении при температуре 150 °С пластичность постепенно снижается до неприемлемого уровня. В то же время в сплав МЛ19 добавляется гораздо меньшее количество иттрия, а тяжелые РЗМ не используются. При этом недостаток РЗМ в некоторой степени компенсируется наличием цинка. Однако, недостаточное количество РЗМ в отечественных сплавах не позволяет им демонстрировать очень высокие механические свойства в отливках.

Растворимость РЗМ в магнии очень различна (рис. 103) [257] и может достигать гораздо больших величин, чем для Nd, поэтому, используя разные сочетания РЗМ можно добиться гораздо большей концентрации легирующих элементов в твердом растворе на основе магния, а переменная растворимость в твердом состоянии позволяет упрочнять эти сплавы в результате искусственного старения.

Необходимый уровень свойств может быть достигнут только путем контроля микроструктуры сплавов. Контроль микроструктуры основан на следующем [25]:

1. Управление границами зерен: контроль размера зерна, распределения зерен по размерам, а также распределения и морфологии интерметаллических частиц на границах зерен.
2. Упрочнение твердого раствора: упрочнение вследствие взаимодействия между атомами растворенного вещества и дислокационными структурами или границами двойников во время термомеханической обработки или в процессе эксплуатации.

3. Упрочнение за счет образования наноразмерных выделений, которые препятствуют движению дислокаций, зарождению и росту двойников во время деформации.

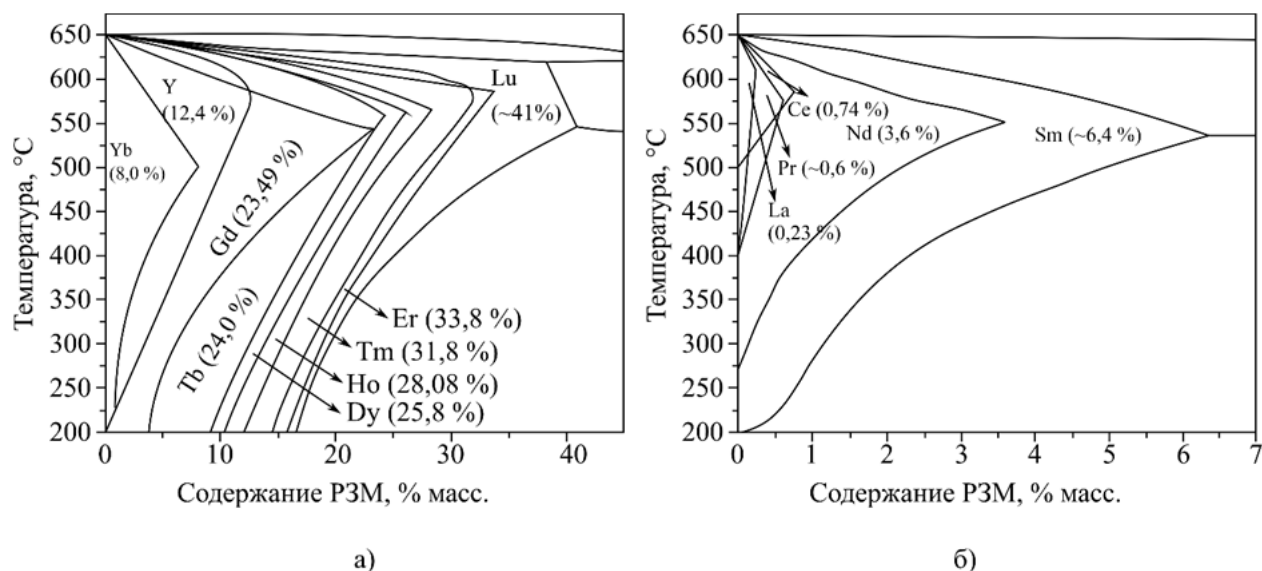


Рис. 103 – Области существования твердого раствора на основе магния в двойных системах Mg-РЗМ с высокой растворимостью (а) и с низкой растворимостью (б) [257].

Таким образом, схема комплексного упрочнения сплавов может происходить следующим образом (рис.104). В литом состоянии структура сплава должна состоять из твердого раствора на основе магния, по границам которого располагается неравновесные интерметаллические фазы, образующиеся по эвтектической реакции. После термической обработки на твердый раствор большая часть или все интерметаллические фазы должны раствориться в твердом растворе на основе магния, который закаливается в результате быстрого охлаждения. После искусственного старения избыточное количество легирующих элементов, растворенных в магниевом твердом растворе, выпадает из него в виде мельчайших частиц распределяясь равномерно по твердому раствору и упрочняя его.

Количество легирующих компонентов может быть подобрано таким образом, чтобы после термообработки на твердый раствор оставалось или не оставалось некоторое количество интерметаллидов фазы. Оба варианта имеют достоинства и недостатки. При сохранении некой части второй фазы по границам зерен твердого раствора происходит их дополнительное укрепление, способствующее повышению прочности литых деталей, однако, они чаще всего выступают в качестве катодов по отношению к магниевому твердому раствору в процессах электрохимической коррозии, что ведет к ускорению коррозионного разрушения отливок.

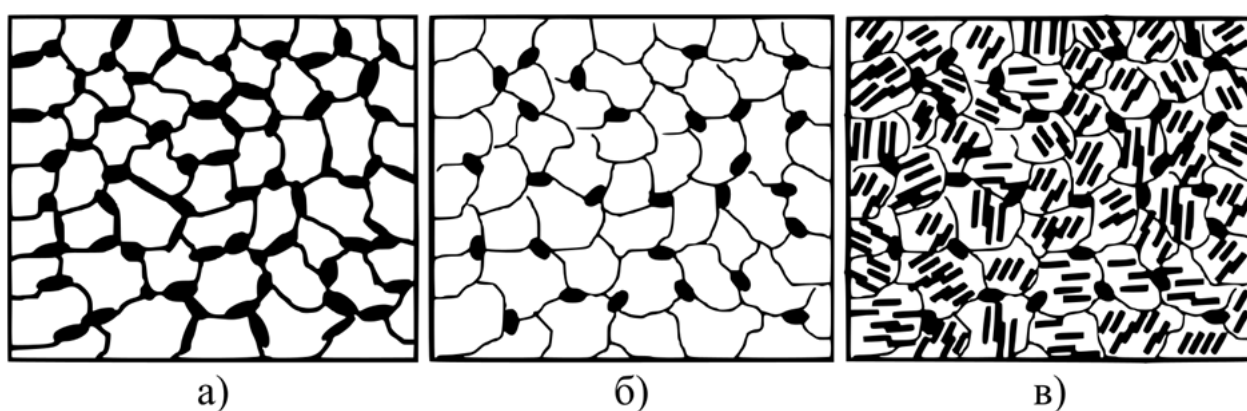


Рис. 104 – Схема упрочнения магниевого сплава в результате термической обработки, (а) – литое состояние, (б) – после высокотемпературного отжига и закалки, (в) – после старения

В результате была проведена работа по созданию новых сплавов на базе системы Mg-PЗМ-Y-Zr-Zn, с наличием и отсутствием избыточной интерметаллической фазы по границам зерен после термообработки.

## 5.2 Разработка нового сплава с избыточной второй фазой

Сплав WE43 (таблица 32) часто используется в отливках, работающих при повышенных температурах [29, 60, 258]. Поскольку сплав WE43 очень распространён в зарубежном авиастроении и имеет хорошие эксплуатационные и технологические свойства, он был взят за основу при разработке экспериментального сплава. Основными легирующими элементами этого сплава являются Nd и Y, оба из которых являются

дорогостоящими. Сплав практически не содержит Zn, который считается примесью. Однако известно, что Zn может быть хорошим кандидатом для улучшения свойств сплава WE43, таких как коррозионная стойкость и механические свойства. Ряд исследователей показали, что Mg-Zr-Y-PЗМ и Mg-Zr-Y-PЗМ-Zn имеют одинаковые механические свойства, но добавление Zn снижает содержание редкоземельных (РЗМ) элементов в них [259]. Добавление Zn в чистый Mg в сочетании с РЗМ и другими легирующими элементами повышает свойства сплавов Mg [50, 260-262], в том числе сопротивление ползучести, прочность и твердость [214, 263 - 265]. Однако добавка Zn может также расширять температурный интервал кристаллизации получаемых сплавов, что приводит к увеличению пористости и снижению механических свойств [31]. Влияние Zn на скорость коррозии Mg-сплавов остается неясным, хотя известно, что добавление Zn в сплав Mg-3wt%Y повышает стойкость к окислению [266]. Коррозионная стойкость сплавов Mg также может увеличиваться [260] или уменьшаться [267, 268] после добавления Zn. Высокая прочность и сопротивление ползучести при повышенных температурах достигаются в сплавах WE43 за счет термообработки с искусственным старением в результате чего выделяется масса микроскопических тугоплавких частиц упрочнителей, обусловленных наличием в этих сплавах Nd и Y [20, 200, 220, 269]. Тяжелые редкоземельные элементы (ТРЗМ), также присутствующие в этих сплавах, образуют стабильные и метастабильные частицы упрочнители Mg-Y-(ТРЗМ)-Nd [259, 270]. Содержание Zn в сплавах WE54 и WE43 ограничено 0,2 мас. % [268]. Некоторые авторы рекомендуют ограничить содержание Zn до 0,11 мас. % в сплавах Mg- Zr-Y-PЗМ [267]. Существует несколько вариаций сплава WE43. Одна из них, разработанная фирмой Magnesium Elektron LTD, и имеет коммерческое название Elektron WE43B. Они различаются набором РЗМ используемом при легировании.

Относительным отечественным аналогом WE43 можно считать сплав МЛ19. Сплав не содержит ТРЗМ, менее легирован РЗМ, но содержит небольшое количество цинка. Очевидно, что этот сплав менее дорог, чем сплав WE43. Однако, можно поднять свойства сплава МЛ19 если, используя те же легирующие компоненты, достичь предельного содержания РЗМ в твердом растворе и, немного превысив предел растворимости РЗМ в магнии получить структуру сплава после термообработки по режиму Т6, показанную на рисунке 104. Это должно повысить его прочностные свойства, при этом не прибегая к использованию более дорогих РЗМ. При этом остается открытым вопрос полезности добавок цинка. Многие зарубежные сплавы его не содержат, а отечественные, наоборот, практически все имеют его в своем составе.

Целью исследования была разработка сплава системы Mg-Nd-Y-Zr-Zn имеющего хорошие механические свойства при комнатной и повышенной температуре, который мог бы заменить сплав МЛ19 в некоторых приложениях.

### **5.2.1 Приготовление образцов**

Экспериментально были получены образцы сплава, обозначаемого в дальнейшем EW43 (E-Nd, W-Y, цифры за ними примерное содержание в сплаве в мас.%), содержащие 0, 0,1, 0,3 и 0,6 мас. % Zn, составы которых приведены в таблице 33. В качестве РЗМ легирующего элемента использовался только Nd. Это должно было повысить контроль за выделением второй фазы при термообработке. Для приготовления образца сплава EW43 использовали Mg (99,9 мас. %), Zn (99,98 мас. %), а также лигатуры Mg-15 мас. %Zr, Mg-20 мас. %Nd и Mg-20 мас. %Y, поставляемые ОАО "СОМЗ" (г. Соликамск, РФ). Плавление проводили в высокочастотной индукционной печи со стальными тиглями на 300 г. расплава. Плавление проводили под карналлитовым флюсом ( $KCl-MgCl_2$ ). После расплавления Mg при температуре 720-760°C добавляли лигатуры. В качестве последнего компонента добавляли Zn. При температуре 760°C расплав заливали в стальную форму, предварительно нагретую до 200°C, и отливали цилиндрические слитки. Полученные слитки разрезали на диски толщиной 10

– 15 мм, которые использовали в качестве образцов для определения твердости, электропроводности и металлографического исследования.

Таблица 33 - Состав приготовленных сплавов мас. %

| Сплав                    | Легирующие компоненты (мас.%) |     |     |     |     |
|--------------------------|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|
|                          | Mg                            | Zn  | Y   | Zr  | Nd  |
| EW43                     | Осн.                          | 0   | 3,8 | 0,7 | 4,3 |
| EW43 +0.1Zn              |                               | 0,1 | 4,0 | 1,0 | 4,2 |
| EW43 +0.3Zn              |                               | 0,3 | 4,0 | 0,9 | 4,2 |
| EW43 +0.6Zn              |                               | 0,6 | 4,0 | 0,8 | 4,3 |
| EW43 <sup>T</sup>        |                               | 0   | 3,6 | 0,5 | 4,1 |
| EW43 +0.7Zn <sup>T</sup> |                               | 0,7 | 3,4 | 0,7 | 4,1 |

Примечание:<sup>T</sup> Состав образцов для испытаний на растяжение.

Исследовали твердость, электропроводность и микроструктуру литых и термически обработанных образцов сплава. Термообработка проводилась по режиму Т6, включающей термообработку на твердый раствор при температуре 525°С в течение 8 ч и закалку в горячей воде. Для приготовления образцов для испытаний на растяжение использовались сплавы EW43, содержащие 0 и 0,7 мас. % Zn. Навеска для каждой плавки составляла 4,5 кг. Слитки были залиты в стальную форму и подвергнуты термообработке по Т6. Закаленные образцы выдерживались при температуре 200 или 250°С в течение 21 или 9 ч соответственно. Были изготовлены образцы для испытаний на растяжение диаметром 5 мм и длиной 50 мм, выточенные из залитого прутка. Испытания

на растяжение при комнатной температуре проводились на универсальной испытательной машине Instron 5569 при скорости перемещения траверсы 5 мм/мин. Фазовый состав образцов в литом и термообработанном состояниях исследовался методом рентгеновской дифрактометрии (РФА) с использованием монохроматического излучения Cu K $\alpha$ .

Исследование химического состава фаз и микроструктуру сплавов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega SBH3 с энергодисперсионным рентгеновским спектро스코пом (ЭДС) Oxford. Размеры зерен отлитых и термически обработанных образцов сплавов определяли с помощью оптического микроскопа (ОМ) Carl Zeiss Axio Observer.D1 m. Исследование зерен в микроструктурах сплавов проводилось с помощью травителя, состоящего из 11 г пикриновой кислоты, 11 мл уксусной кислоты и 100 мл этанола. Твердость по Бринеллю образцов определяли на универсальном твердомере NEMESIS 9001 с системой INNOVATEST. Использовались следующие параметры испытаний: диаметр шарика, 2,5 мм; нагрузка 61,3 кН; время выдержки 30 с. Электропроводность сплавов измеряли бесконтактным вихретоковым кондуктометром ВЭ- 27НК «Сигма» (РФ) с пределами измерения 5,0-37,0 МС/м. Скорость коррозии сплава определялась путем измерения количества водорода, выделяющегося из цилиндрических образцов сплава с площадью поверхности около 500 мм<sup>2</sup>. Образцы погружались в водный раствор NaCl с концентрацией 3 мас. % при комнатной температуре на 6 часов.

Микроструктура и состав продуктов коррозии, наблюдаемых после испытаний, были исследованы с помощью СЭМ и ЭОП. Электрохимические исследования сплавов EW43 с Zn и без него проводились в водном растворе NaCl 3 % мас. Все электрохимические эксперименты проводились на потенциостате/гальваностате IPC Pro MF при комнатной температуре (25°C  $\pm$  2°C). Использовалась трехэлектродная система, рабочим электродом служил сплав EW43 с Zn или без него с рабочей площадью 1 см<sup>2</sup>. В качестве



противостоящего и опорного электродов использовались платиновый и насыщенный каломельный электроды соответственно. Эксперименты потенциодинамической поляризации проводились от катодной области при -2300 мВ до анодной области при +1000-500 мВ при скорости сканирования 2 мВ/с. Плотность тока коррозии ( $i_{\text{corr}}$ ) и потенциал коррозии ( $E_{\text{corr}}$ ) определяли методом Тафеля. Политермические участки фазовых диаграмм и фазовые составы сплавов рассчитывались методом CALPHAD (расчет фазовых диаграмм) с использованием программы Thermo-Calc [36]. Также проводился расчет затвердевания сплавов по методу Шейля-Гулливера [217]. Использовалась термодинамическая база данных TCMG4 (TCS Mg-based Alloys Database) [231]. С помощью программы Thermo-Calc были проведены расчеты зависимости количества твердой фазы от температуры при затвердевании сплава. Коэффициент ограничения роста (Q) рассчитывался по уравнению (2) [62, 271, 272].

### 5.2.2 Определение пределов легирования экспериментального сплава

Для определения количества РЗМ, необходимого для создания сплава с нужным фазовым составом прибегли к моделированию диаграмм состояния многокомпонентных систем. На рисунке 105 представлены изотермические сечения тройной диаграммы состояния Mg-Nd-Y, которые использовали для определения примерного состава перспективного сплава. Тройную систему использовали для исключения лишних расчетов фазовых взаимодействий, которые не сильно влияют на основной фазовый состав сплава. В тройной системе фаза  $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$  содержит не только неодим, но и иттрий и правильнее было бы писать  $\text{Mg}_{41}(\text{Nd},\text{Y})_5$ , но для краткости в дальнейшем тексте эта фаза записывается как  $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ .

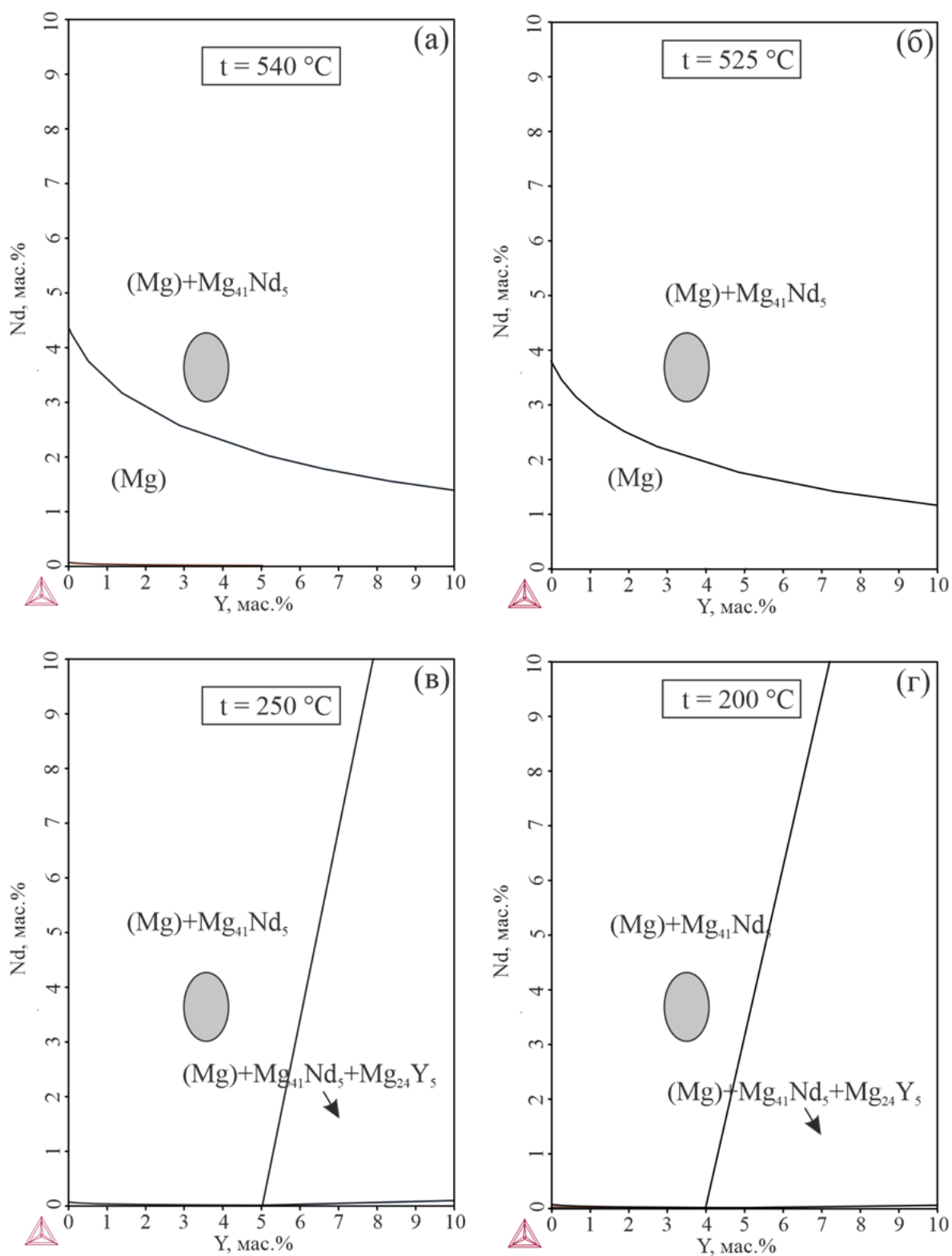


Рис. 105 - Изотермические сечения тройной диаграммы состояния Mg-Nd-Y.  
Серым выделена зона желательного состава сплава.

Желательный состав сплава подбирался из следующих соображений:

1. Количество иттрия в сплаве должно обеспечивать его защиту от возгорания на воздухе. Известно, что в сплаве Mg-Y дополнительно содержащем другой РЗМ сплошная защитная пленка образуется уже при содержании 3 мас.% Y [130, 133]. Поэтому, минимальное содержание иттрия должно составлять 3 мас.%.
2. Однако, также известно, что большое содержание иттрия (5 мас. % и более) приводит к тому, что со временем пластичность сплава катастрофически снижается [31]. Поэтому, верхний предел содержания иттрия не должен быть слишком высоким и был ограничен 4 мас.%.
3. Содержание неодима, исходя из концепции разработки сплава, должно быть таким, чтобы оно обеспечивало двухфазный состав сплава после термообработки. В то же время его не должно быть слишком много, чтобы не удорожать и не утяжелять сплав. Из рисунка 96 видно, что нижний предел содержания неодима, исходя из этих условий находится в районе 3 мас.%. Верхний предел установлен на уровне 4,5 мас.%, но для обеспечения предельной растворимости в магнии достаточно держать содержание неодима в районе нижнего предела. Однако, исходя из технологических соображений, область сплава расширена.

Из рисунка 96 видно, что при любых рассмотренных температурах, сплав находится в двухфазной области и не попадает в трехфазную область. Содержание второй фазы переменное. На рисунке 106 представлено изменение количества фазы  $Mg_{41}Nd_5$  для сплава Mg-4 мас. % Nd-4 мас. % Y.

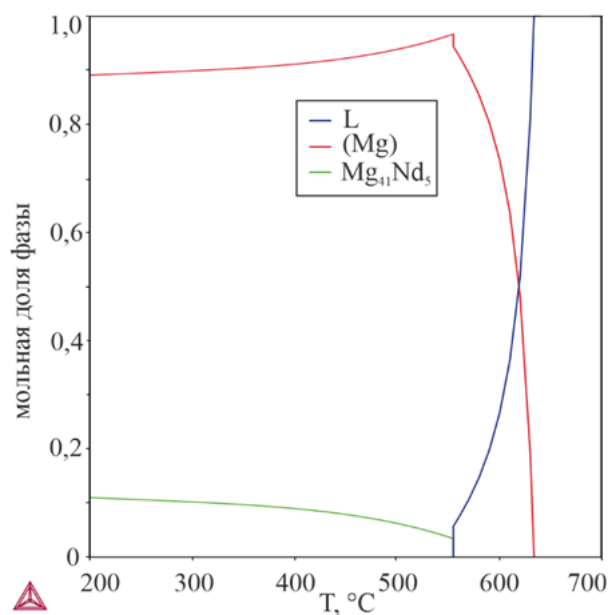


Рис. 106 - Изменение количества фаз для сплава Mg-4 мас. % Nd-4 мас. % Y в зависимости от температуры.

Видно, что, начиная от эвтектической температуры (примерно 560 °C) и ниже, количество фазы  $Mg_{41}Nd_5$  повышается от 0 мол. % до 11 мол. % при 200°C. При температуре 525 °C в равновесии с твердым раствором находится 5 мол. % фазы  $Mg_{41}Nd_5$ . Переменность содержания второй фазы дает возможность к упрочнению сплава за счет искусственного старения.

Известно, что цинк также положительно влияет на механические свойства сплавов Mg-РЗМ-Y, но большое количество цинка ухудшает технологические свойства литейного сплава [31, 260, 262], обычно в таких сплавах цинк добавляется в количествах мене 1 мас.%. В частности, ограничение по содержанию цинка связано с повышенной склонностью сплава к образованию горячих трещин при большом содержании цинка. Поэтому в экспериментальном сплаве его содержание ограничили 0,6 мас.%.

Для получения эффекта модифицирования литой структуры в состав сплава добавляется цирконий. За счет появления мелкодисперсных частиц твердого раствора на основе циркония, служащих центрами кристаллизации твердого раствора на основе магния происходит измельчение зерна в отливке. Ограничения по содержанию циркония (1%) связаны с невозможностью его

ввода в большем количестве при применяемой на практике температуре плавки сплава (максимум 800 °С, рекомендуемая 740-760 °С при кратковременном увеличении до 780°С).

### 5.2.3 Расчет фазового состава и температуры фазовых переходов экспериментального сплава

Расчеты политермического сечения фазовой диаграммы Mg-4%Y-4,2%Nd-0,8%Zr-(0-0,6)%Zn (мас. %) с использованием программы ThermoCalc приведены на рис. 107 [252].

В сплаве без Zn первичной фазой, образующейся при кристаллизации, является твердый раствор на основе Zr (Zr). В соответствии с результатами равновесных расчетов фаза (Zr) исчезала после перитектического превращения при 640°С и вновь образовывалась при 525°С. В реальных условиях затвердевания перитектическое превращение практически не реализуется. В результате первичная (Zr) фаза сохраняется в структуре сплава. При 640°С начинается выпадение твердого раствора на основе магния (Mg), затвердевание заканчивается образованием эвтектики (Mg) + Mg<sub>41</sub>Nd<sub>5</sub>. Расчетный равновесный фазовый состав сплава EW43 без Zn при комнатной температуре составляет (Mg), (Zr), Mg<sub>41</sub>Nd<sub>5</sub>, Mg<sub>24</sub>Y<sub>5</sub>. При добавлении Zn в сплав EW43 температуры ликвидуса и солидуса несколько снижаются. Различие между фазовыми составами сплавов с Zn и без него заключается в формировании в них длиннопериодной фазы (long period stacking ordered phases – LPSO phases) (LPSO) 18R (Mg<sub>21</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>) [139, 273, 274]. При содержании Zn > 0,3 % мас. фаза LPSO 18R кристаллизуется в ходе эвтектического превращения. Расчетный равновесный фазовый состав сплава EW43 с содержанием Zn > 0,3 мас. % при комнатной температуре представлен (Mg), (Zr), Mg<sub>41</sub>Nd<sub>5</sub>, Mg<sub>24</sub>Y<sub>5</sub>, и фазой LPSO 14H (Mg<sub>44</sub>Y<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>). Расчет затвердевания по методу Шейля-Гулливера в сплаве EW43 состава Mg-4%Y-4,2%Nd-0,8%Zr (мас. %) и сплаве EW43 + 0,6 мас. % Zn состава Mg-4%Y- 4,2%Nd-0,8%Zr-

0,6%Zn (мас. %) проводился с помощью программы Thermo-Calc, результаты представлены на рис. 108.

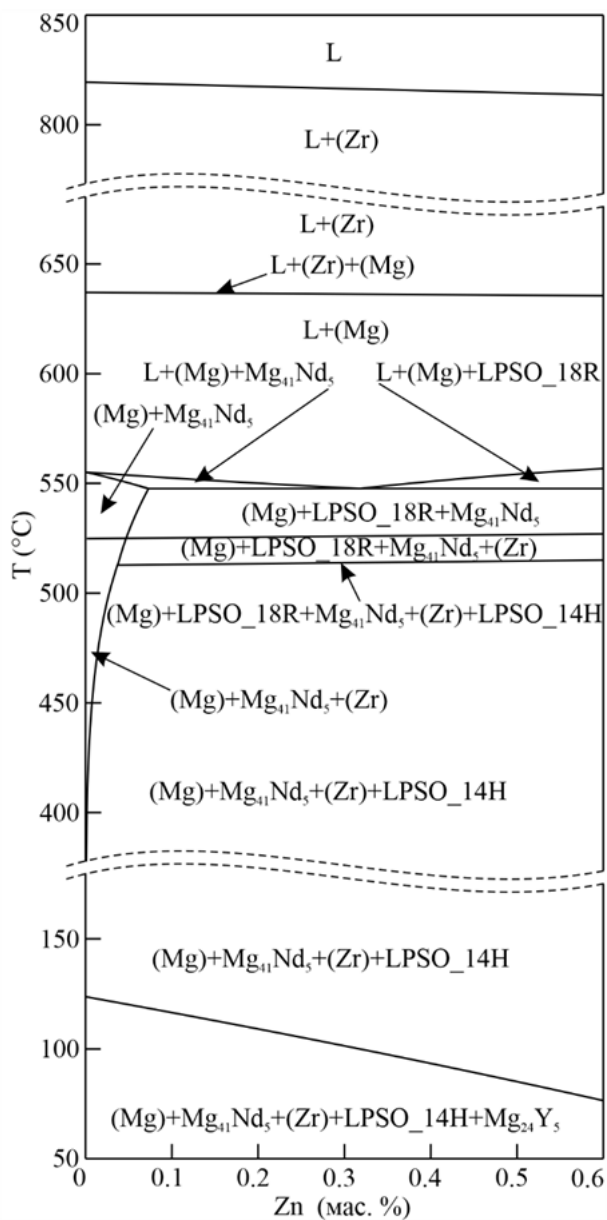


Рис. 107 - Политермическое сечение фазовой диаграммы Mg-4%Y- 4,2%Nd-0,8%Zr-(0-0,6)%Zn (мас. %), полученное с использованием программы Thermo-Calc.

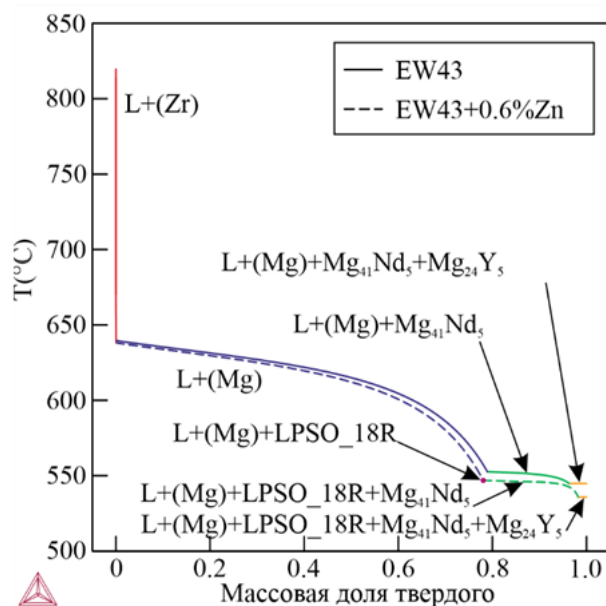


Рис. 108 - Расчет затвердевания по методу Шейля-Гулливера в сплаве EW43 состава Mg-4%Y-4,2%Nd-0,8%Zr (мас. %) и сплаве EW43 + 0,6 мас. % Zn состава Mg-4%Y- 4,2%Nd-0,8%Zr-0,6%Zn (мас. %) проводился с помощью программы Thermo-Calc.

Добавка Zn несколько снизила неравновесную температуру солидуса сплавов с 545 до 536 °С. Следовательно, следует избегать термической обработки растворов сплава EW43 + 0,6 мас. % Zn при температурах выше 536°С из-за риска оплавления неравновесных фаз.

На рис. 109 показаны рассчитанные равновесные весовые доли фаз в сплаве Mg-4%Y-4,2%Nd-0,8%Zr-0,6%Zn (мас.%) при изменении температуры. Пунктирными линиями обозначены температуры термообработки раствора и старения сплава, использованного в данной работе. В структуре сплава преобладают фазы (Mg) и Mg<sub>41</sub>Nd<sub>5</sub>, доля второй в сплаве существенно изменялась с температурой, что является необходимым условием для успешного упрочнения сплава в процессе искусственного старения.

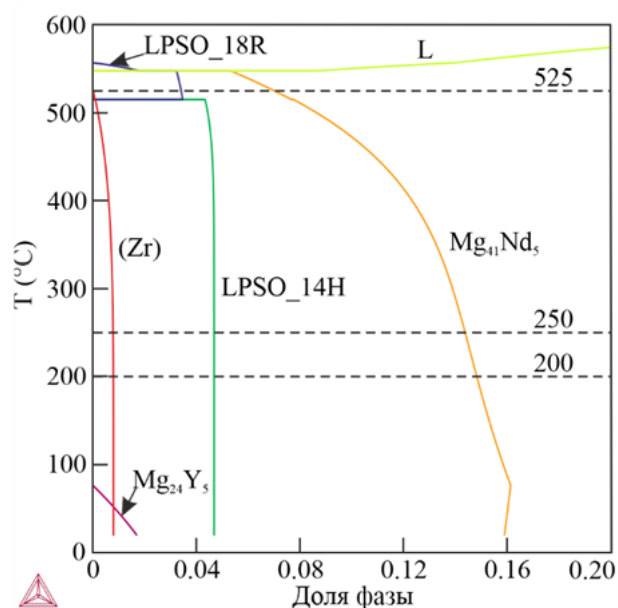


Рис. 109 - Рассчитанные равновесные весовые доли фаз в сплаве Mg-4%Y-4,2%Nd-0,8%Zr- 0,6%Zn (мас.%) при изменении температуры.

Равновесная доля фазы  $Mg_{41}Nd_5$  при температуре 250°C составляла 14 мас. %, однако при температуре 525°C доля фазы  $Mg_{41}Nd_5$  составляла 7 мас. %. Таким образом, основной упрочняющей фазой в сплаве является  $Mg_{41}Nd_5$ . Доля фазы LPSO 18R в сплаве при температуре 525°C составляла 4 мас. %. При старении при 250 или 200°C должно происходить превращение фазы LPSO 18R в LPSO 14H. Количество фаз (Zr) и  $Mg_{24}Y_5$  в сплаве было незначительным. Поскольку фаза  $Mg_{24}Y_5$  стабильна только при температурах ниже температур старения, использованных в данной работе, то в реальной микроструктуре сплава эта фаза, скорее всего, не встречается.

#### 5.2.4 Влияние добавки Zn на фазовый состав и структуру сплава

Методом рентгеновской дифрактометрии определяли фазовый состав сплавов. На рис. 110 приведены рентгенограммы сплавов EW43 и EW43 + 0,6 мас. % Zn при различных условиях формирования структуры [252].



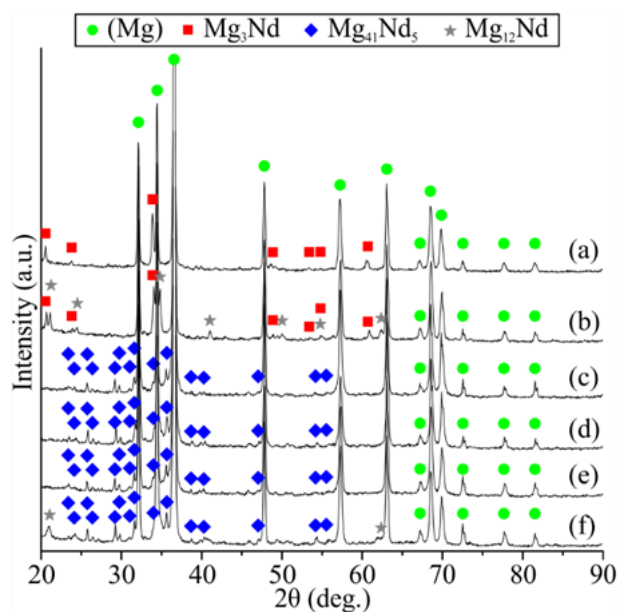


Рис. 110 - Рентгенограммы сплавов EW43 и EW43 + 0,6 мас. % Zn при различных условиях: в литом состоянии (a, b) в состоянии Т6 при температуре старения 200°C (c, d) и в состоянии Т6 при температуре старения 250°C (e, f). Сплавы EW43 (a, c, e) и EW43+0.6%Zn (b, d, f).

В литом сплаве EW43 наблюдаются hcp (ГП) (Mg) и fcc(ГЦК)  $Mg_3Nd$  фазы. В предыдущем исследовании в литом сплаве WE43 были обнаружены фазы  $Mg_{41}Nd_5$ ,  $Mg_{24}Y_5$  и  $\beta$  ( $Mg_{14}Nd_2Y$ ) [275]. Добавление 0,6 мас. % Zn в сплав EW43 способствовало образованию тетрагональной фазы  $Mg_{12}Nd$ , помимо упомянутых ранее. После термообработки сплава EW43 по Т6 со старением при 250°C кубическая фаза  $Mg_3Nd$  трансформировалась в тетрагональную фазу  $Mg_{41}Nd_5$ . Аналогичный результат наблюдался и в сплаве EW43 с 0,6 мас. % Zn, т.е. две фазы - кубическая  $Mg_3Nd$  и тетрагональная  $Mg_{12}Nd$  - трансформировались в тетрагональную  $Mg_{41}Nd_5$ . Однако в сплаве EW43 с 0,6 мас. % Zn старение при 200°C не способствовало полному превращению тетрагонального  $Mg_{12}Nd$  в тетрагональный  $Mg_{41}Nd_5$ ; поэтому, фазовый состав этого сплава представлен hcp (Mg), тетрагональным  $Mg_{12}Nd$  и тетрагональным  $Mg_{41}Nd_5$ . Фазы LPSO (14H и 18R) на рентгенограмме этого сплава не наблюдались.

## Влияние добавки Zn на микроструктуру сплава EW43

Микроструктуры литого сплава EW43, а также сплава EW43 с 0,6 мас. % Zn представлены на рис. 111.

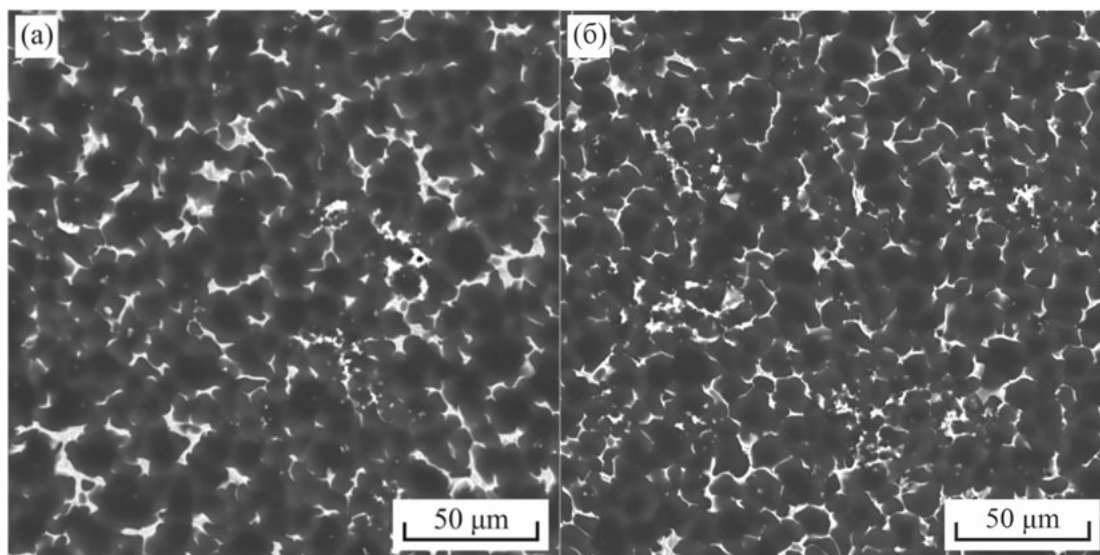


Рис. 111 - Микроструктуры литого сплава EW43 (а), а также сплава EW43 с 0,6 мас. % Zn (б) (ОМ).

Микроструктура литого сплава EW43 состоит из дендритов (Mg) и эвтектической фазы (по результатам рентгеноструктурного анализа  $Mg_3Nd$ ), расположенной на границах дендритных ячеек (рис. 111, а). Фаза (Zr) наблюдалась в некоторых центрах литых зерен. Добавление Zn не привело к существенному изменению микроструктуры сплава EW43, как показано на рис. 111, б. Распределение легирующих элементов по участкам дендритных ячеек в сплавах определялось МРСА. В центрах дендритных ячеек видны частицы фазы (Zr), содержащие небольшое количество Y (рис. 112).

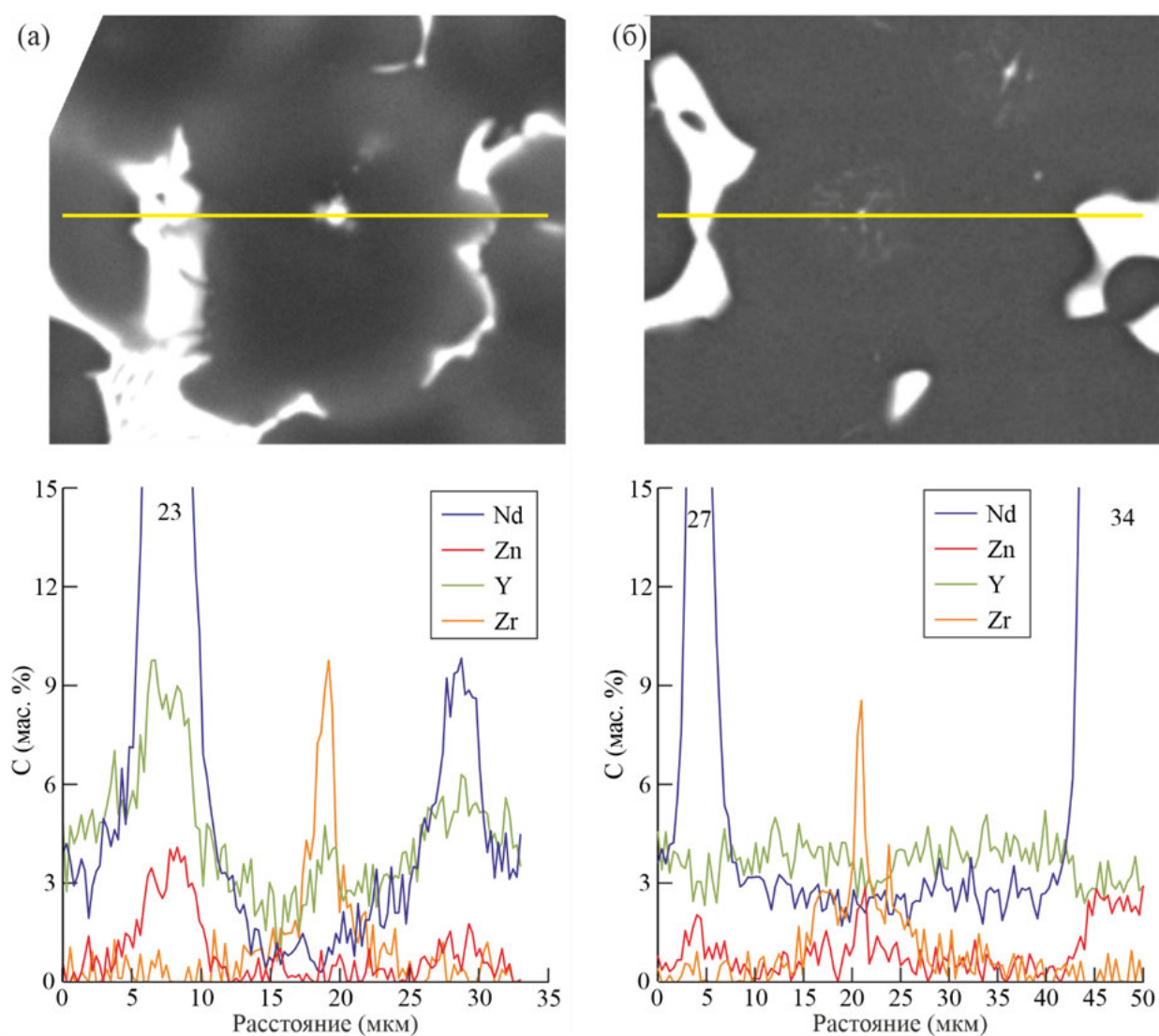


Рис. 112 – Распределение элементов в структуре сплава EW43+0.6 мас. % Zn определенное с помощью МРСА в литом состоянии (а) и после термообработки на твердый раствор (б).

Содержание Nd и Zn в области расположения фазы (Zr) в литом сплаве было минимальным (рис. 112, а). Большая часть Zn в литом сплаве EW43 находилась в эвтектической фазе на границах дендритных ячеек (рис. 112, а). По результатам МРСА и ПЭМ-анализа можно предположить, что фазы, расположенные по границам дендритных ячеек, представляют собой смесь  $Mg_3Nd$  и  $Mg_{12}Nd$ . После термообработки на твердый раствор (рис. 112, б) в течение 8 ч при температуре 525°C с последующей закалкой в горячей воде в

центре дендритных ячеек (Mg) вокруг частиц фазы (Zr) были видны выделения микрочастиц фазы интерметаллида цинка с цирконием,  $Zn_2Zr_3$  [276]. В сплаве EW43 без добавления Zn эти выделения отсутствовали. После термической обработки раствора распределение Nd и Y в дендритных ячейках (Mg) стало однородным. Микроструктуры сплавов EW43 и EW43 + 0,6 мас. % Zn после термической обработки по T6 (отжиг на твердый раствор при 525°C в течение 8 ч с закалкой в воде и старением при 250°C в течение 15 ч) приведены на рис. 113.

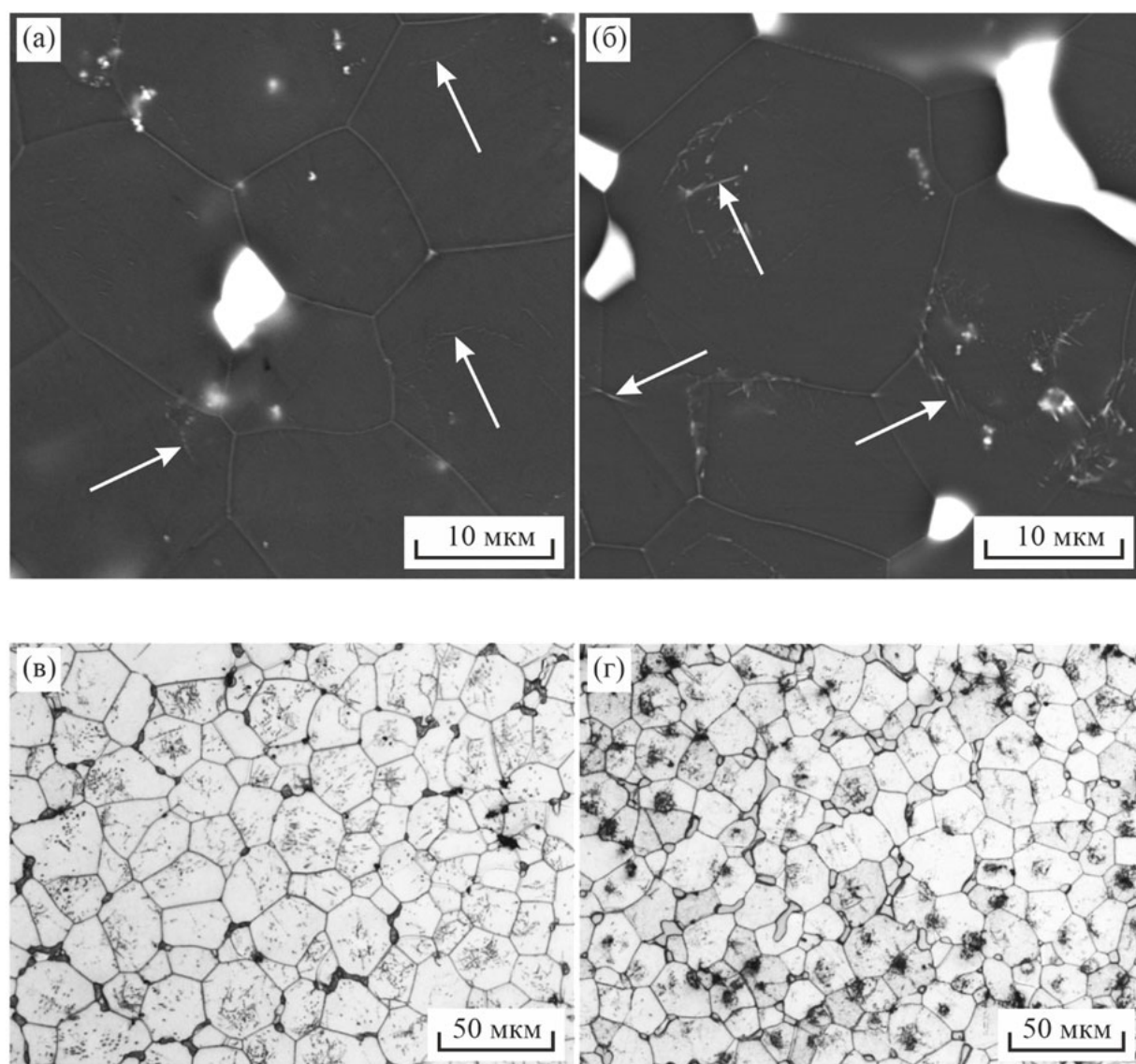


Рис. 113 – Микроструктура сплавов EW43 (а, в) EW43+0.6 мас. % Zn (б, г) в состоянии T6. СЭМ (а,б) и ОМ (в,г).

Частицы упрочнители в сплаве EW43 имеют низкий контраст обратно рассеянных электронов (BSE) и обозначены на рис. 113, а белыми стрелками. В сплаве EW43 + 0,6 мас. % Zn, осадки образовывали вытянутые стержни с высоким контрастом BSE, как показано белыми стрелками на рис. 113, б; такая структура характерна и для других сплавов Mg-P3M-Zr-Zn [14,35]. В сплаве EW43 упрочняющие частицы были равномерно распределены в (Mg) (рис. 106, в), однако в сплаве EW43 + 0,6 мас. % Zn упрочняющие микрочастицы располагались вокруг частиц фазы (Zr) (рис. 113, г). В результате роста зерен в процессе термической обработки твердого раствора границы зерен сместились, и часть частиц фазы (Zr) сосредотачивается вблизи границ зерен термообработанного сплава.

Для определения содержания Zn в фазах сплава EW43 в литом состоянии, а также после термообработки раствором и старения использовался МРСА. На рис. 114, а и 114, б видно, что с увеличением содержания Zn в сплаве, содержание Zn в фазах (Mg) и эвтектической фазы увеличивалось. Содержание Zn в эвтектической фазе было примерно в пять раз выше, чем в фазе (Mg). Термообработка оказывает незначительное влияние на содержание Zn в фазах сплава.

Размеры зерен сплавов EW43 без добавки и с добавкой Zn измеряли в литом состоянии и после термической обработки (ТО) по Т6 (термическая обработка на твердый раствор при 525°C в течение 8 ч с закалкой в горячей воде и старением при 250°C в течение 12 ч), результаты приведены на рис. 115.

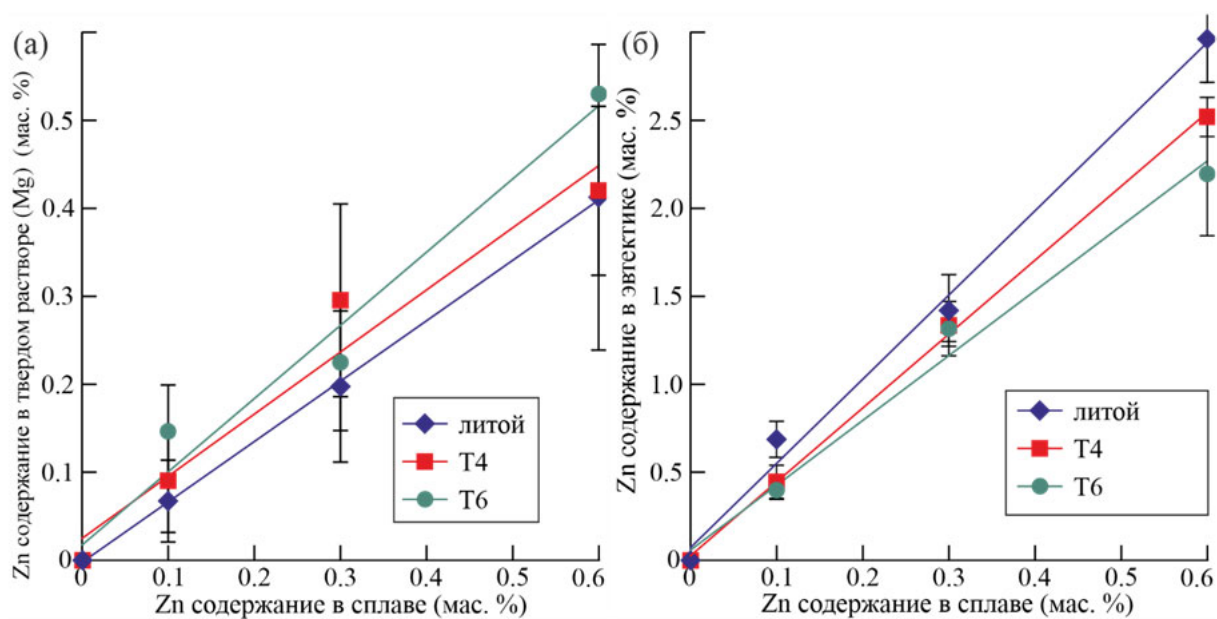


Рис. 114 – Содержание цинка в магниевом твердом растворе (а) и эвтектической фазе (б) в литом и термообработанном состоянии.

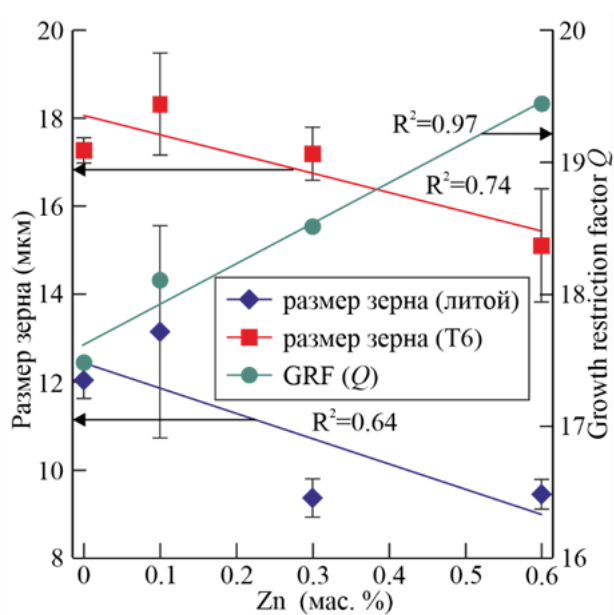


Рис. 115 – Изменение размера зерна сплава в зависимости от содержания цинка.



Добавка Zn уменьшила средний размер зерна исследуемых сплавов на 2-3 мкм как в литом, так и в термически обработанном состоянии. Добавление небольшого количества Zn не привело к образованию новых фаз, которые могли бы стать ядрами для (Mg) в процессе затвердевания. Поэтому влияние Zn на размер зерна сплавов EW43 можно объяснить с точки зрения эффекта ограничения роста [62]. Q для Zn в сплавах Mg ниже, чем для Fe, Zr, Ca, Si и Ni [277]. С увеличением содержания Zn Q также увеличивается, а размер зерна сплавов уменьшается; это явление подтверждено экспериментально. Влияние Zr на измельчение зерна сплавов Mg выше, чем Zn, и в экспериментах четко прослеживается слабое влияние добавки Zn.

#### **5.2.5 Влияние термообработки на твердость и электропроводность экспериментального сплава**

Упрочнение сплавов в процессе старения оценивалось по анализу их электропроводности и твердости. Сплавы EW43 с добавлением и без добавления Zn подвергались термообработке на твердый раствор при температуре 525°C в течение 8 ч и закалке в горячей воде. Затем каждые 3 ч в процессе старения измеряли твердость и электропроводность образцов сплавов, результаты которых представлены ниже (рис.116).

При старении при 200°C твердость сплавов увеличивалась медленнее, чем при старении при 250°C. Максимальная твердость 100 HB была достигнута для всех сплавов после старения при 200°C в течение 21 ч и была несколько ниже 105 HB, достигнутой при 250°C через 9 ч (рис. 116, а). Добавка Zn не оказала влияния на твердость сплавов EW43. Старение при 250°C привело к быстрому увеличению твердости сплава, что свидетельствует о высокой скорости распада твердого раствора. Уже через 3 ч старения твердость сплавов изменилась с 80-85 HB до 105 HB, а максимальная твердость была достигнута через 9 ч. После этого твердость сплавов постепенно снижалась.

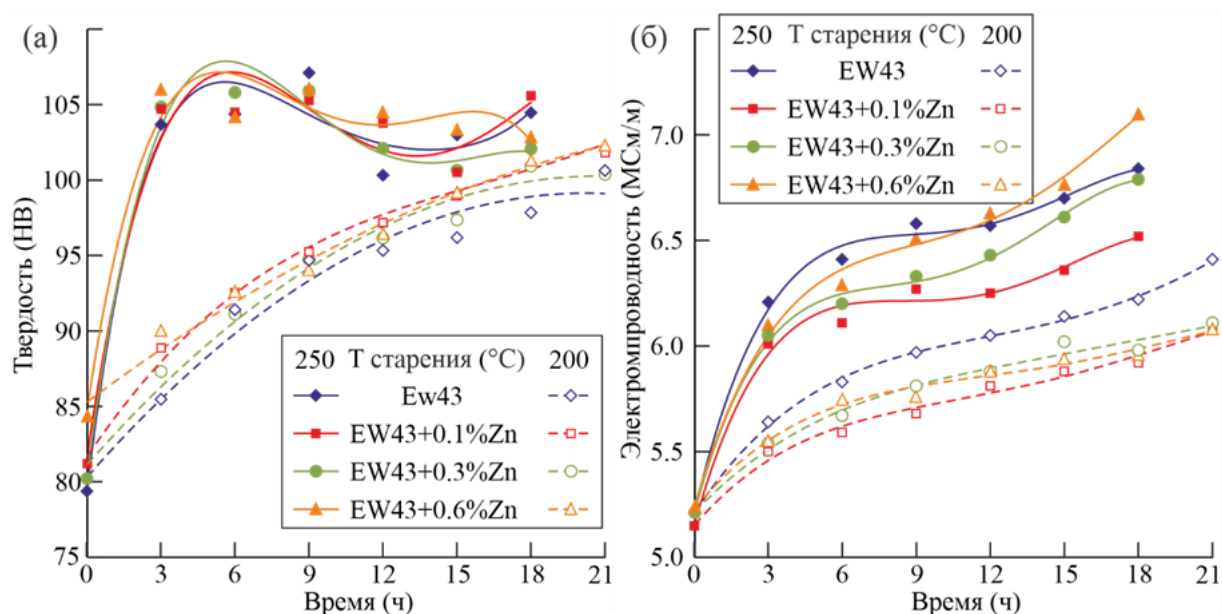


Рис. 116 – Изменение твердости (а) и электропроводности (б) сплавов после ТО (отжиг на твердый раствор при 525 °С в течение 8 часов с закалкой в горячую воду и старением при 200 или 250 °С.

В литературе указывается, что твердость, полученная после старения при 200°C в течение более 100 ч, может быть выше, чем твердость, полученная при старении при 250°C [275]. Однако такое длительное время старения нецелесообразно для практического использования. Добавка Zn не изменила твердость сплава при старении при 200 и 250°C в настоящем исследовании. Электропроводность сплавов представлена на рис. 116, б. С увеличением продолжительности старения сплава электропроводность возрастала при обеих температурах старения (рис. 116, б). При старении при 250°C электропроводность резко возрастала через 3-6 ч с 5,2 МСм/м до 6-6,2 МСм/м. Дальнейшее старение в течение 9 ч и более способствовало замедлению темпов роста электропроводности. При старении при 200°C электропроводность была низкой и увеличивалась плавно по сравнению со старением при 250°C. Через 21 ч старения при 200°C электропроводность увеличилась с 5,2 до 6,4 МСм/м для сплава EW43 и до 6 МСм/м для сплава EW43 с добавкой Zn. Добавка Zn, по-видимому, снижает электропроводность



образцов при старении при 250 и 200°C и проявляет максимальный эффект при добавлении 0,1 % мас. Добавление небольших количеств Zn несколько снижает электро- и теплопроводность бинарных сплавов Mg-Zn [278] и несколько повышает теплопроводность сплавов Mg-Y [279] (теплопроводность и электропроводность коррелируют). Поэтому снижение электропроводности исследуемых сплавов не может быть объяснено растворением Zn в (Mg). Скорее всего, Zn снижает скорость диффузии осадков в процессе старения. Однако Канг и др. [263] сообщили, что при старении при 250°C выпадение дисперсных частиц-упрочнителей в сплавах WE43 интенсифицируется добавлением Zn

### 5.2.6 Изучение механических свойств экспериментального сплава

Образцы диаметром 5 мм и длиной 10 диаметров (тип III, номер 7 по ГОСТ 1497-84) сплава без цинка и с 0,7 мас. % Zn, термически обработанные по режиму T6 были испытаны на растяжение. Результаты представлены на рис. 117 и в таблице 34.

Таблица 34 – Результат испытаний на растяжение экспериментальных сплав

| Сплав       | Температура старения (°C) | Механические свойства |                      |              |
|-------------|---------------------------|-----------------------|----------------------|--------------|
|             |                           | $\sigma_B$ (МПа)      | $\sigma_{0,2}$ (МПа) | $\delta$ (%) |
| EW43        | 200                       | 288±24                | 187±26               | 3.5±2.6      |
|             | 250                       | 312±10                | 198±17               | 3.7±1.2      |
| EW43 +0.7Zn | 200                       | 286±4                 | 202±5                | 5.4±0.5      |
|             | 250                       | 304±2                 | 190±27               | 4.1±0.1      |

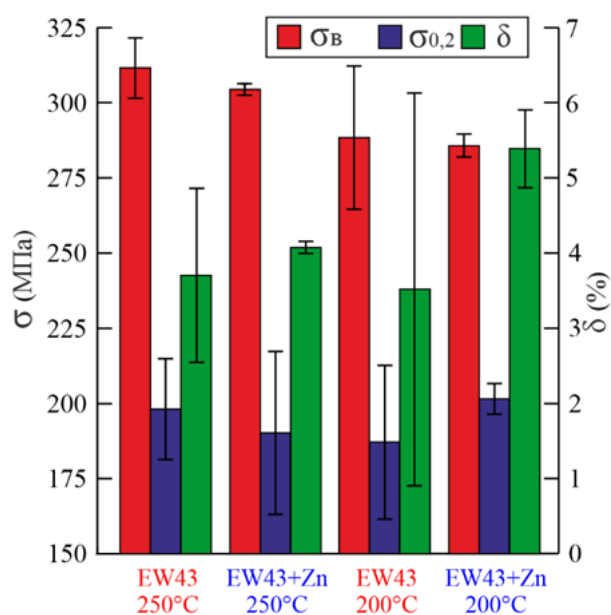


Рис. 117 – Механические свойства EW43 и EW43+0.7 мас. % Zn после ТО Т6 (термообработка на твердый раствор при 525 °С в течение 8 часов с закалкой в горячую воду и старение 250 °С в течение 9 часов или при 200 °С в течение 21 часов).

Старение при 250°С дало одинаковые значения удлинения ( $\delta$ ) в сплавах с добавкой и без добавки Zn (4,1% и 3,7% соответственно). Таким образом, добавка Zn, по-видимому, не оказывает влияния на механические свойства сплава EW43. Старение при 250°С привело к более высокому пределу прочности на растяжение  $\sigma_B$  (312 МПа), чем старение при 200°С, при котором  $\sigma_B$  составил 288 МПа. Старение сплавов при 200°С привело к высокому значению  $\delta$  в сплаве EW43. + 0,7 мас. % сплава Zn. Видно, что относительное удлинение сплава в процессе старения увеличилось с 3,5 до 5,4% в присутствии цинка. Различия в характере упрочнения сплавов при температуре старения 200 или 250°С могут быть обусловлены разной степенью распада твердого раствора (Mg) в результате чего образуются упрочняющие микровыделения частиц фазы  $\beta'$ , а при длительном старении - и относительно крупные частицы  $\beta_1$  ( $Mg_3(Nd,Y)$ ). Предварительное осаждение частиц  $\beta'$  и  $\beta_1$  обеспечивает хорошее упрочнение сплава, хотя это явление

сопровождается и снижением удлинения (рис. 117 и таблица 34). Сплавы с добавлением Zn показали похожее поведение при различных температурах старения, однако предел текучести  $\sigma_{0,2}$  и  $\delta$  у сплавов с Zn больше, чем у сплавов без Zn [264]. Полмеар [31] отметил, что в сплавах Mg-Y-Nd при старении при температуре 200°C и ниже выпадают очень мелкие ламеллярные частицы метастабильной фазы  $\beta''$ . Однако если температура старения составляет 250°C, то выпадают частицы  $\beta'$  ( $\text{Mg}_{12}\text{NdY}$ ).

Реальные механические свойства сплава зависят от формы образцов, подвергающихся испытанию. Ранее испытания проводились на выточенных образцах диаметром 5 мм и длиной 10 диаметров (тип III, номер 7 по ГОСТ 1497-84). Однако, традиционно свойства сплава в отливках определяют по литым образцам по ГОСТ 2856-79. Поэтому были проведены дополнительные испытания для таких образцов, полученных в песчаной форме из ХТС и обработанные по режиму Т6. Результаты испытаний представлены на рисунке 118. Поскольку все испытываемые сплавы содержат цинк менее 1 мас.% то их название изменено на EWZ43 (Z – цинк).

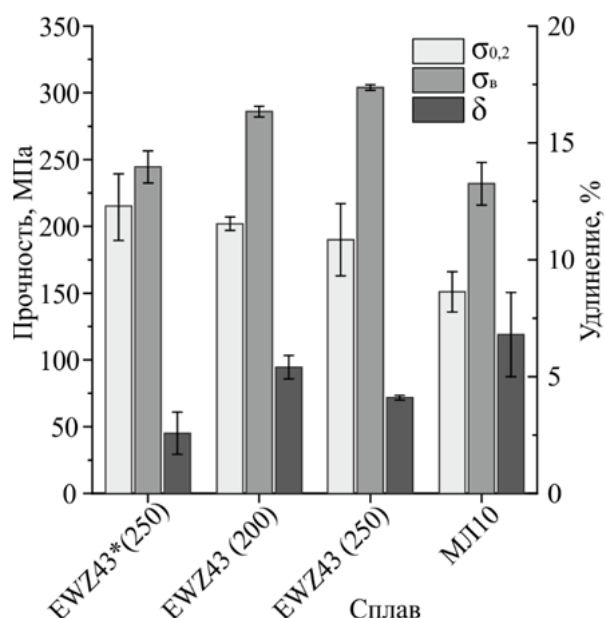


Рис. 118 – Механические свойства сплавов, термообработанных по режиму Т6. Определение механических свойств проводили на выточенных образцах Ø5 мм (тип III, номер 7 по ГОСТ 1497-84). \* - Механические свойства

определялись ПАО «ОДК-Кузнецов» на образцах Ø12 мм, изготовленных по ГОСТ 2856-79.

Полученные результаты несколько уступали в значении  $\sigma_B$  выточенным образцам. Однако, превосходя их в величине  $\sigma_{0,2}$ . Такие результаты могут быть связаны с качеством приготовления образцов. Из-за высокого содержания РЗМ, прежде всего иттрия, образцы подвержены загрязнению пленами оксидов иттрия, что сильно сказывается именно на величинах  $\sigma_B$  и  $\delta$ . Скорее всего, при дальнейшей отработке технологии плавки и литья сплавов, этот показатель возрастет. Однако, вряд ли можно ожидать, что величина  $\sigma_B$  для экспериментального сплава в промышленных условиях будет превышать 270 МПа.

Для определения возможности использования сплава в деталях, работающих при повышенных температурах, были проведены испытания образцов сплава Ø 12 мм, изготовленных по ГОСТ 2856-79 и термообработанных по режиму Т6 на длительную прочность при повышенной температуре. Испытания проводились на ПАО «ОДК-Кузнецов». Испытания проводились при 250 °С. Продолжительность испытаний составила 50 ч при постоянной приложенной нагрузке 12 кгс/мм<sup>2</sup>. В результате после 50 часов образцы были разгружены без разрушения. Таким образом, длительная жаропрочность сплава не уступает сплаву МЛ19.

#### **5.2.7 Изучение коррозионной стойкости экспериментальных сплавов**

Было проведено исследование коррозионной стойкости экспериментальных сплавов путем измерения количества водорода, выделяющегося при погружении образцов в солевой раствор. Образцы испытывались в состоянии после литья и после термообработки по режиму Т6. Результаты представлены на рис. 119.

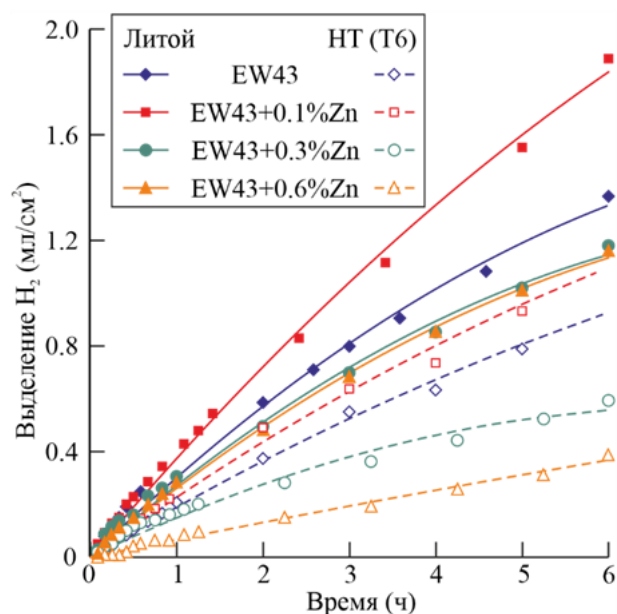


Рис.119 - Результаты коррозионных испытаний в 3% водном растворе NaCl

для образцов в литом и термообработанном (НТ) по режиму Т6

(термообработка на твердый раствор при 525 °С в течение 8 часов с закалкой

в горячей воде и старение при 250 °С в течение 15 часов) состоянии.

Добавка Zn оказала неоднозначное влияние на скорость коррозии. Добавление 0,1 мас. % Zn увеличивало скорость коррозии, а добавление 0,3 и 0,6 мас. % Zn снижало скорость коррозии, особенно в сплавах, прошедших термообработку. Для сплава EW43 + 0,6 мас. % Zn (EWZ43) количество водорода, выделившегося в процессе коррозионных испытаний в течение 6 ч, было примерно в два раза меньше, чем для сплава EW43. Скорость коррозии термообработанных сплавов с добавлением и без добавления Zn была ниже, чем у литых сплавов.

Негативное влияние добавления небольшого количества Zn на коррозионную стойкость [267-268], вероятно, является основной причиной ограничения содержания Zn в иностранных сплавах типа WE43. Причина такого поведения Zn в этих сплавах недостаточно ясна. Например, в работе Би

и др. [262] показано, что при добавлении 0,1 ат.% Zn в сплав Mg-2 ат.%Dy коррозионная стойкость изделия повышается, однако добавление 0,5 ат.% и 1 ат.% Zn снижает эту коррозионную стойкость. В сплавах, исследованных в настоящей работе, наблюдается обратная зависимость между содержанием Zn и коррозионной стойкостью. Добавка Zn увеличивает скорость коррозии Mg [280], но способствует образованию пассивирующего слоя [281]. Этот пассивирующий слой придает сплавам Mg с Zn более высокую коррозионную стойкость по сравнению с чистым Mg. Исходя из полученных нами результатов, добавление небольшого количества Zn в сплав EW43 приводит к отрицательному сдвигу коррозионного потенциала  $E_{corr}$ , как показано на рис. 120.

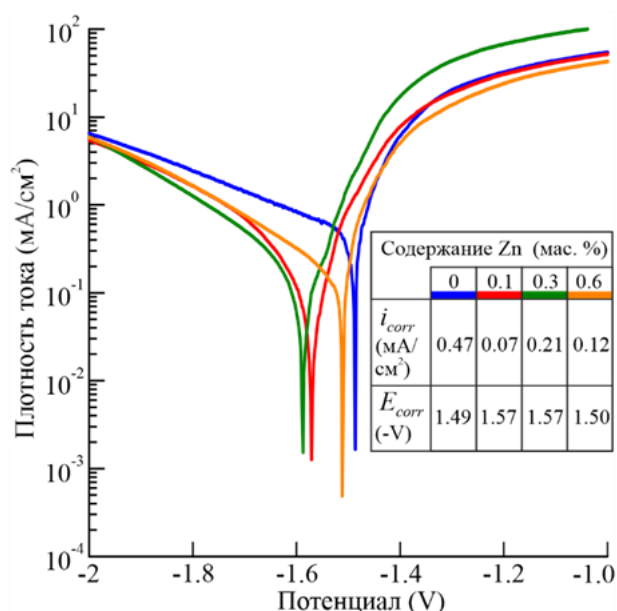


Рис. 120 - Потенциодинамические поляризационные кривые для сплава EW43 с добавлением 0, 0,1, 0,3, 0,6 мас.% Zn в 3 % мас. NaCl растворе.

МРСА слоя продуктов коррозии, образовавшегося на образце сплава EW43 + 0,1 мас. % после погружения в раствор NaCl на 24 ч, показал, что количество Zn в продуктах коррозии составляет всего 0,1 мас. %, таким образом, можно предположить, что малая добавка Zn в сплав не изменяет химический состав слоя продуктов коррозии на поверхности образца. В слоях

продуктов коррозии сплавов EW43 + 0,3 мас. % Zn и EW43 + 0,6 мас. % Zn содержание Zn составляет примерно 0,1 мас. % и 0,4 мас. %, соответственно. Распределение элементов в сплаве и продуктах коррозии сплава EW43 + 0,6 мас. % Zn представлено на рис. 121.

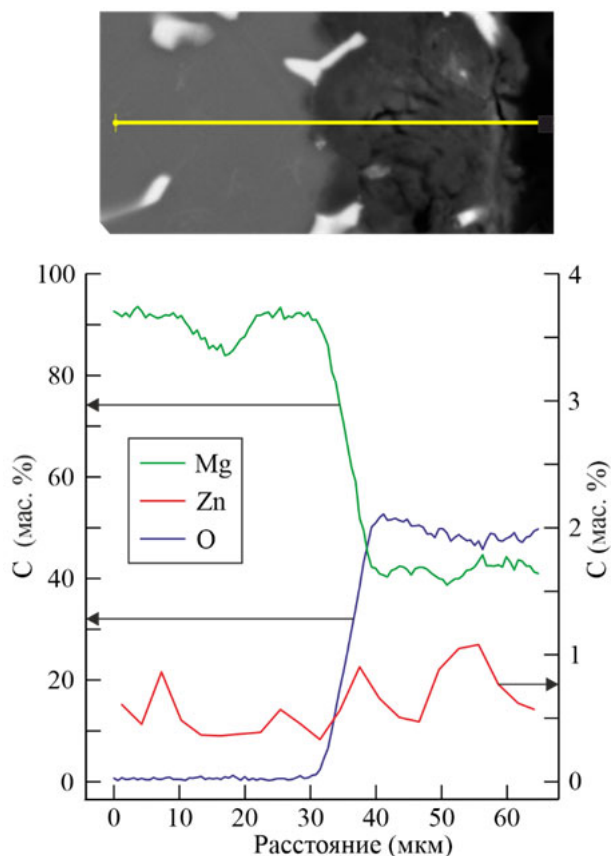


Рис. 121 – Результаты МРСА сечения слоя продуктов коррозии.

Здесь содержание Zn в продуктах коррозии выше, чем в твердом растворе (Mg). Увеличение содержания Zn в продуктах коррозии коррелирует с уменьшением выделения водорода в процессе коррозионных испытаний (рис. 112). Причиной снижения скорости коррозии является появление более плотного слоя продуктов коррозии на поверхности сплава в результате образования соединений Zn [282] и, следовательно, ограниченного контакта сплава с раствором NaCl. В то же время для расчета влияния добавки Zn на скорость коррозии сплава можно использовать закон Фарадея. В этом случае скорость потери массы сплава (MR) пропорциональна  $i_{\text{corr}}$  [283]. Полученные

значения  $i_{\text{corr}}$  для сплавов с добавками Zn ниже, чем для сплава EW43 без добавок цинка (рис. 120), поэтому MR также должна быть ниже для сплавов EW43 с добавками Zn.

В итоге разработан сплав на основе магния для получения литых деталей (рабочее название EWZ43), имеющий высокие прочностные свойства, хорошую коррозионную стойкость относительно аналогов и хорошую сопротивляемость к возгоранию на воздухе [284, 285]. Сплав содержит: Неодим 3 – 4,5 мас.%; Иттрий 3 – 4 мас.%; Цинк 0,15–0,8 мас.%; Цирконий 0,4-1,0 мас.%; Магний и примеси – остальное.

Концентрация иттрия в заявленных пределах обеспечивает высокую температуру возгорания, повышенную рабочую температуру сплава. Цирконий обеспечивает мелкозернистую структуру, снижение содержания растворенного водорода и, как следствие, высокие технологические и эксплуатационные свойства сплава. Частицы вторичных выделений упрочняющей фазы, содержащей неодим обеспечивают высокую склонность сплава к упрочнению в результате термической обработки. Наличие цинка повышает коррозионную стойкость, и немного увеличивает относительное удлинение сплава. Отсутствие в составе сплава дорогостоящих тяжелых РЗМ позволяет использовать его для широкой номенклатуры литых деталей. Повышенная стойкость сплава к окислению в процессе литья и кристаллизации позволяет использовать для изготовления разовых форм смеси, не содержащие совсем (для мелких отливок), или содержащие в минимальных количествах (для средних и крупных отливок) добавки - ингибиторы горения.

### **5.3 Сравнение экспериментального сплава EWZ43 с перспективным литейным сплавом с LPSO структурой.**

Специалистами ТГУ (г. Тольятти), совместно со специалистами СОМЗ (г. Соликамск) недавно был предложен экспериментальный магниевый сплав



МЛ-ОПБ, отличительной особенностью которого является значительная доля LPSO в структуре. Сплав позиционируется разработчиками как высокопрочный и стойкий к возгоранию. В настоящей работе сравнили показатели склонности сплава EWZ43 и МЛ-ОПБ к возгоранию [285, 298]. Также было проведено сравнение литейных, механических, коррозионных свойств этих сплавов с целью определения возможности использования композиций с LPSO для создания литейных сплавов и наличия преимуществ и недостатков сплавов относительно друг друга.

### 5.3.1 Приготовление образцов и проведение испытаний

В таблице 35 приведены составы сплавов, участвующих в сравнении.

Таблица 35 – Состав исследуемых сплавов

| Сплав  | Содержание элементов в сплаве, мас.% |      |      |      |      |      |      |
|--------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|        | Mg                                   | Y    | Nd   | Zn   | Zr   | Ce   | Yb   |
| МЛ-ОПБ | Ост.                                 | 6,67 | -    | 2,62 | 0,46 | 0,35 | 0,35 |
| EWZ43  | Ост.                                 | 3,76 | 4,39 | 0,63 | 0,58 | -    | -    |
| МЛ10   | Ост.                                 | -    | 2,36 | 0,27 | 0,51 | -    | -    |

Микроструктуру и фазовый состав сплавов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega SBH3 («Tescan», Чехия) с приставкой энергодисперсионного микроанализа («Oxford», Великобритания).

Фазовый состав сплавов рассчитывали с использованием программы Thermo-Calc 2016a («Thermo-Calc Software», Швеция) [36]. Использовали термодинамическую базу TCMG4 (TCS Mg-based Alloys Database version 4) [231].

Для всех сплавов производили термообработку по режиму Т6, состоящему из отжига (525 °С в течение 24 ч – МЛ-ОПБ; 525 °С в течение 8 ч

– EWZ43; 530 °С в течении 10 ч – МЛ10) с последующей закалкой в воде и старения (200 °С в течение 100 ч – МЛ-ОПБ; 250 °С в течение 9 ч – EWZ43; 200 °С в течении 8 ч – МЛ10).

Для определения механических свойств сплавов изготавливали прутковые заготовки литьём в форму из графита [286]. Из заготовок вытачивали 6 цилиндрических образцов диаметром 5 мм (тип III, номер 7 по ГОСТ 1497-84) для испытаний на растяжение, которые проводились на универсальной испытательной машине 5569 («Instron», США) с бесконтактным видеоэкстензометром типа AVE производства Instron.

Помимо механических свойств в термообработанном состоянии определяли свойства после длительной высокотемпературной выдержки образцов сплавов при 300 °С в течение 500 ч. Тигли с образцами выдерживались в нагревательной печи, обеспечивающей как перемешивание воздуха внутри печи, так и подачу новых порций воздуха. Скорость воздушного потока измерялась с помощью термоанемометра 405i («Testo», Германия) и составила 0,06-0,2 м/с (рис.122).

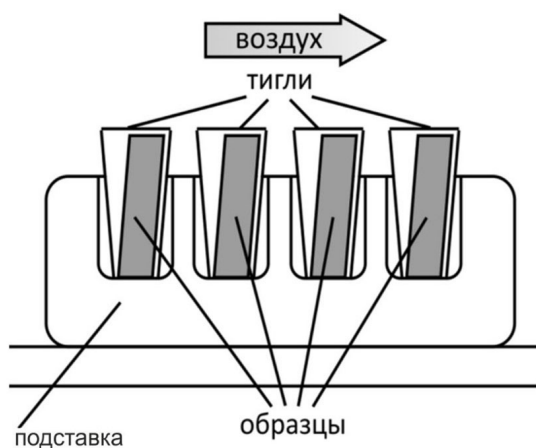


Рис. 122 – Схема длительной высокотемпературной выдержки образцов сплавов.

Размеры образцов представлены на рисунке 123, а. На растяжение было испытано 3 образца, не подвергавшихся выдержке, и 3 образца после высокотемпературной выдержки.

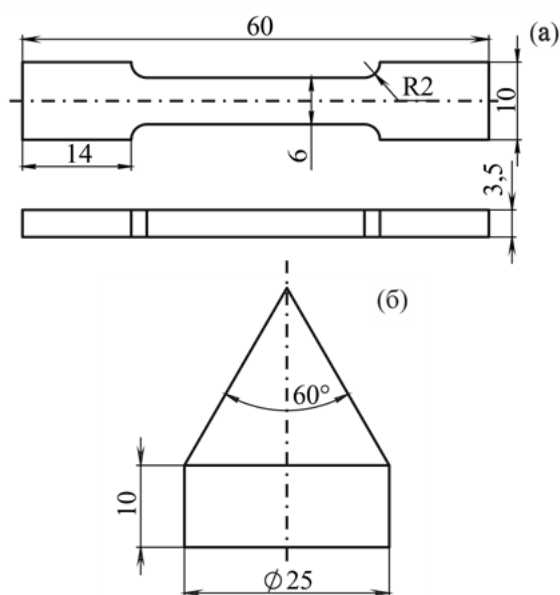


Рис. 123. - Образец для испытаний на растяжение после длительной выдержки при повышенной температуре (а) и конусный образец для проведения испытаний на возгорание сплава в факеле газовой горелки (б) [298].

Образцы для коррозионных испытаний вырезали из слитков с помощью электроэрозионной резки. Коррозионные испытания проводили на кубических образцах с размерами  $12 \times 12 \times 12$  мм с площадью поверхности  $\sim 9,5$  см<sup>2</sup>. Скорость коррозии определяли объемным методом, основанным на измерении количества водорода, выделившегося в процессе коррозии. Испытания проводили в водном растворе 3 мас.% NaCl при комнатной температуре в течение 48 часов. Объем раствора составил 500 мл. Перед погружением в раствор, поверхность образцов зачищали на наждачной бумаге с зернистостью P320 и обезжиривали этиловым спиртом. Количество выделившегося водорода пересчитывали в потерю массы образца в соответствии с соотношением  $1 \text{ мл } \text{H}_2 = 1 \text{ мг Mg}$  [287], и вычисляли скорость коррозии в мм/год по стандартной методике [288].

Электрохимические исследования для сплавов в 3 мас.% водном растворе NaCl осуществляли с использованием потенциостата/гальваностата IPC PRO MF/FRA («Вольта», Россия) при комнатной температуре ( $25 \pm 2$  °C). Измерения проводили в трехэлектродной ячейке, в которой образец сплава был рабочим электродом с эффективной площадью  $1,6 \text{ см}^2$ . Платиновый и насыщенный хлорсеребряный (Ag/AgCl) электроды использовали в качестве вспомогательного, и электрода сравнения, соответственно. Эксперименты по потенциодинамической поляризации делали от катодной области при  $-2300 \text{ мВ}$  до анодной области при  $+(1300-500) \text{ мВ}$  со скоростью развертки  $1 \text{ мВ/с}$ . Плотность тока коррозии и потенциал коррозии определяли с помощью кривых Тафеля. Используя значения плотности тока коррозии, рассчитывали скорость коррозии сплавов [289]. Электрохимические измерения повторяли три раза для каждого сплава.

Исследование жидкотекучести сплавов проводили с помощью спиральной пробы по ГОСТ 16438-70. Формы для заливки спиральной пробы изготавливались из холоднотвердеющей смеси (ХТС). Для изготовления форм по no-bake процессу использовали связующее марки ФК-5 ТУ 2223-020-66890320-2012 в количестве 1,2 % от массы наполнителя и отвердитель марки ОК-3 ТУ 2494-006-95197502-2007 в количестве 0,5 % от массы наполнителя (оба производства «Интема групп», Россия). В качестве наполнителя использовали кварцевый песок  $2\text{K}_1\text{O}_3\text{O}16$  ГОСТ 2138-91 (месторождение – Рязанская область). В качестве ингибитора горения использовали добавку тетрафторбората калия ( $\text{KBF}_4$ ) в количестве 0,5 % от массы наполнителя.

Приготовление смеси осуществляли в смесителе Mieszarki RN12/VL2 («Multiserw-Morek», Польша). Сначала смешивали песок и ингибитор горения. Далее в смесь добавляли отвердитель и, после его равномерного распределения, добавляли связующее. После добавления каждого из компонентов производили перемешивание в течение 2 минут.

Перед заливкой литейную форму выставляли горизонтально с помощью пузырькового уровня. В заливочную чашу устанавливали деревянный стопор, перекрывающий стояк. Заливку расплава в заливочную чашу формы производили при температуре 790-810 °С (на 50-60 °С выше температуры, при которой определяли жидкотекучесть). После заполнения чаши расплавом наблюдали за изменением температуры на термопаре, находящейся в чаше. Как только температура на термопаре достигала температуры заливки равной 740 °С (через 5-15 секунд), поднимали стопор. Эксперимент по заливке спиральной пробы повторяли четыре раза. Контроль температуры производили с помощью 12-канального термоизмерителя ВТМ-4208SD («Lutron», Израиль). Использовали хромель-алюмелевые термопары.

Исследование горячеломкости проводили по ОСТ 1 90020-71 в формах из ХТС. Заливку расплава в формы проводили при температуре 780-800 °С. За меру горячеломкости принимали максимальную ширину кольца (в мм), на котором была обнаружена трещина. Ширина заливаемых колец составляла от 5 до 25 мм с шагом 2,5 мм. Для каждой ширины кольца было залито 2-3 пробы. Также горячеломкость сплавов была определена по пробе «Арфа». Проба как отливка имеет массивный стояк с боковыми ветвями разной длины, но с одинаковой площадью поперечного сечения [290]. На конце каждой ветви имеется шарообразное утолщение, создающее затруднённую линейную усадку. Проба «Арфа» заливалась в стальной кокиль, имеющий вертикальный разъём. Горячеломкость сплавов оценивали по максимальной длине ветви без трещин. Заливали 4 пробы при температуре литья 740 °С.

Для определения влияния материала литейной формы на качество поверхности отливки изготавливали две отливки различной конфигурации. Первая представляла собой бруски толщиной 10, 20 и 30 мм соединённые общей литниковой системой и её схема представлена в работе [291] рис. 124.

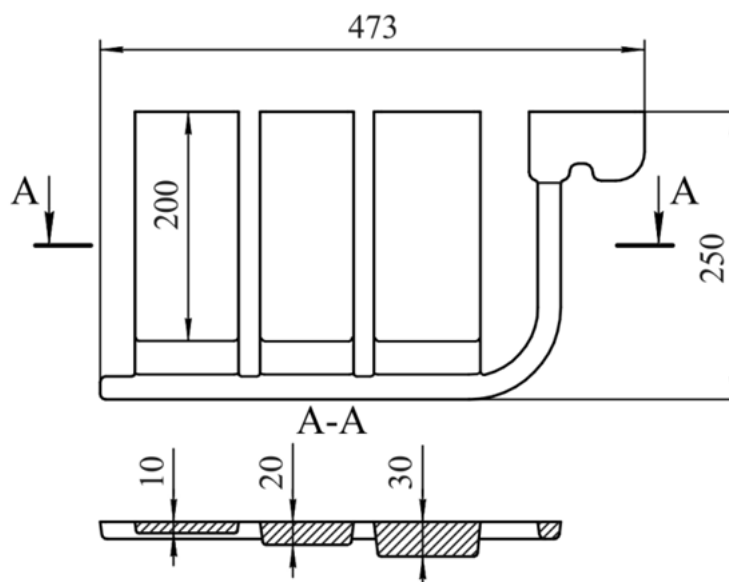


Рис. 124 – Схема заливки брусков толщиной 10, 20 и 30 мм.

Вторая отливка представляла собой цилиндр диаметром 60 мм и высотой 135 мм. Для изготовления формы для заливки цилиндров использовалось два типа смесей, без ингибитора горения и с добавкой ингибитора горения. В качестве ингибитора горения использовали тетрафторборат калия ( $\text{KBF}_4$ ) в количестве 0,5 % от массы наполнителя. Для получения отливки с брусками различной толщины ингибитор горения не использовался. Характер взаимодействия сплава с материалом литейной формы и влияние на это взаимодействие ингибиторов оценивали визуально по качеству поверхности получаемых отливок.

Для определения температуры возгорания из слитков вырезали прямоугольные образцы с размерами 10×10×5 мм. Поверхность образцов зачищали на наждачной бумаге с зернистостью Р400. В каждом образце высверливали отверстие диаметром 1,5 мм и глубиной 3-5 мм. В отверстие помещался спай хромель-алюмелевой термопары.

При проведении испытаний образцы из сплавов помещали в стальной тигель. С помощью индукционной печи проводили, нагрев образцов с

постоянной скоростью составляющей 5 °С/с. Температуру возгорания сплава определяли по резкому повышению температуры, фиксируемой на кривой нагрева, и визуально - по появлению вспышек на поверхности расплава.

Для проведения испытаний на возгорание сплава в факеле газовой горелки на токарном станке из слитков вытачивали конусные образцы (рис 123, б). Образец ставился на стальную плиту острием вверх (рис. 125). На расстоянии 1-2 мм от острия конуса устанавливался спай хромель-алюмелевой термопары для фиксации температуры пламени в области острия конуса, закреплённой на штативе. На остриё конуса направлялся факел газовой горелки и начинался отсчет времени с одновременной фиксацией температуры факела, которая составляла ~ 1300 °С. В ходе эксперимента визуально фиксировали время до появления очага возгорания.

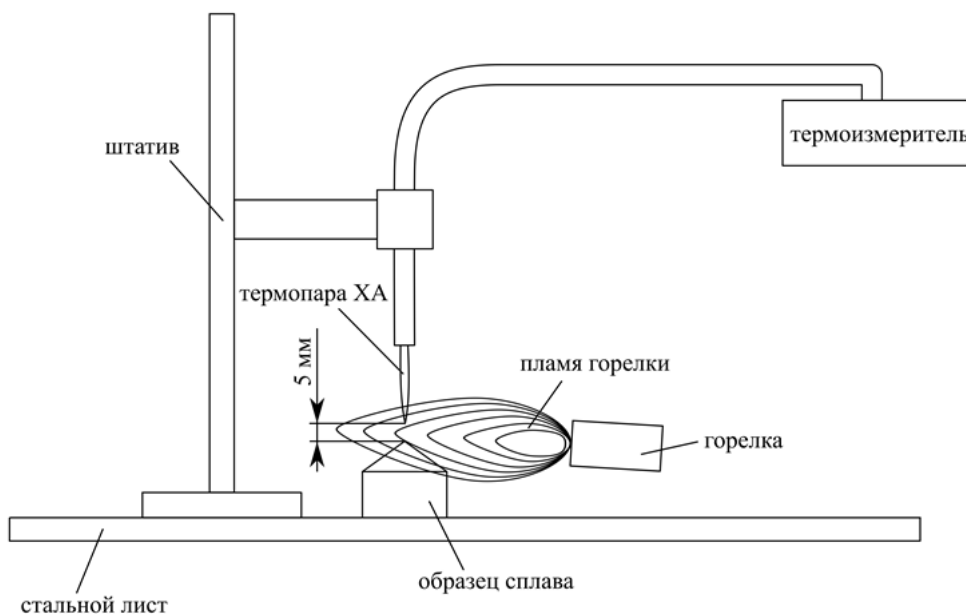


Рис. 125 – Схема установки для проведения испытаний на возгорание сплава в факеле газовой горелки.

Для определения стойкости сплава к возгоранию в форме отливки, методом 3D печати были изготовлены литейные формы для заливки отливки «Кронштейн». Формы изготавливали по технологии струйной печати (Binder jetting) на 3D принтере «SP 500» (ООО «Аддитивные технологии», Россия). Использовали связующее на фурановой основе BindEX+ (ООО

«ПромХимТех», Россия). В формах получали отливки из сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43 и МЛ10.

В специально подготовленную камеру из огнеупорного кирпича устанавливалась газовая горелка, обеспечивающая устойчивый факел пламени в течение длительного времени (рис.126). Отливку устанавливали на фиксированном расстоянии от горелки, обеспечивающем её нахождение в факеле пламени. Температура факела в месте расположения отливки фиксировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары и составляла  $\sim 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Целью испытания было зафиксировать время до появления хотя бы одного очага возгорания.

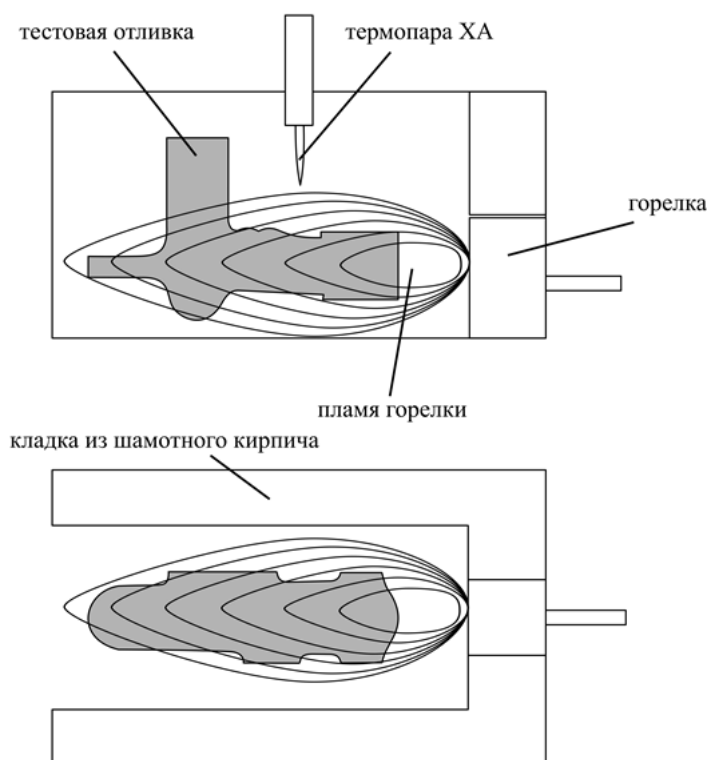


Рис. 126 - Схема установки для определения стойкости сплава в форме отливки к возгоранию .

### 5.3.2 Сравнение структуры и свойств сплавов

На рисунке 127, а-в представлена микроструктура сплава МЛ-ОПБ. В литом состоянии (рис. 127, а) в структуре сплава помимо дендритов



первичного твёрдого раствора магния (Mg) имеется значительное количество эвтектической фазы, которая по результатам микрорентгеноспектрального анализа имеет состав Mg-3,9 ат.% Zn-6,2 ат.% Y-0,42 ат.% Zr-0,26 ат.% Ce-0,09 ат.% Yb. С учётом расчётов в программе Thermo-Calc данная фаза является LPSO фазой ( $Mg_{12}ZnY$  или  $Mg_{21}Zn_2Y_2$ ). Встречающиеся в центре зерна включения представляют собой твёрдый раствор на основе циркония (Zr). Термообработка сплава МЛ-ОПБ приводит к изменению морфологии LPSO фазы на пластинчатую, а также к образованию богатых цирконием игольчатых частиц в центре зерна (рисунок 127, б). Длительное нахождение сплава при высокой температуре приводит к образованию тонких выделений по границам зёрен. Из-за их малого размера определить состав этой фазы не представляется возможным, но по всей видимости выделения этой фазы богаты Y и Zn.

На рисунке 127, а-е представлена микроструктура сплава EWZ43 в литом и термообработанном состоянии, а также после высокотемпературной выдержки в течение 500 ч. Ранее был изучен фазовый состав этого сплава и было показано, что в литом состоянии помимо магниевого твёрдого раствора в структуре сплава имеется неравновесная фаза  $Mg_3Nd$ , образующаяся в ходе эвтектической реакции, которая после термической обработки превращается в фазу  $Mg_{41}Nd_5$ . Высокотемпературная выдержка как и в случае со сплавом МЛ-ОПБ приводит к образованию тонких выделений по границам зёрен. По результатам микрорентгеноспектрального анализа выделения обогащены Y и Nd.

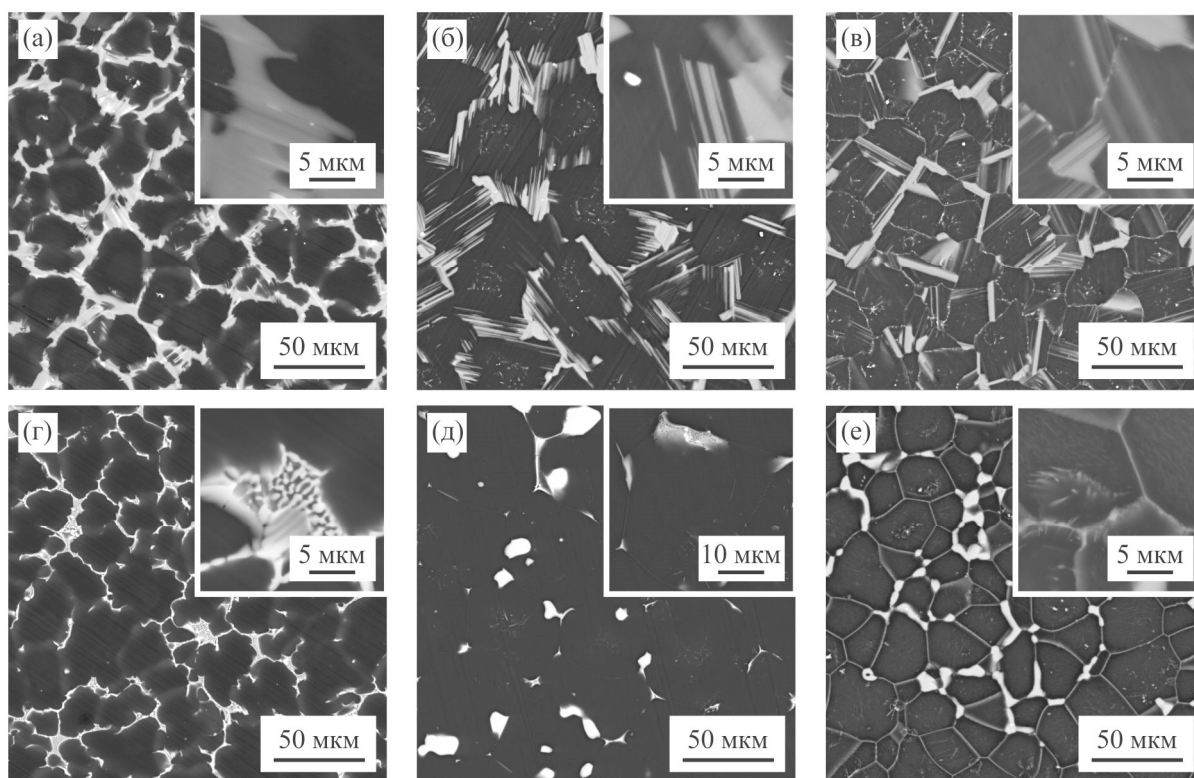


Рис. 127. - Микроструктура сплава МЛ-ОПБ (а-в) и EWZ43 (г-е) в литом (а, г), термообработанном (б, д) состояниях и после длительной высокотемпературной выдержки (в, е).

На рисунке 128 представлены механические свойства сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 при растяжении в термообработанном состоянии [298]. Для сплава EWZ43 свойства взяты для двух температур старения (200 и 250 °С). Также для сравнения приведены свойства сплава МЛ10 из работы [292]. Сплав МЛ-ОПБ имеет достаточно близкие значения предела текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) и предела прочности ( $\sigma_B$ ) к полученным для сплава МЛ10, но при этом значительно большее относительное удлинение ( $\delta$ ). Для сплава EWZ43 наблюдаются максимальные значения  $\sigma_{0,2}$  и  $\sigma_B$ , но при этом минимальное значение  $\delta$  среди рассматриваемых сплавов.

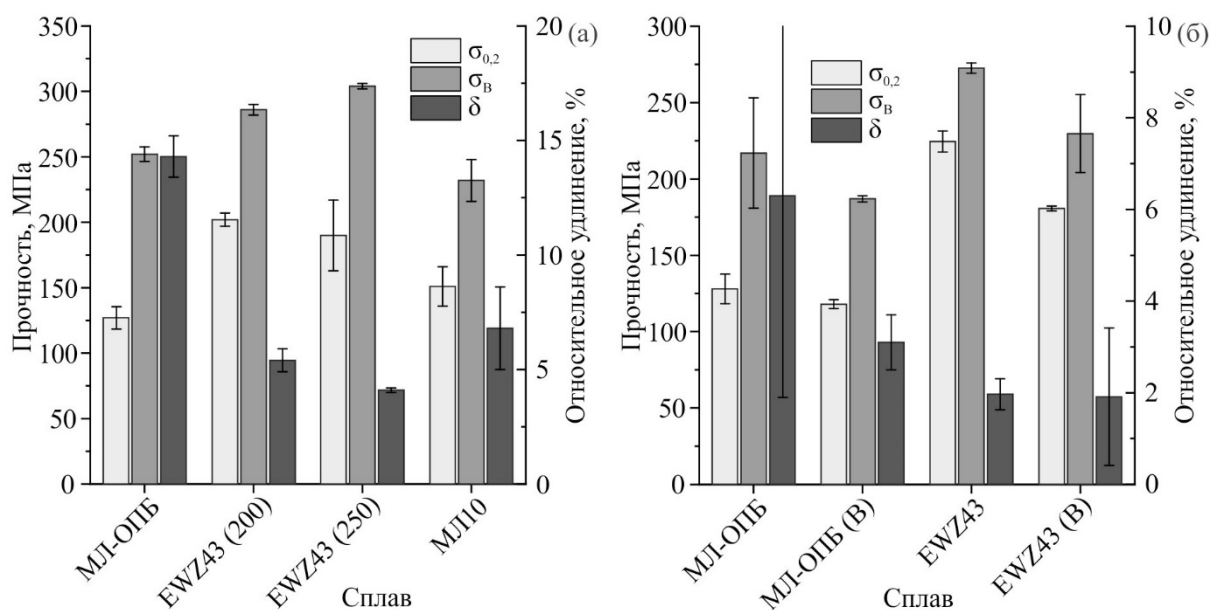


Рис. 128. - Механические свойства при растяжении сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43 и МЛ10 в термообработанном состоянии (в скобках указана температура старения сплава EWZ43) (а), а также свойства сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 до и после длительной высокотемпературной выдержки (обозначены буквой В) при 300 °С в течение 500 часов (б).

На рисунке 128, б представлены механические свойства сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 при растяжении до и после высокотемпературной выдержки (обозначены буквой В). Так как испытания в данном случае проводились на образцах иной конфигурации с малой площадью поперечного сечения (рис. 123, а) их нельзя сравнивать с результатами испытаний на растяжение, полученными на полноразмерных стандартных образцах. Можно видеть, что для сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 наблюдается значительное снижение  $\sigma_{0,2}$  и  $\sigma_B$  после длительной высокотемпературной выдержки. Особенно сильно (на ~50 %) снижается  $\delta$  для сплава МЛ-ОПБ. В то же время  $\delta$  для сплава EWZ43 остаётся практически неизменным. Ранее при анализе микроструктуры было указано, что высокотемпературная выдержка приводит к выделению фазовых составляющих по границам зёрен, и по всей видимости именно эти выделения, а также потеря когерентности решетки между магниевым твердым раствором

и упрочняющими частицами, выделившимися при старении, приводят к снижению механических свойств.

По окончании высокотемпературной выдержки был изучен поверхностный слой образцов. Содержание элементов в поверхностном слое образцов из сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 по результатам микрорентгеноспектрального анализа представлено в таблице 36. Видно, что при окислении образца из сплава МЛ-ОПБ основным элементом, входящим в состав оксидной пленки помимо Mg, является Y. Также для Yb наблюдается большее, чем в сплаве, его содержание в оксидной пленке. Что же касается остальных легирующих элементов сплава МЛ-ОПБ (Zn, Zr и Ce), то их содержание в оксидной пленке значительно меньше, чем в сплаве.

Таблица 36 – Содержание элементов в поверхностном слое образцов сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 после длительной высокотемпературной выдержки по результатам микрорентгеноспектрального анализа

| Сплав  | Содержание элемента, ат.% / мас.% |      |       |      |      |       |       |       |       |
|--------|-----------------------------------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
|        | Mg                                | Y    | O     | C    | Nd   | Zn    | Zr    | Ce    | Yb    |
| МЛ-ОПБ | 65,8/                             | 6,4/ | 21,0/ | 5,9/ | -    | 0,18/ | 0,18/ | 0,10/ | 0,39/ |
|        | 59,3                              | 21,3 | 12,5  | 2,6  |      | 0,43  | 0,59  | 0,53  | 2,47  |
| EWZ43  | 58,1/                             | 4,9/ | 28,9/ | 5,9/ | 1,7/ | 0,05/ | 0,16/ | -     | -     |
|        | 53,1                              | 16,4 | 17,4  | 2,7  | 9,4  | 0,13  | 0,54  |       |       |

Для сплава EWZ43 преобладающими элементами, содержание которых в оксидном слое выше, чем в сплаве, являются Y и Nd. Остальные легирующие элементы содержатся в пленке в близком или гораздо меньшем количестве, чем их содержание в сплаве.

Таким образом, при окислении сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 защитную роль играют такие элементы как Y для обоих сплавов, Nd для сплава EWZ43, и Yb для сплава МЛ-ОПБ. Толщина поверхностного оксидного слоя после

длительной высокотемпературной выдержки составила от 10 до 30 мкм для обоих сплавов, что свидетельствует об их высокой жаростойкости при 300 °С.

### 5.3.3 Сравнение коррозионных свойств экспериментальных сплавов

На рисунке 129, а представлено количество выделившегося водорода в ходе коррозионных испытаний сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 в среде 3 мас.% водного раствора NaCl. Следует обратить внимание на то, что в ходе испытаний интенсивность выделения водорода для сплава МЛ-ОПБ нарастает со временем, а для сплава EWZ43 она практически постоянна. Такая картина не характерна для менее легированных магниевых сплавов. Для сравнения на рисунок 129, а добавлены результаты аналогичных испытаний для сплава МЛ10 из работы [291]. Видно, что скорость коррозии постепенно снижается, что связано с защитным эффектом формирующегося на поверхности сплава слоя продуктов коррозии.

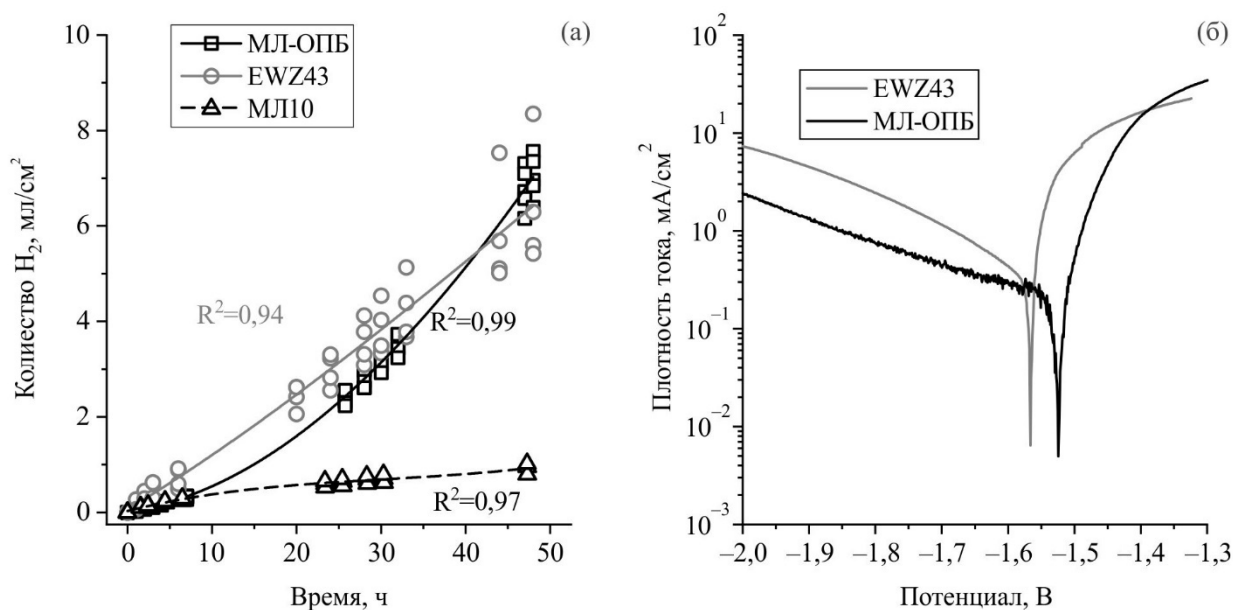


Рис. 129. - Количество выделившегося водорода в ходе коррозионных испытаний сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43 и МЛ10 в среде 3 мас.% водного раствора NaCl (а). Поляризационные кривые для сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 в среде 3 мас.% водного раствора NaCl (б).

Типичные поляризационные кривые для сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43, полученные в 3 мас.% водном растворе NaCl представлены на рисунке 129, б. Определённые по поляризационным кривым средние значения потенциала коррозии, тока коррозии и вычисленные значения скорости коррозии представлены в таблице 37. Также в таблицу добавлены определённые в аналогичных условиях значения для сплава МЛ5 [293]. Видно, что потенциал коррозии у сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 практически не различается и он гораздо более отрицательный чем у сплава МЛ5. При этом плотность тока коррозии ниже у сплава МЛ-ОПБ в сравнении со сплавом EWZ43, а у сплава МЛ5 она максимальна.

Таблица 37 – Результаты электрохимических коррозионных испытаний и коррозионных испытаний по выделению водорода для сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43, МЛ10 и МЛ5

| Образец      | Электрохимические коррозионные испытания |                                              |                           | Коррозионные испытания по выделению водорода |
|--------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
|              | Потенциал коррозии, В                    | Плотность тока коррозии, мкА/см <sup>2</sup> | Скорость коррозии, мм/год | Скорость коррозии, мм/год                    |
| МЛ-ОПБ [298] | -1,53±0,03                               | 74,4±6,9                                     | 1,69±0,16                 | 6,93±0,39                                    |
| EWZ43 [298]  | -1,56±0,03                               | 94,2±26,5                                    | 2,12±0,60                 | 6,27±1,05                                    |
| МЛ10 [295]   | -                                        | -                                            | -                         | 0,95±0,14                                    |
| МЛ5 [293]    | -1,42±0,02                               | 115,4±20,8                                   | 2,47±0,45                 | 2,10±0,08                                    |

По результатам коррозионных испытаний по выделению водорода и электрохимических исследований были вычислены скорости коррозии сплавов (таблица 37). Видно, что скорость коррозии, определённая по результатам электрохимических коррозионных испытаний для сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 гораздо ниже, чем определённая в ходе длительных испытаний (по выделению водорода). Да и в целом скорость коррозии для исследуемых сплавов, определённая в ходе испытаний по выделению водорода в 3-4 раза выше, чем скорость коррозии наиболее распространённых промышленно применяемых магниевых сплавов (МЛ5 и МЛ10).

Обычно скорость коррозии, определённая по поляризационным кривым равна или ниже, чем скорость коррозии, определённая путём длительных испытаний по выделению водорода, в частности такую картину можно наблюдать для сплава МЛ5 (таблица 37). Это связано с тем, что в процессе коррозии образующиеся продукты коррозии закрывают поверхность образца и тем самым препятствуют его контакту с коррозионной средой. Возможная причина того, что по мере протекания процесса коррозии скорость коррозии сплава МЛ-ОПБ нарастает связана с особенностями микроструктуры исследуемого сплава (рис. 127, б). Так фаза LPSO, являющаяся катодом по отношению к магниевому твёрдому раствору, находится в структуре в виде грубых пластин. В ходе процесса коррозии магниевый твёрдый раствор растворяется и площадь поверхности катодной фазы увеличивается [294], что приводит к нарастанию скорости коррозии.

#### **5.3.4 Сравнение литейных свойств**

На рис. 130 представлены значения жидкотекучести по спиральной пробе, горячеломкости по кольцевой пробе и пробе «Арфа» сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 при температуре заливки 740 °С. Видно, что значение жидкотекучести сплава EWZ43 совпадает с полученным для сплава МЛ5 (была определена в аналогичных условиях [294]), а жидкотекучесть сплава МЛ-ОПБ даже превосходит жидкотекучесть этих сплавов (Рис. 130, а). По всей видимости максимальная для рассматриваемых сплавов жидкотекучесть сплава МЛ-ОПБ

связана с большим количеством эвтектики в его структуре, а также достаточно узким интервалом кристаллизации сплавов с LPSO фазой [296].

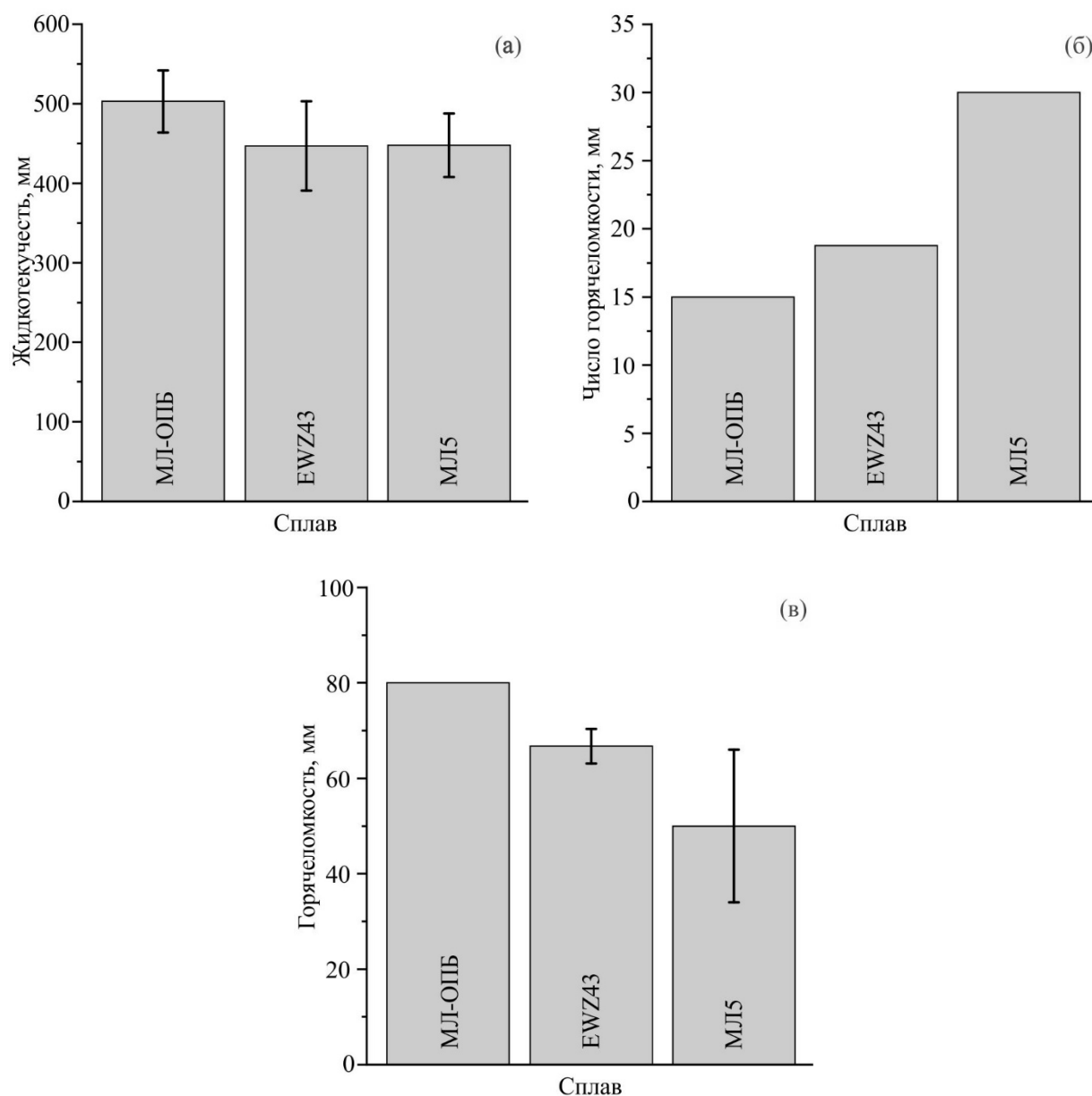


Рис. 130. - Жидкотекучесть (а), число горячеломкости по кольцевой пробе (б) и горячеломкость по пробе «Арфа» (в) для сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43 и МЛ15.

На рис. 130, б представлены результаты определения горячеломкости сплавов с использованием кольцевой пробы. На графике отсутствуют доверительные интервалы, так как наблюдалась высокая воспроизводимость результатов и для каждой из толщин кольца все три заливки дали одинаковый



результат. Для сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 число горячеломкости, показывающее максимальную ширину кольца, при которой появляется трещина, оказалось равно 15 и 17,5 мм, соответственно. В то же время согласно ОСТ 1 90020-71 число горячеломкости для промышленного сплава МЛ5 составляет 30 мм. То есть сопротивление образованию горячих трещин у исследуемых сплавов значительно выше, чем у сплава МЛ5. Скорее всего это связано с тем, что у сплава МЛ5 имеется достаточно широкий интервал кристаллизации, а у МЛ-ОПБ и EWZ43 он достаточно узкий, и также в их структуре больше эвтектики. Для относительно узкоинтервального сплава МЛ10 число горячеломкости по данным ОСТ 1 90020-71 составляет 15-20 мм, то есть сравнимо с исследуемыми сплавами. Также низкой горячеломкости сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 способствует мелкое зерно, которое обеспечивается наличием циркония в сплаве [7].

На рис. 130, в представлены значения горячеломкости для сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43 и МЛ10, определённые с помощью пробы «Арфа». Для сплава МЛ-ОПБ наблюдалось полное отсутствие трещин, что говорит о минимальной горячеломкости. Максимальная длина ветви без трещин для сплава МЛ5 составила 50 мм [293], что подтверждает выводы о том, что склонность к образованию горячих трещин у сплава МЛ-ОПБ гораздо ниже, чем у наиболее распространённого литейного магниевого сплава МЛ5. Сплав EWZ43 занимает промежуточное положение между указанными сплавами.

На рисунке 131, 132 представлены результаты определения формозаполняемости для сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43. Установлено, что сплав EWZ43 превосходит по этому показателю сплав МЛ-ОПБ. Это может быть связано с меньшим количеством иттрия в сплаве EWZ43 и соответственно с менее прочной и толстой оксидной пленкой, образующейся на поверхности текущего сплава и препятствующей воспроизведению отпечатка формы отливкой.



(a)



(б)

Рис. 131 – Проба Белова-Гусевой для определения формозаполняемости (а) и один из образцов, полученных в ней (б).

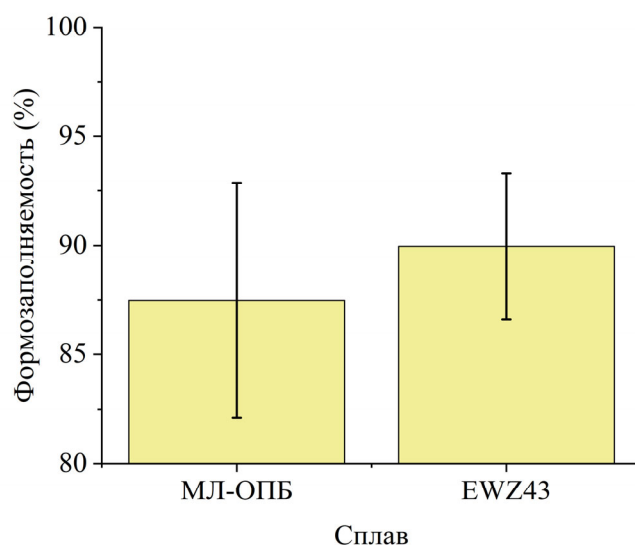


Рис. 132 – Формозаполняемость для сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43.

### 5.3.5 Изучение склонности сплавов к окислению и возгоранию

Были залиты отливки с брусками различной толщины и цилиндрические отливки из сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 в формы из ХТС (рис.133).

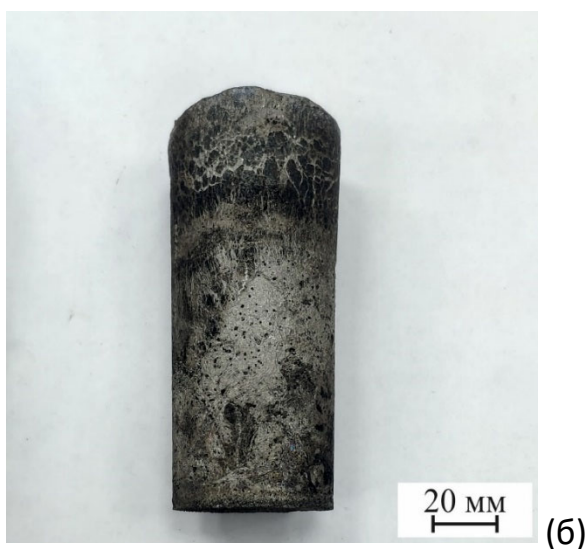
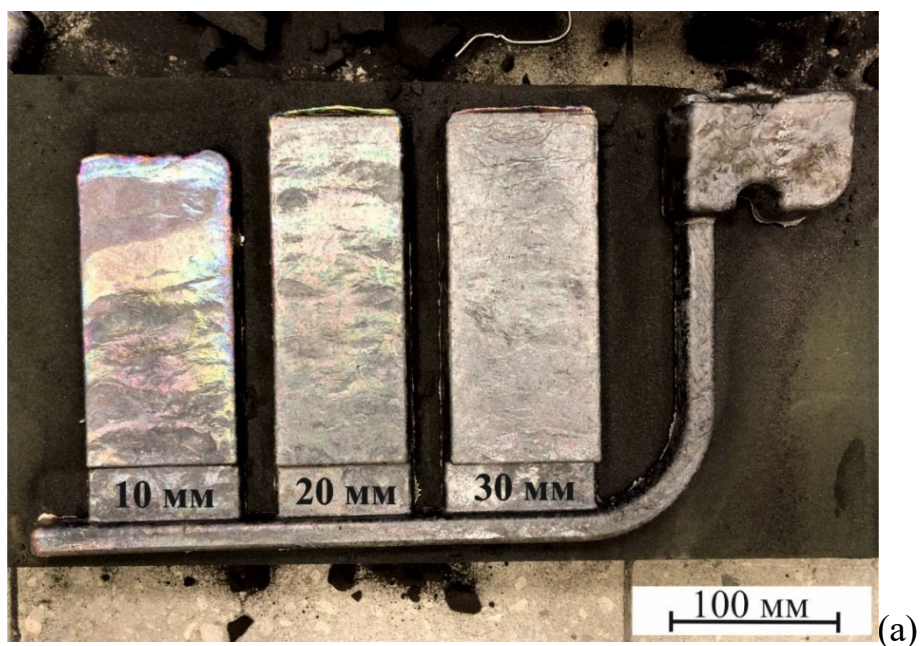


Рис. 133 – Пробы «бруски» (а) и «цилиндры» (б), отлитые в форму из ХТС.

Содержание элементов в оксидной плёнке брусков, определённое с помощью микрорентгеноспектрального анализа представлено на рисунке 134. В оксидной плёнке во всех случаях в основном содержатся С, О, Mg и Y. Содержание С на графиках не показано и может быть вычислено как разность между 100 % и указанным на графике содержанием остальных элементов. В системе  $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$  тройных фаз не образуется [297], поэтому можно предположить, что структура плёнки состоит из смеси фаз MgO и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Соотношение Mg и Y в плёнке зависит от толщины бруска. Так для образца толщиной 10 мм содержание магния в плёнке больше, чем содержание иттрия,

а в брусках толщиной 20 и 30 мм наблюдается обратная картина и доля иттрия в 1,5-2 раза выше чем доля магния. Установить количественное соотношение долей фаз невозможно, так как толщина пленки мала и материал отливки влияет на результат анализа. Т.е. наблюдаемое в бруске толщиной 10 мм более высокое содержание магния связано с тем, что на нем оксидная пленка более тонкая. Состав оксидной пленки для сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 достаточно близок. Единственное отличие наблюдается в наличии небольшого количества (менее 1 ат.%) Nd в плене сплава EWZ43. Остальные легирующие элементы (Zn, Zr, Ce и Yb) практически отсутствуют в оксидной пленке и не оказывают влияния на характер взаимодействия сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 с ХТС.

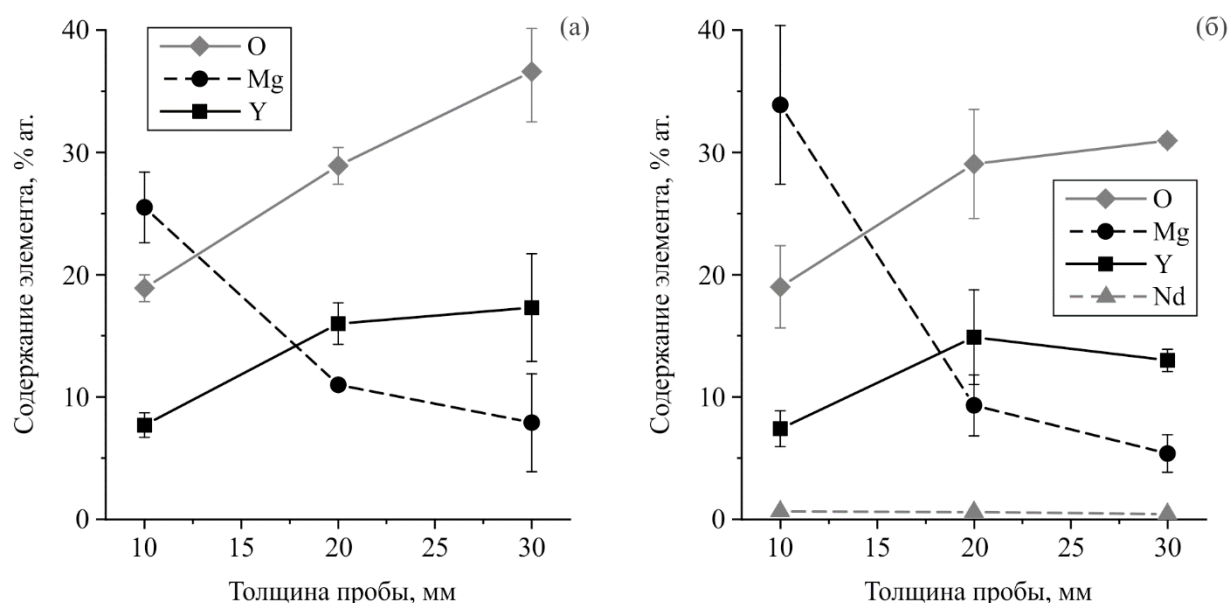


Рис. 134 - Содержание элементов в оксидной пленке брусков различной толщины для сплавов МЛ-ОПБ (а) и EWZ43 (б).

На поверхности цилиндрических слитков диаметром 60 мм, после заливки в формы без применения ингибитора горения в составе смеси, наблюдается наличие отдельных очагов взаимодействия металла с формой, что выражается в появлении дефектов в виде раковин. В случае использования  $\text{KBF}_4$  в качестве ингибитора, на поверхности цилиндрических слитков

практически отсутствовали очаги возгорания. Такая картина наблюдалась для обоих исследуемых сплавов.

Определяли температуру возгорания для сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43, а также сплава МЛ10. На рисунке 135, *а* представлена типичная кривая нагрева образца из сплава МЛ-ОПБ на воздухе. Можно видеть, что во время нагрева при температуре 1077 °С происходит резкое повышение температуры, связанное с дополнительным выделением тепла из-за горения образца. Следует отметить, что не во всех случаях по показаниям термопары удавалось фиксировать температуру возгорания, поэтому одновременно фиксировали возгорание визуально.

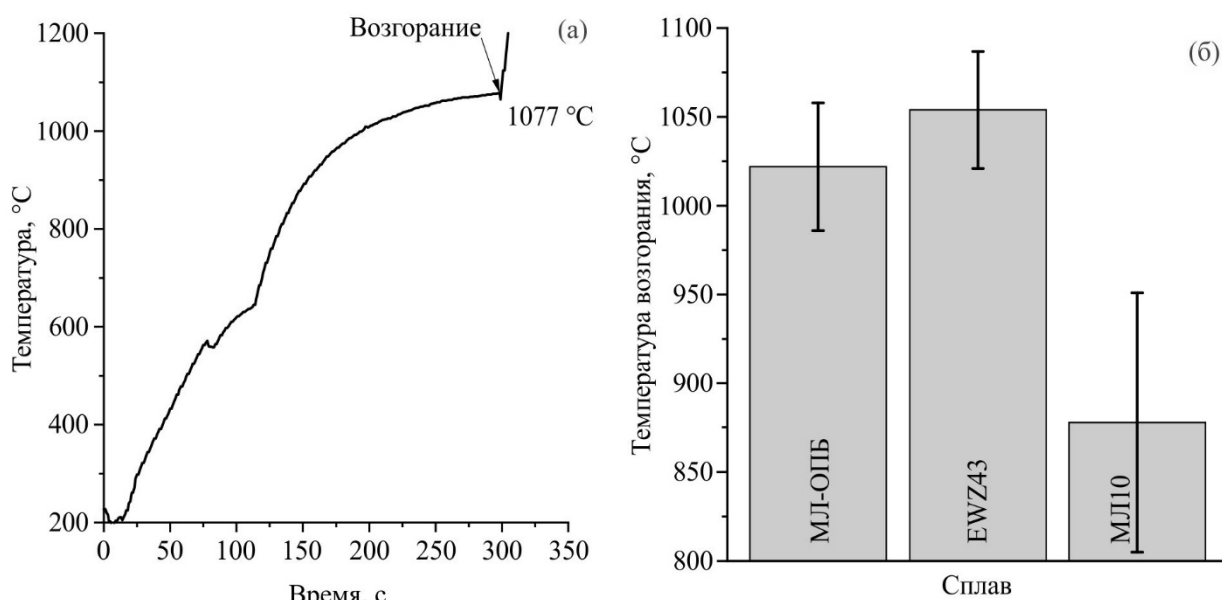


Рис. 135 - Кривая нагрева образца из сплава МЛ-ОПБ на воздухе (*а*) температура возгорания образцов из сплавов МЛ-ОПБ, EZW43 и МЛ10 (*б*).

На рисунке 135, *б* представлены температуры возгорания сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43 и МЛ10 [298]. Можно видеть, что минимальная температура возгорания  $878 \pm 73$  °С наблюдается для сплава МЛ10. Сплавы МЛ-ОПБ и EWZ43 имеют более высокие температуры возгорания равные  $1022 \pm 36$  °С и  $1054 \pm 33$  °С соответственно. Таким образом, наличие Y в сплавах МЛ-ОПБ и EWZ43 значительно повышает их температуру возгорания. Также можно видеть, что максимальная температура возгорания наблюдается для сплава

EWZ43, в котором содержание Y ниже, чем в сплаве МЛ-ОПБ. По всей видимости более высокая температура возгорания сплава EWZ43 связана с наличием в нём Nd. То есть Nd как и Ce [130, 133] способствует формированию сплошной оксидной пленки при меньших содержаниях Y.

На рисунке 136 представлены фотографии конусного образца из сплава МЛ-ОПБ в пламени газовой горелки через 20, 120, 240 с от начала эксперимента.

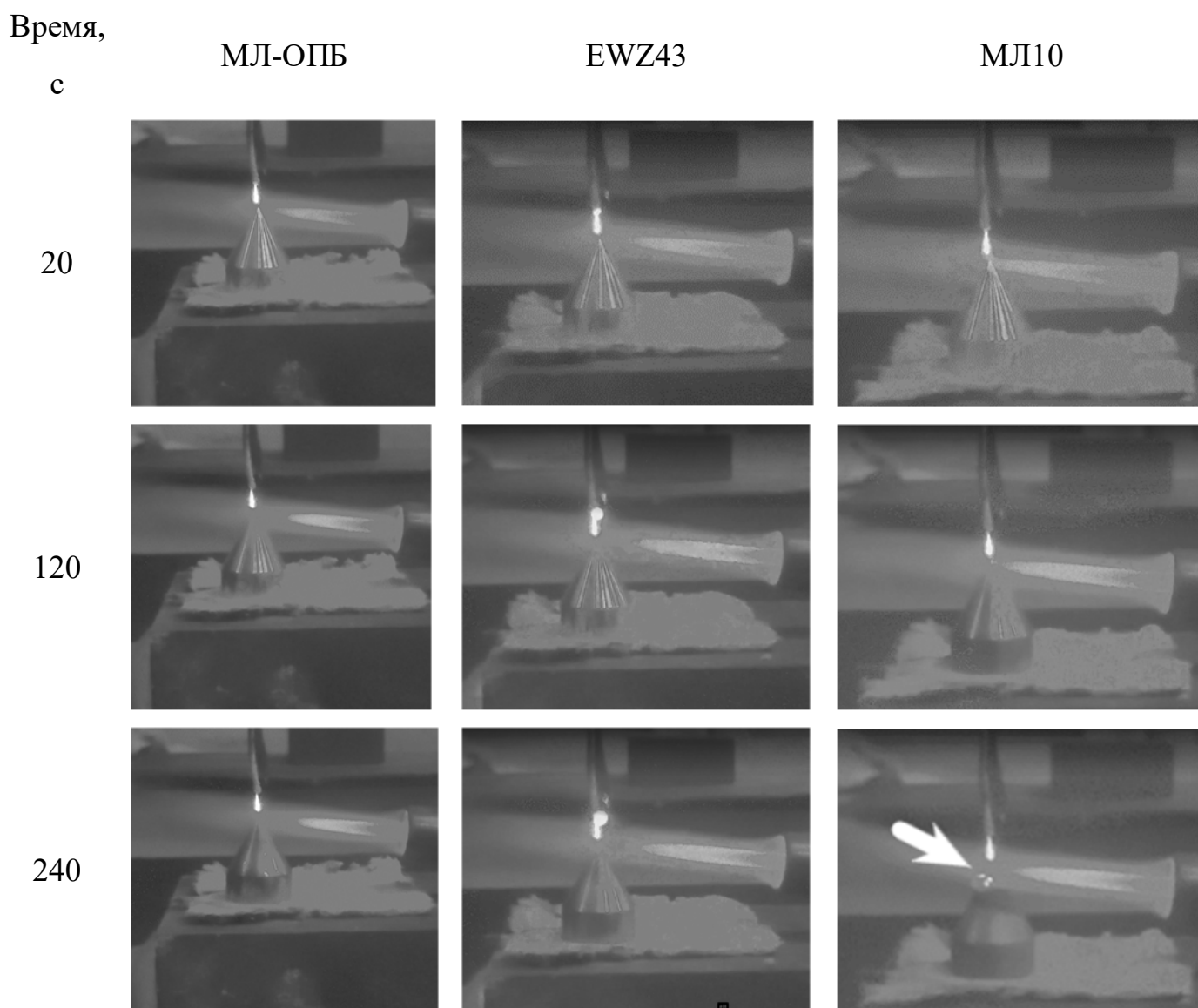


Рис.136 – Конусные образцы из сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43, МЛ10 в пламени горелки газовой горелки через 20, 120, 240 с от начала эксперимента. Стрелкой указан момент возгорания образца сплава МЛ10 на 240 с эксперимента.



Сплавы МЛ-ОПБ и EWZ43 не имели признаков возгорания в течение всего времени проведения эксперимента вплоть до полного расплавления [298]. В сплаве МЛ10 через 240 с появился очаг горения. Образцы же сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43 несколько изменили свою форму из-за оплавления, но тем не менее очагов возгорания не наблюдается. По прошествии 6 минут образцы все еще сохраняли свою форму, хотя очевидно были жидкими (рис. 137, а). Было осуществлено касание конусного образца горелкой, после чего он моментально потерял форму и растекся по поверхности (рис. 137, б). Это свидетельствует о том, что образец был полностью жидким и его форма сохранялась лишь из-за наличия достаточно прочной оксидной пленки.

Что же касается сплава МЛ10, то для него среднее время возгорания оказалось равным  $240 \pm 63$  с. Очаги возгорания на конусном образце из сплавов МЛ10 можно видеть на рис. 137, в и г.

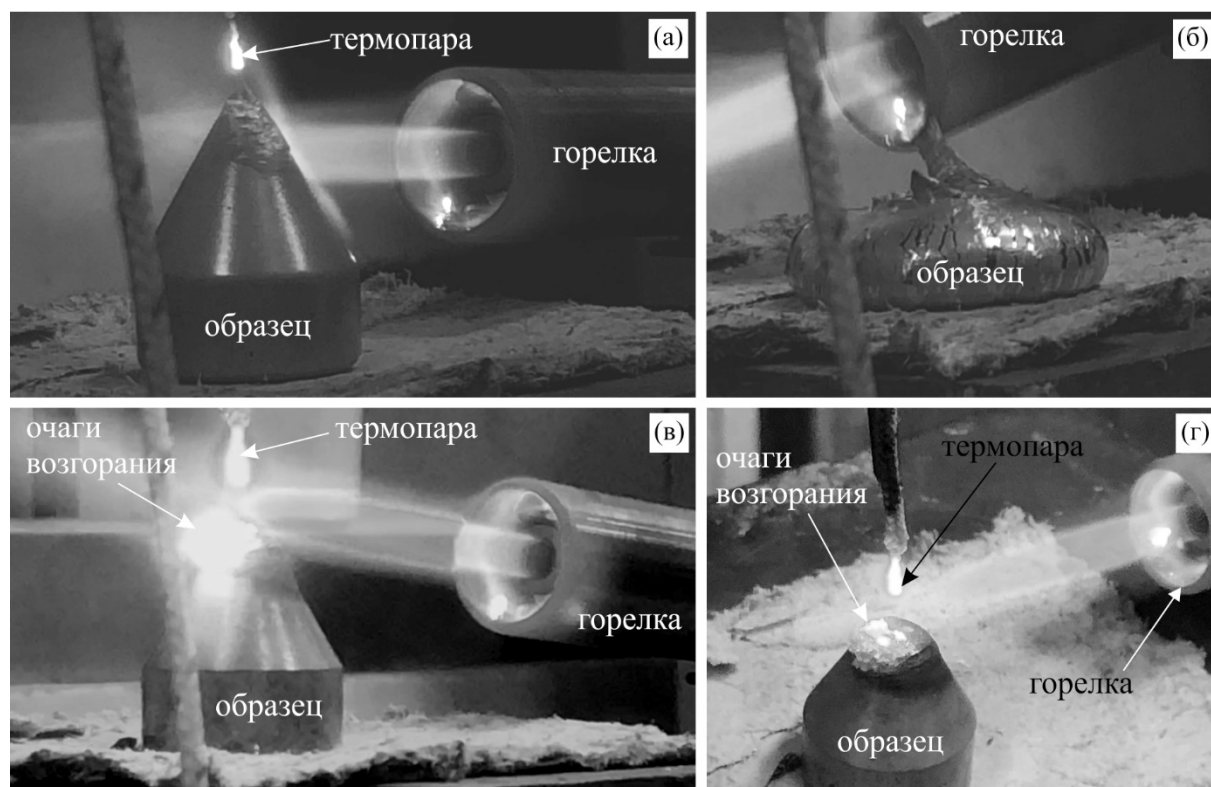


Рис. 137 - Фотографии конусных образцов во время испытаний на возгорание в факеле газовой горелки из сплавов МЛ-ОПБ (а, б) и МЛ10 (в, г).

Таким образом, можно сказать, что стойкость к возгоранию сплава МЛ-ОПБ и EWZ43 очень высокая и в значительной степени превышает таковую для сплава МЛ10.

### 5.3.6 Изучение стойкости сплавов к возгоранию в условиях, приближенных к реальным

На рисунке 138 представлена модель тестовой отливки, форма для ее получения, изготовленная методом 3D печати и готовые тестовые отливки, изготовленные из сплавов EWZ43, МЛ10 и МЛ-ОПБ.



Рис. 138 – Модель тестовой отливки «Кронштейн» с литниково-питающей системой от системы управления самолета ИЛ-76 (а), форма для заливки тестовых отливок (б) и тестовые отливки из сплавов (снизу-вверх) EWZ43, МЛ10 и МЛ-ОПБ.

Отливки помещали в установку для определения стойкости сплава в форме отливки к возгоранию. Причем расположение отливок относительно горелки и стенок установки было одинаковым для каждой отливки, с целью создания идентичных условий воздействия пламени горелки. Расход газа в горелке и температура пламени были одинаковы на протяжении всего исследования. Температура пламени горелки в области нахождения отливок



постоянно контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары и составляла  $1100 \pm 10$  °С (рис.139).



Рис. 139 – Контроль температуры пламени газовой горелки в месте расположения тестовой отливки.

Отливки помещались в пламя горелки и проводилось измерение температуры. Испытания прекращались либо после полного расплавления отливки, либо в момент ее возгорания (рис.140).



Рис. 140 – Отливки во время проведения исследований.

Отливки из сплавов EWZ43 и МЛ-ОПБ полностью расплавились без появления очагов возгорания примерно через 2 мин после начала испытаний (рис.141). После отключения горелки они затвердели без возгорания. Отливка из сплава МЛ10 возгорелась в момент начала оплавления тонких элементов отливки после 1 мин 15 сек выдержки в пламени горелки и в дальнейшем полностью сгорела, причем отключение газовой горелки не остановило горение (рис. 142).



Рис. 141 – Отливки из сплавов EWZ43 и МЛ-ОПБ после двух минут нахождения в пламени горелки. Отливки полностью расплавились без возгорания.



Рис. 142 – Возгорание отливки из сплава МЛ10 в пламени горелки (а), после отключения горелки (б).

По результатам работ МИСИС был получен патент на новый сплав RU 2687359, Опубликовано: 13.05.2019 Бюл. № 14.

#### **5.4 Основы разработки высокопрочного магниевого сплава с использованием тяжелых РЗМ**

В настоящее время прочностные характеристики промышленных литейных сплавов (ГОСТ 2856-79) не удовлетворяют требованиям конструкторов перспективных авиационных конструкций. Известно, что добавки РЗМ в сплавы на основе Mg могут значительно улучшить их механические свойства при комнатной и при повышенных температурах эксплуатации за счет упрочнения вследствие искусственного старения пересыщенного твердого раствора легирующих элементов в магнии [299]. Многие исследователи говорят [300-302], что для получения максимальных прочностных характеристик магниевых сплавов, при легировании РЗМ необходимо использовать комбинированное легирование РЗМ цериевой и иттриевой группы. Основным направлением повышения прочности и жаропрочности магниевых сплавов является использование для их легирования наряду с привычными неодимом и церием тяжелых РЗМ (Gd, Sm и др.), а также Y и Sc. Также установлено [303, 304], что добавка церия или неодима ускоряет распад пересыщенного твердого раствора в сплавах Mg-Y и повышает эффект упрочнения при старении. Ускорение распада пересыщенного твердого раствора Mg-Y-Sc и повышение эффекта упрочнения при старении объясняется растворением церия в продуктах распада пересыщенного твердого раствора Mg-Y. Показано, что по сравнению с двойными сплавами с тем же содержанием РЗМ и иттрия распад пересыщенного магниевого твердого раствора сопровождается более высоким эффектом упрочнения и большим его обеднением, чем в двойных сплавах. Это связано с возможностью растворения одного из редкоземельных металлов в продуктах распада другого редкоземельного металла при распаде пересыщенного твердого раствора в соответствующих двойных магниевых сплавах. При этом многие исследователи считают неодим, иттрий, гадолиний довольно перспективными материалами для получения высокопрочных

магниевого сплава. Неодим один из самых распространенных РЗМ, которые используются для легирования магниевого сплава. Он содержится в значительном количестве в промышленно используемых магневых сплавах с РЗМ, упрочняемых старением. Его растворимость весьма заметно падает от примерно 2,1 мас. % при эвтектической температуре до очень малых величин при комнатной [176, 305]. Иттрий имеет достаточно большую растворимость в магнии (~ 10 мас. %), и также часто применяется в качестве легирующего компонента при создании сплавов, в т.ч. работающих при повышенной температуре [23, 145, 220]. Однако, как было показано выше, использование композиции на основе неодима и иттрия не дает возможности получения сплава с высокими механическими свойствами ( $\sigma_b$  не менее 300 МПа). Это связано с недостаточным количеством РЗМ и соответственно недостаточным количеством упрочняющих микрочастиц, образующихся в процессе старения сплава при использовании только РЗМ цезиевой группы и иттрия. Однако, например, тяжёлый редкоземельный элемент Gd обладает высокой растворимостью в твердом Mg (~24 мас.%) при температуре, близкой к эвтектической, но она резко падает (3,8 мас.%) при снижении температуры до 200 °С, что должно вызывать значительное упрочнение при старении [23,145]. Использование этого элемента совместно с неодимом и иттрием для упрочнения сплавов на основе магния и повышения предельной температуры их эксплуатации весьма перспективно.

В настоящее время известно довольно много экспериментальных сплавов на основе системы Mg-Gd-Y-Zn-Zr [306-308]. Однако, все они имеют высокое содержание Gd (более 8 мас. %). Это связано с широкой областью растворимости гадолиния в твердом магнии. Тем не менее, за счет совместного использования в составе сплава других РЗМ, например, неодима, можно снизить растворимость Gd и Y в магнии и тем самым уменьшить их количество в сплаве, необходимое для того, чтобы достигнуть выраженного эффекта упрочнения.



В настоящем исследовании рассматривается формирование литой и термообработанной микроструктуры и фазового состава нового [309] литейного магниевых сплава на основе системы Mg-Gd-Nd-Y-Zn-Zr, который, за счет совместного использования легких (Nd, Y) и тяжелого РЗМ (Gd), демонстрирует хорошие прочностные свойства при относительно небольшой концентрации Gd и Y. Также рассмотрено влияние РЗМ на коррозионную стойкость сплава и его склонность к возгоранию на воздухе.

#### **5.4.1 Приготовление образцов и методики исследований**

Для приготовления сплава Mg - 4,8 мас. % Gd - 2,1 мас. % Nd - 1,6 мас. % Y - 0,4 мас. % Zn - 0,6 мас. % Zr (GEWZ522K) использовали магний Мг90, цинк Ц0, а также лигатуры Mg - 15 мас.% Zr («СОМЗ», Россия), Mg - 20 мас.% Y и Mg - 20 мас.% Nd («Метагран», Россия) и лигатуру Mg - 36 мас.% Gd собственного производства.

Сплав готовили в печи сопротивления по методу бесфлюсовой плавки. Плавку проводили в печи РТ 90/13 (ЛАС, Чехия) в стальном тигле, в защитной атмосфере смеси аргона с 2 об.% шестифтористой серы (SF<sub>6</sub>). В очищенный стальной тигель сначала загружался магний, а затем, по мере его расплавления добавлялись цинк, лигатуры Mg-Zr, Mg-Nd, Mg-Gd и Mg-Y. После достижения расплавом температуры 780 °С он тщательно перемешивался с помощью стального инструмента. Масса, выплавленного сплава, составляла 2 кг. Разливка расплава в литейные формы проводилась после 15 минутной выдержки в печи при температуре 760 °С. Сплав разливался в металлические и графитовые формы при температуре металла 740 °С. Температура форм составляла 25 ± 2 °С. Для изучения микроструктуры сплавов, коррозионных испытаний, испытаний на возгорание отливали цилиндрические слитки диаметром 35 и высотой 150 мм в стальную изложницу. Для определения механических свойств слитки были отлиты в графитовую изложницу. После термообработки, заключающейся в высокотемпературном отжиге на твердый

раствор с последующей закалкой и искусственным старением (режим Т6), из них были вырезаны цилиндрические пропорциональные образцы диаметром 5 мм (тип III, номер 7 по ГОСТ 1497-84). Размеры графитовой изложницы и схема вырезки образцов описаны в [286].

Микроструктура сплава исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega SBH3 и оптического микроскопа (ОМ) Carl Zeiss Axio Observer.D1m. Для выявления структуры сплава использовали травитель, состоящий из: 11 г пикриновой кислоты, 11 мл уксусной кислоты, 100 мл этилового спирта.

Для определения химического состава полученных сплавов использовали микрорентгеноспектральный анализ (EDS) на площади 1x1 мм. Микроструктура сплавов и содержание элементов в фазах исследовались с помощью СЭМ Tescan Vega SBH3 с приставкой энергодисперсионного микроанализа Oxford.

Твёрдость по Бринеллю определяли на универсальном твердомере NEMESIS 9001 фирмы INNOVATEST. Использовались следующие параметры испытания: шарик диаметром 2,5 мм, нагрузка 62,5 кгс ( $\approx 613$  Н), время выдержки под нагрузкой 10 секунд.

Механические свойства при растяжении определяли с помощью универсальной испытательной машины Instron 5569.

Электропроводность определяли с помощью вихревого структуроскопа ВЭ-27НЦ/4-5 (НПП «Сигма», Россия) с пределами измерения 5–37 МСм/м.

Поли- и изотермические разрезы диаграмм состояния, фазовый состав сплавов и кристаллизацию сплавов по модели Шейла-Гулливера рассчитывали с использованием программы Thermo-Calc 2016a [36]. Использовали термодинамическую базу TCMG4 (Magnesium alloys database version 4) [231].

Для определения температуры возгорания вырезались образцы размерами 25х25х60 мм. Поверхность образцов зачищалась на наждачной бумаге Р320. При проведении испытаний образец из сплава помещали в герметичный стальной тигель. В пространстве обеспечивался постоянный ток воздуха. Через подводящую трубку подавался воздух с объемным расходом равным 1 л/мин. Объемный расход воздуха, нагнетаемого компрессором, контролировался с помощью ротаметра. В печи сопротивления нагревали тигель с образцом до заданной температуры (600, 625 и 650°C) с дальнейшей выдержкой в течение двух часов при этой температуре. Запись температуры велась с помощью 12-канального термоизмерителя ВТМ-4208SD фирмы «Lutron» (Израиль) [308].

#### **5.4.2 Определение пределов легирования экспериментального сплава**

В отличие от сплава EWZ43 было принято решение делать данный высокопрочный сплав однофазным после термической обработки. Связано это с использованием в его составе гадолиния, который несколько более негативно, чем неодим и иттрий, влияет на коррозионную стойкость магниевого сплава. Если сравнить электрохимические потенциалы этих элементов [310], то видно (рис. 143), что электрохимический потенциал гадолиния гораздо больше отличается от потенциала магния, чем у иттрия и неодима, следовательно, добавление его в сплав приведет к интенсификации электрохимической коррозии. В этих условиях наличие в структуре сплава значительных выделений фаз, содержащих гадолиний, нежелательно.



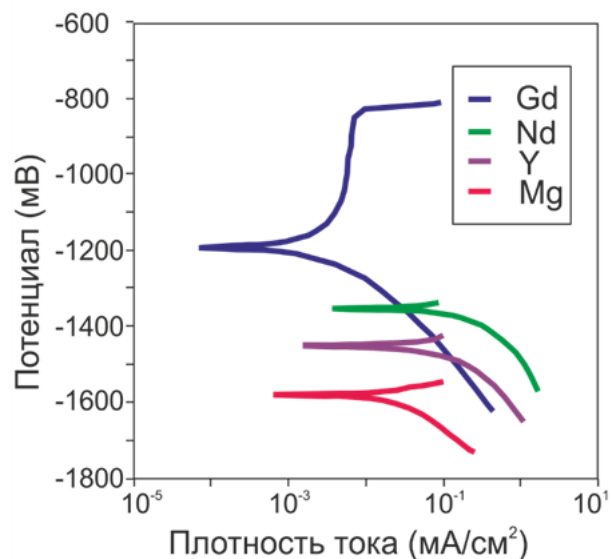


Рис. 143 - Потенциодинамические поляризационные кривые для чистых элементов в 0,5 мас. % растворе NaCl [310].

На рисунке 144 представлены двойные диаграммы состояния Mg-Nd и Mg-Gd [220]. Видно, что добавка гадолиния несколько снижает эвтектическую температуру сплава по сравнению с неодимом, но растворимость его в магнии гораздо выше. Однако, непонятно, как изменится растворимость этих элементов при их совместном введении. При этом надо учитывать большой удельный вес РЗМ, особенно гадолиния и негативное влияние их добавок на плотность готового сплава. Поэтому необходимо поддерживать минимально достаточное количество РЗМ для получения требуемого уровня механических свойств.

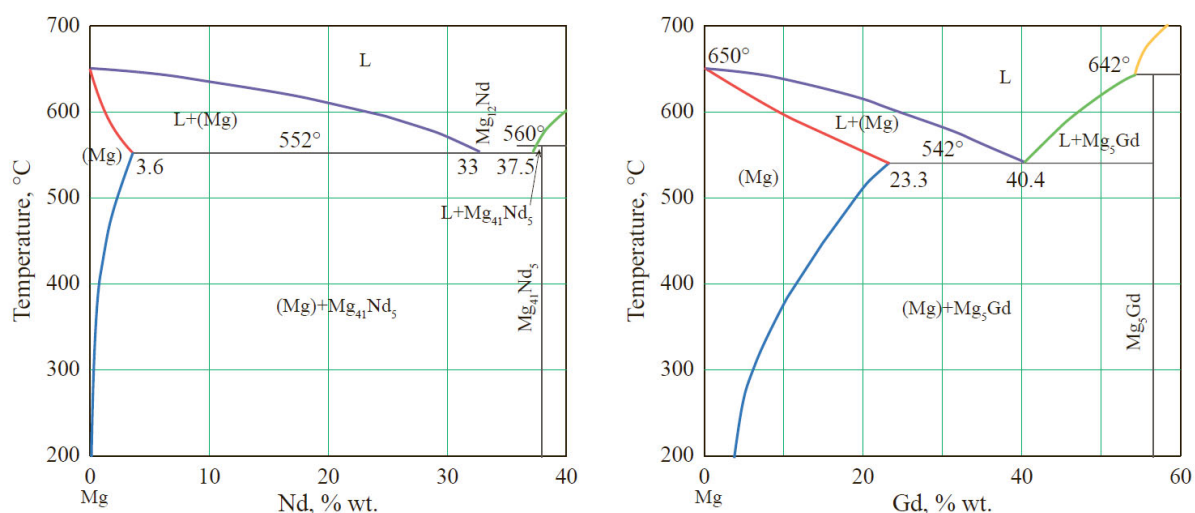


Рис. 144 – Диаграммы состояния Mg-Nd и Mg-Gd [220].

Для определения пределов легирования была рассчитана многокомпонентная диаграмма состояния Mg-Nd-Y-Gd. Из литературы известно, что максимального уровня упрочнения сплавы, системы Mg-Nd-Zr, Mg-Nd-Y-Zr достигают при содержании неодима в районе 1,9-2,8 мас.%, что обеспечивает однофазную структуру сплава после термообработки и высокий уровень механических свойств. Поэтому расчет велся исходя из содержания неодима на уровне 2 мас.% (рисунок 145).

Предел растворимости гадолиния при температуре 200-250 °C (обычная температура старения для магниевых сплавов с РЗМ) находится в районе 4-5 мас.% гадолиния. Вероятно, для обеспечения появления в структуре сплава упрочняющих микрочастиц, образованных соединением гадолиния и магния необходимо, чтобы его содержание в сплаве находилось в этом районе.

Содержание иттрия обусловлено его способностью образовывать плотную оксидную плену на поверхности расплава и в твердом состоянии, которая защищает отливку от возгорания при повышенной температуре. Также иттрий отвечает за формирование жаропрочности в сплаве. Ранее говорилось, что иттрий обеспечивает надежную защиту от возгорания в присутствии РЗМ цериевой группы, при содержании его в сплаве от 3 мас.%. Очевидно, что для обеспечения защиты от возгорания нужно, чтобы иттрия

было не менее 3 мас.%. Однако также известно, что высокое содержание иттрия приводит к значительному уменьшению пластичности сплава при его эксплуатации при повышенной температуре. Скорее всего, это связано с постепенным выделением по границам зерен сплава хрупкой интерметаллической фазы, содержащей иттрий. Поэтому, для предотвращения потери пластичности материалом отливок в процессе эксплуатации необходимо, чтобы содержание иттрия в отливке не позволяло образовываться нежелательным фазам.

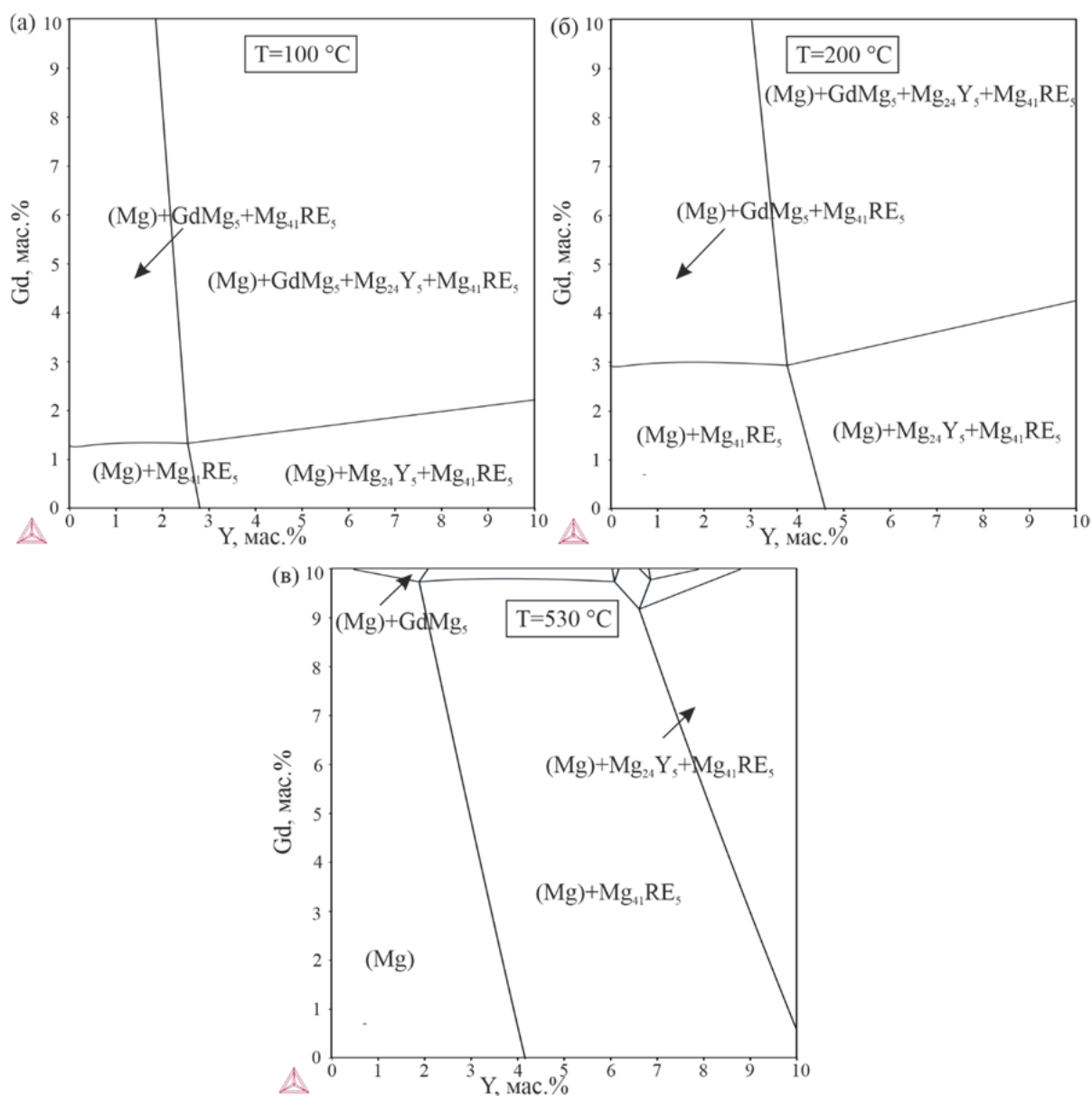


Рис. 145 – Изотермические сечения диаграммы состояния Mg-2 мас. % Nd-Y-Gd при 100 °C (а), 200 °C (б) и 530 °C (в).

Как видно из рисунка 145 а, содержание иттрия при 2 мас. % Nd и 5 мас. % Gd не должно превышать 2 мас. %. В противном случае есть опасность попадания точки сплава в область, где в равновесии с другими фазами находится фаза  $Mg_{24}Y_5$ , наличие которой может плохо сказаться на пластичности сплава. Таким образом, в этом сплаве при таком содержании неодима и гадолиния нельзя достичь содержания иттрия в 3 мас. % и более. Однако, поскольку гадолиний сам образует достаточно плотную оксидную пленку на поверхности расплава, недостаток иттрия может быть компенсирован присутствием значительного количества гадолиния, который, наряду с иттрием и неодимом должен обеспечить приемлемый уровень защиты сплава от возгорания.

Кроме этих компонентов, для обеспечения хорошего уровня механических свойств в сплав должен быть добавлен цирконий. Кроме того, в сплав будет добавлен цинк, поскольку его положительное влияние на механические свойства сплавов с РЗМ известно. На рисунке 146 представлены политермические сечения многокомпонентных диаграмм состояния  $Mg+2 \text{ мас. \% Nd}+2 \text{ мас. \% Y}+5 \text{ мас. \% Gd}+0\div 1 \text{ мас. \% Zr}$  и  $Mg+2 \text{ мас. \% Nd}+2 \text{ мас. \% Y}+5 \text{ мас. \% Gd}+0\div 1 \text{ мас. \% Zn}$ .

На рисунке 146, а видно, что минимальное количество циркония в сплаве, обеспечивающее модифицирование сплава за счет первичного выделения из расплава частиц, богатых цирконием находится на уровне 0,4 мас. % Zr. Максимальное количество циркония определяется технологическими ограничениями плавки магниевых сплавов. Обычно температура расплава не поднимается выше 800 °С. При этом, количество циркония, находящееся в растворе, не превышает 0,7 мас. %, поэтому добавки большего количества циркония не приводит к улучшению сплава.

На рис. 146, б показано влияние цинка на кристаллизацию и фазовый состав сплава. Видно, что при добавлении более 0,15 мас. % Zn температура солидус сплава несколько снижается от примерно 560 °С до 542 °С и в

дальнейшем остается неизменной по крайней мере до 1 мас.% Zn. Нижний предел содержания цинка находится на уровне 0,15 мас. %. При этом в структуре сплава появляется т.н. LPSO фаза. Ее количество очень незначительно и вряд ли она может оказать какое-либо влияние на сплав, однако, присутствие LPSO не является необходимым, поскольку, как было указано ранее, наличие значительного количества LPSO негативно влияет на коррозионное поведение сплава. Кроме того, в большинстве промышленных сплавов его количество ограничивается величиной 0,5-0,6 мас.% из-за опасности появления неравновесных фаз и повышения склонности к образованию горячих трещин в отливках. Поэтому верхний предел ограничивался 0,6 % Zn.

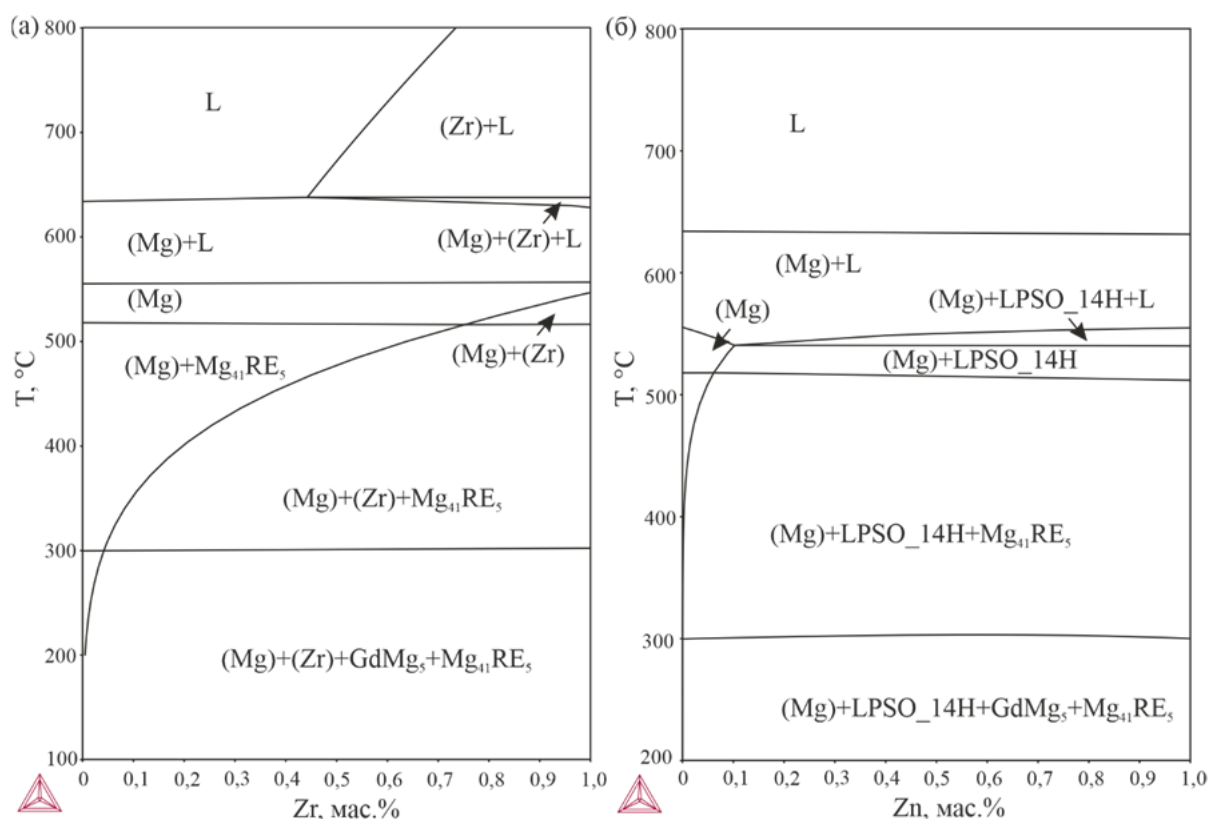


Рис. 146 - Политермические сечения многокомпонентных диаграмм состояния Mg+2 мас.% Nd+2 мас.% Y+5 мас.% Gd+0÷1 мас. % Zr (а) и Mg+2 мас.% Nd+2 мас.% Y+5 мас.% Gd+0÷1 мас. % Zn (б).

Таким образом, моделирование фазовых диаграмм состояния дает примерный состав экспериментального сплава содержащего кроме магния 2 мас. % Nd, 2 мас. % Y, 5 мас. % Gd, не более 0,5 мас. % Zn и менее 1 мас. % Zr. Для простоты этот сплав будет обозначаться GEWZ522K (где G – Gd, E – Nd, W – Y, Z – Zn, K – Zr, а цифры показывают примерное содержание в сплаве основных компонентов, чье количество превосходит 1 мас. %).

На рисунке 147 представлены политермические разрезы диаграммы состояния в области состава сплава GEWZ522K.

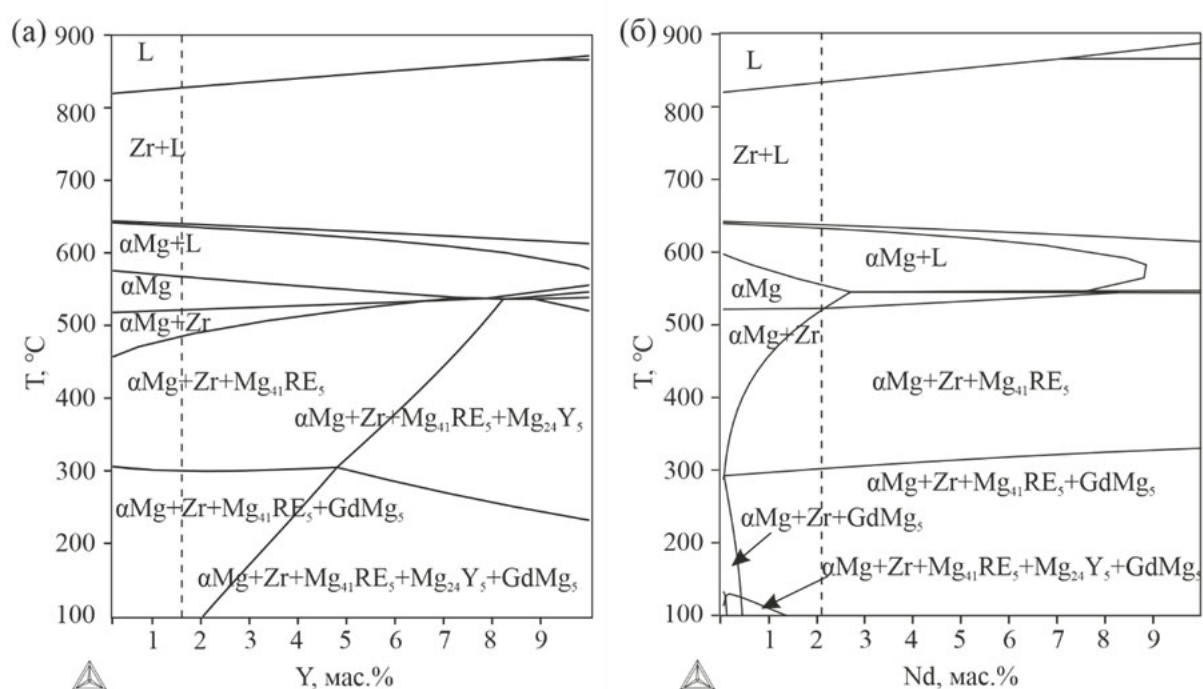


Рис. 147 – Политермические сечения диаграммы состояния Mg - 5 мас. % Gd - 2 мас. % Nd - 0,6 мас. % Zr - Y (а) и Mg - 5 мас. % Gd - 2 мас. % Y - 0,6 мас. % Zr - Nd (б). Пунктирной линией показано содержание легирующего компонента сплава GEWZ522K.

Можно видеть, что равновесная кристаллизация сплава начинается с выпадения из жидкости, при  $\sim 820$  °C, первичных кристаллов фазы на основе циркония. Расчет в Thermo-Calc показал, что это практически чистый

цирконий. Затем, по достижению сплавом температуры  $\sim 640^\circ\text{C}$  начинается перитектическая реакция, в результате которой весь цирконий переходит в твердый раствор на основе магния ( $\alpha\text{Mg}$ ). По достижению температуры  $\sim 520^\circ\text{C}$  цирконий опять выделяется из пересыщенного  $\alpha\text{Mg}$  и образует собственную фазу. Таким образом, равновесный эффективный интервал кристаллизации сплава (без учета области первичной кристаллизации циркония) составляет около  $120^\circ\text{C}$ . Также при дальнейшем понижении температуры из  $\alpha\text{Mg}$  выпадает переменная по составу фаза  $\text{Mg}_{41}\text{PZM}_5$ , где PZM, в основном, представляет собой смесь Nd и Y, примесь Gd в этой фазе невелика. Кроме того, по достижении  $\sim 300^\circ\text{C}$  начинает образовываться фаза богатая гадолинием  $\text{MgGd}_5$ . Можно видеть, что увеличение содержания Y более 2 мас. % и снижение содержания Nd менее 1,5 мас. %, изменяет путь кристаллизации сплава, и он попадает в область образования двойного соединения  $\text{Mg}_{24}\text{Y}_5$ . Таким образом, можно предположить, что сплав GEWZ522K не может длительно работать при температуре  $300^\circ\text{C}$  и более, поскольку при этой температуре упрочняющие частицы на основе гадолиния растворяются в твердом растворе  $\alpha\text{Mg}$ . Очевидно, что реальная предельная рабочая температура этого сплава не превышает  $300^\circ\text{C}$ .

На рисунке 148 показаны изотермические сечения многокомпонентной диаграммы состояния  $\text{Mg} - 2 \text{ мас. \% Nd} - 0,5 \text{ мас. \% Zn} - \text{Y-Gd}$  при комнатной температуре ( $20^\circ\text{C}$ ) и температуре  $530^\circ\text{C}$ , которая ниже температуры солидуса сплава примерно на  $20^\circ\text{C}$  (рисунок 147).

В данном расчете учитывался цинк 0,5% и, для упрощения восприятия результатов, не учитывался цирконий. Видно, что при  $530^\circ\text{C}$  равновесная структура сплава практически однофазная, с незначительным количеством фазы LPSO. При изучении литой микроструктуры сплава, характерной для LPSO полосчатой структуры выявлено не было. Скорее всего она либо совсем отсутствует, либо присутствует в незначительном количестве.

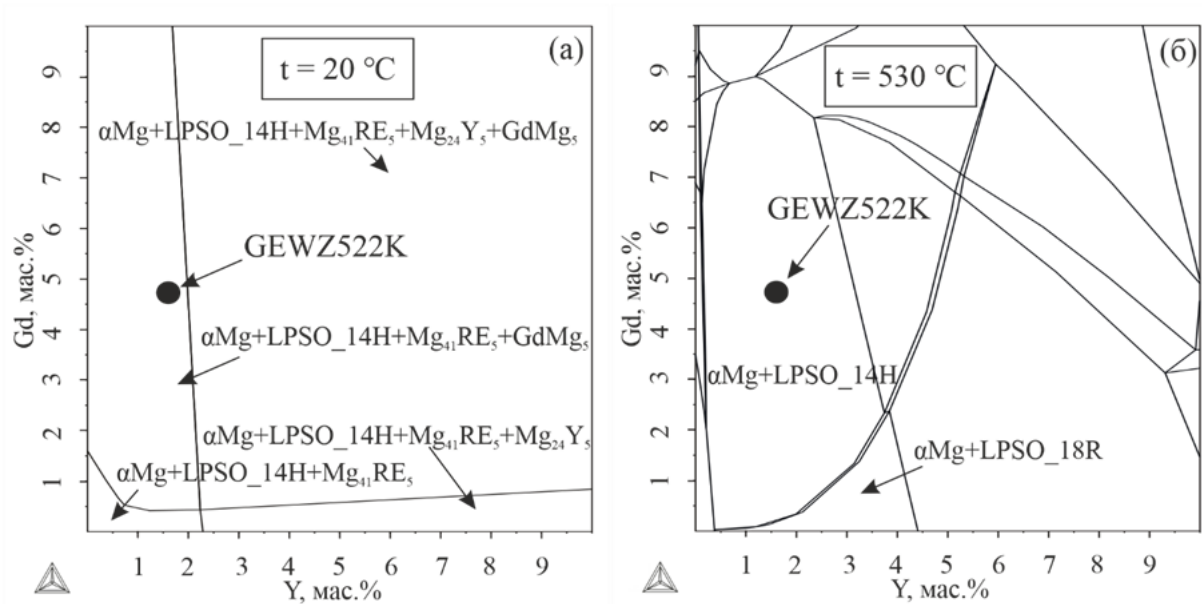


Рис.148 – Изотермические сечения диаграммы состояния Mg –2 мас. % Nd - 0,5 мас. % Zn - Y-Gd при 20 °C (а) и 530 °C (б).

### 5.4.3 Микроструктура сплава

На рисунке 149 представлена микроструктура сплава в литом состоянии. Видно, что микроструктура сплава состоит преимущественно из дендритов твердого раствора на основе магния, по границам которого расположились выделения второй фазы, образовавшейся по эвтектической реакции. Кроме того, в твердом растворе встречаются точечные выделения, идентифицируемые на микроструктуре в ОМ после травления и также сильно отличающиеся от окружающего фона в СЭМ по контрасту. Для расшифровки фазового состава сплава была рассмотрена его кристаллизация с помощью рассчитанных в программе Thermo-Calc сечений многокомпонентной диаграммы состояния в области существования данного сплава. При этом в расчете не учитывали цинк, поскольку он находится в сплаве в незначительном количестве и существенного влияния на ход кристаллизации не оказывает.



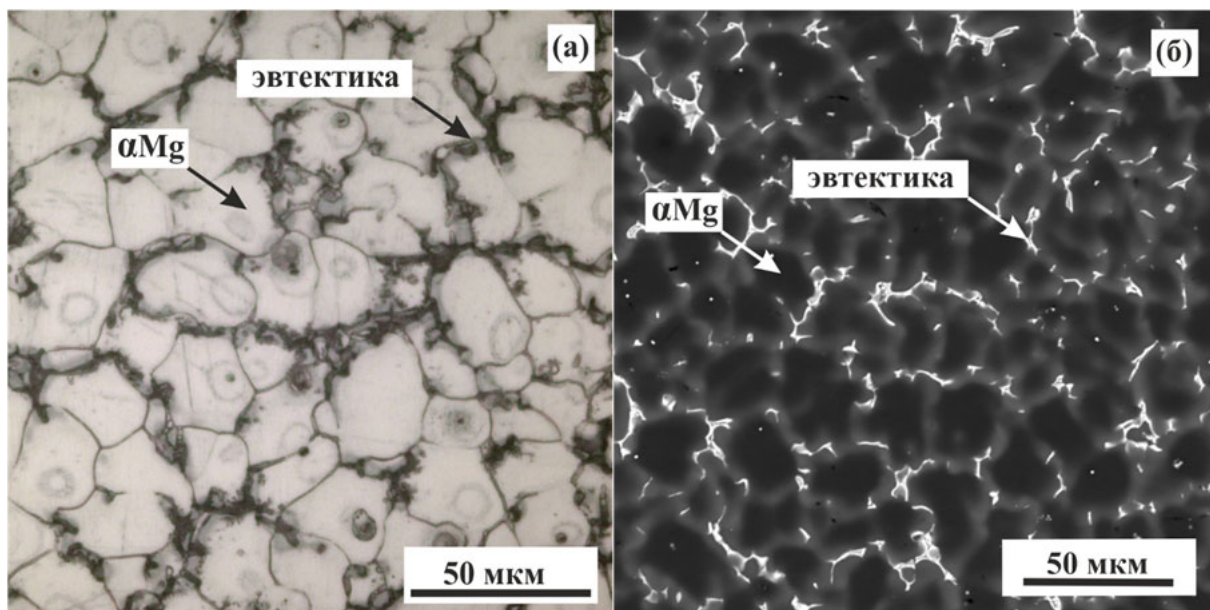


Рис.149 – Микроструктура сплава GEWZ522K в литом состоянии: а – ОМ, травлено, б – СЭМ.

Однако, перед проведением термической обработки необходимо убедиться, что сплав при неравновесной кристаллизации не образует легкоплавких структурных составляющих или фаз. Для этого был проведен расчет кристаллизации сплава Mg - 5,5 мас. % Gd - 2,0 мас. % Nd - 2,0 мас. % Y - 0,4 мас. % Zn - 0,6 мас. % Zr. Немного большее количество легирующих элементов, взятое для расчета, обеспечит гарантированное нахождение возможного неравновесного солидуса. Как видно из расчета по модели Шейла-Гулливера (рисунок 150), неравновесный солидус находится при температуре 520 °С. Однако, количество неравновесных фаз, выделяющееся при этой температуре ничтожно. Тем не менее, во избежание оплавления неравновесной эвтектики желательно выходить на температуру термообработки 530 °С постепенно, чтобы неравновесная эвтектика успела раствориться в  $\alpha$ Mg.

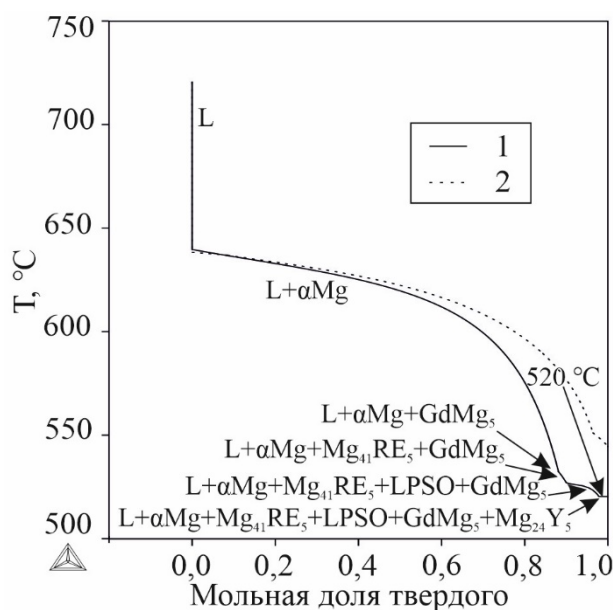


Рис. 150 – Результаты расчета зависимости количества твердой фазы от температуры при неравновесной кристаллизации по модели Шейла-Гулливера для сплава Mg - 5,5 мас. % Gd - 2,0 мас. % Nd - 2,0 мас. % Y - 0,4 мас. % Zn - 0,6 мас. % Zr (1) кривая для равновесных условий кристаллизации (2).

При комнатной температуре в сплаве в равновесии с твердым раствором  $\alpha$ -Mg находятся фазы  $Mg_{41}P3M_5$  и  $GdMg_5$ . Возможно присутствие незначительного количества LPSO. Таким образом, сплав имеет перспективу к упрочнению в ходе термической обработки, поскольку может быть термообработан на твердый раствор при температуре немного ниже температуры солидуса, например, при 530°C, после чего подвергнут закалке твердого раствора с последующим старением, в результате которого будут выделены упрочняющие частицы с P3M. Склонность сплавов с Gd к искусственному старению известна [220, 306]. С помощью полученного политермического сечения диаграммы состояния (рисунок 147) можно определить температуру старения сплава в диапазоне 200-250 °C. При этой температуре сплав находится в области, где из пересыщенного раствора  $\alpha$ Mg должны образовываться упрочняющие частицы, содержащие P3M. Также при

выборе температуры старения принималась во внимание предполагаемая предельная рабочая температура литой детали.

#### 5.4.4 Термообработка сплава

Образец сплава был подвергнут высокотемпературному отжигу на твердый раствор при 530 °С в течение 8 часов, после чего закален в горячую воду и состарен при температуре 200 и 250 °С. Время высокотемпературного отжига на твердый раствор подбирали, ориентируясь на микроструктуру образцов. Достаточным считалось время, за которое растворятся все эвтектические интерметаллические фазы по границам дендритов  $\alpha\text{Mg}$ . Полученная структура сплава представлена на рисунке 151. Видно, что все интерметаллические фазы, присутствовавшие в литой структуре по границам дендритов  $\alpha\text{Mg}$  полностью растворились. Внутри зерен  $\alpha\text{Mg}$  можно наблюдать точечные включения циркониевой фазы. Таким образом, можно считать, что структура сплава после термической обработки однофазная. Однако, при большем увеличении можно заметить наличие выделений микрочастиц упрочняющей фазы, образующихся в результате распада пересыщенного твердого раствора  $\alpha\text{Mg}$  в процессе старения (рис. 151 б). Наиболее крупные и контрастные частицы выделяются вокруг включений циркония.

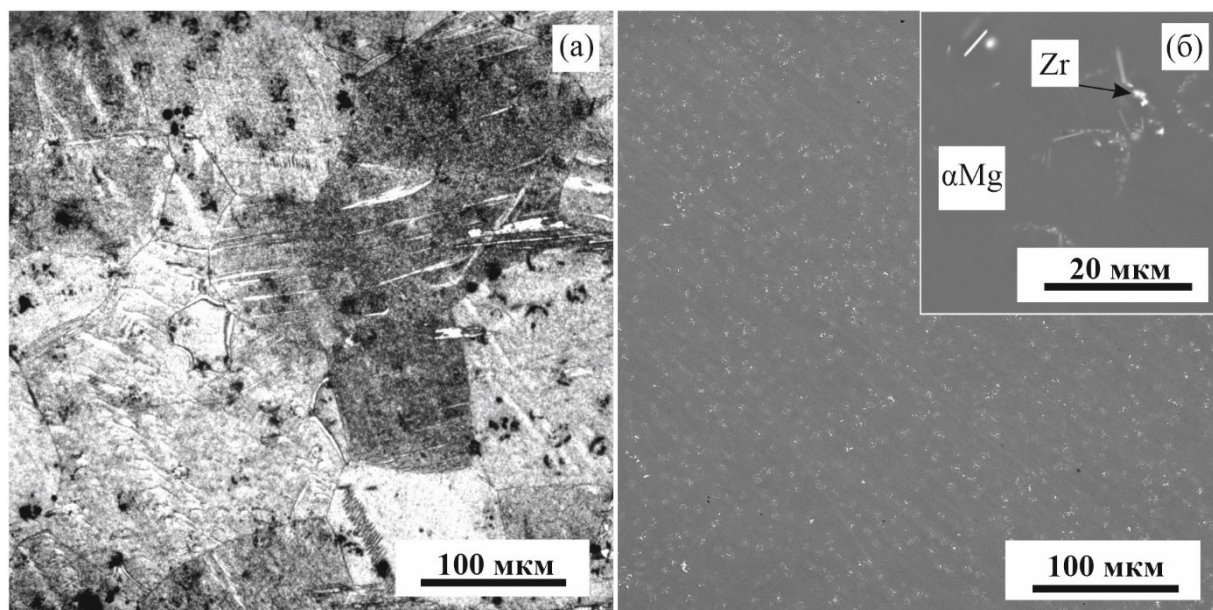


Рис. 151 – Микроструктура сплава после термической обработки (закалка после отжига на твердый раствор при 530 °С в течение 8 часов с последующим старением при 250 °С в течение 9 часов): а – ОМ, травлено, б – СЭМ.

Режим старения для сплава GEWZ522K подбирался исходя из необходимости получения высоких механических свойств после старения. Известно, что в процессе старения в сплавах с Gd и Y при распаде пересыщенного твердого раствора  $\alpha\text{Mg}$  последовательно образуются следующие упрочняющие выделения:  $\alpha\text{Mg}$  пересыщенный твердый раствор  $\rightarrow$  метастабильные  $\beta''$  (D019)  $\rightarrow$  метастабильные  $\beta'$  (cbco - base-centered orthorhombic lattice - базоцентрированная орторомбическая решетка)  $\rightarrow$  метастабильные  $\beta_1$  (fcc - ГЦК)  $\rightarrow$  стабильные  $\beta$  (fcc) [288, 311]. Причем, наибольшее упрочнение обеспечивают частицы, кристаллическая решетка которых когерентна или частично когерентна решетке магниевого твердого раствора  $\alpha\text{Mg}$ . Форму и размер упрочняющих частиц можно оценить по рисунку 152 [312]. Видно, что упрочняющие частицы располагаются в структуре упорядоченно, образуя сотовую структуру рисунок 152, а. Такое распределение считается более эффективным, чем хаотичное распределение частиц в сплавах системы Mg-Al-Zn-Mn.

Наибольшее упрочнение достигается, когда таких частиц выделяется максимальное количество. Поскольку они метастабильны, то по мере выдержки при повышенной температуре в процессе старения они постепенно переходят в стабильную форму и эффект упрочнения снижается. Наблюдается т.н. эффект перестаривания. Поэтому, для определения необходимого времени старения сплава его образцы после закалки выдерживали при температуре старения, измеряя через равные промежутки времени их твердость. Твердость связана с прочностью магниевого сплава, чем она выше, тем прочнее сплав. Очевидно, что максимум твердости будет примерно соответствовать

максимальному упрочнению сплава, а время, за которое эта твердость достигается и будет оптимальным временем старения при этой температуре.

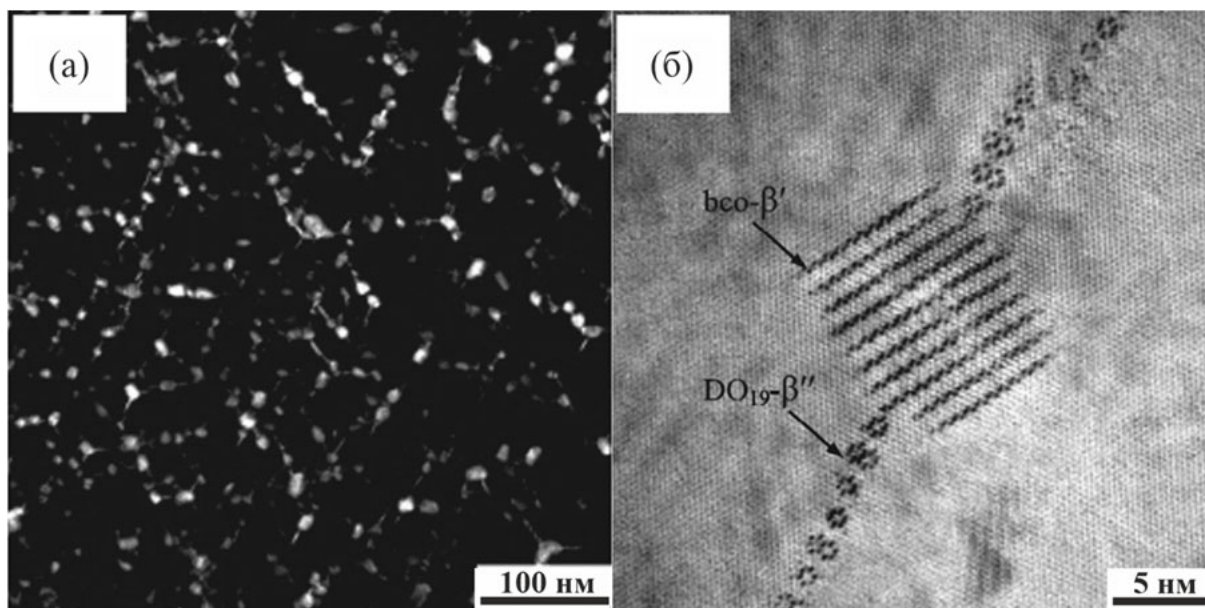


Рис. 152 – Распределение и форма упрочняющих частиц в сплаве Mg-4Y-2Nd-1Gd-0.4Zr состаренном при 200 °С в течение 136 ч (ПЭМ) [312].

На рисунке 153 представлена зависимость твердости закаленного экспериментального сплава от времени выдержки при старении при 200 и 250 °С. Измерения проводили каждые 3 часа. Видно, что при 250 °С максимальная твердость достигается после выдержки 8-10 ч, а после 12 ч она начинает снижаться. В случае старения при 200 °С максимальная твердость достигается при 15-18 ч выдержки. Можно считать эти значения времени выдержки при старении оптимальными для данного сплава. Электропроводность сплавов в процессе старения повышается, что указывает на постепенный распад твердого раствора.



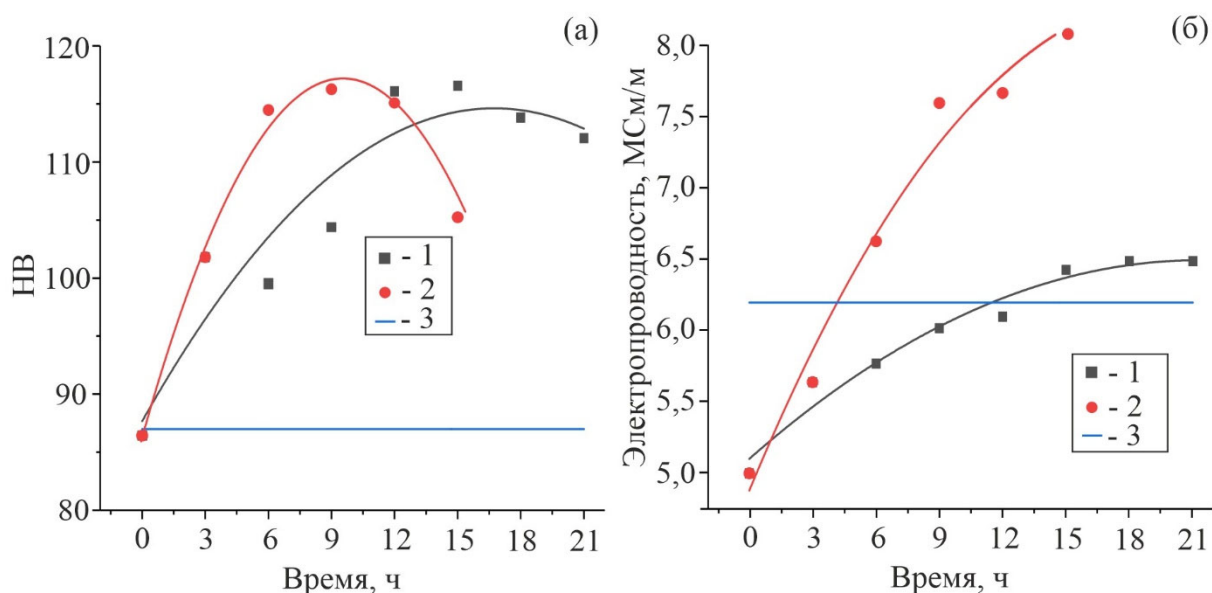


Рис. 153 – Изменение твердости (а) и электропроводности (б) сплава в процессе старения при 200 (1) и 250 °С (2) (для сравнения даны значения для литого состояния (3)).

#### 5.4.5 Механические свойства сплава

Были проведены испытания на растяжение сплава после термической обработки (определение механических свойств проводили на выточенных образцах Ø 5 мм (тип III, номер 7 по ГОСТ 1497-84)) (рисунок 154). Видно, что сплав демонстрирует хорошие механические свойства. Независимо от режима термообработки предел прочности на растяжение ( $\sigma_B$ ) сплава оказался выше 300 МПа, что является хорошим результатом для магниевых сплавов и превосходит показатели сплавов, предлагаемых ГОСТ 2856-79.

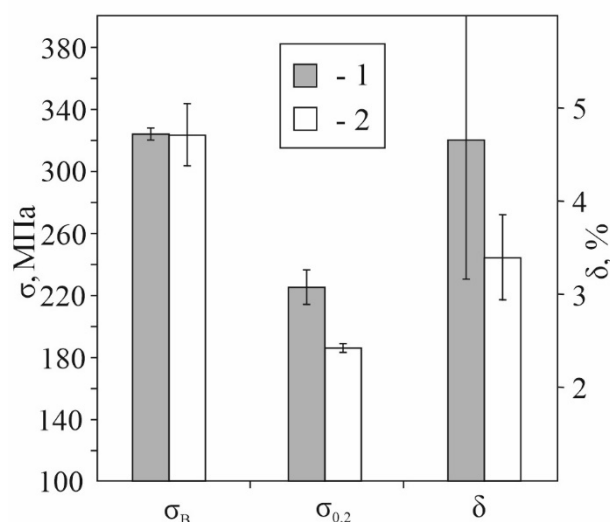


Рис. 154 – Механические свойства сплава после термической обработки: отжиг на твердый раствор 530 °С в течение 8 часов + закалка + старение: 250 °С 9 часов (1); отжиг на твердый раствор 530 °С в течение 8 часов + закалка + старение: 200 °С 16 часов (2).

Условный предел текучести сплава после термообработки также достаточно высок и составляет  $227 \pm 6,5$  МПа и  $185 \pm 21$  МПа для сплавов, подвергавшихся старению при 250 и 200 °С соответственно. Относительное удлинение ( $\delta$ ) для исследуемых образцов, подвергавшихся старению, при 250 и 200 °С равнялось  $4,7 \pm 1,6$  и  $3,3 \pm 0,4$  % соответственно. Таким образом, лучшие механические свойства были получены для сплава, состаренного при 250 °С. Очевидно, что старение при 200 °С не позволяет сплаву набрать высокие механические свойства за разумное время. Большой доверительный интервал, наблюдаемый для значений  $\delta$  исследованных сплавов, является следствием попадания в образцы оксидных плен, прежде всего Y и Gd. Защищая сплав от внешнего воздействия, эти пленки также могут замешиваться в расплав и оставаться в отливке, что надо учитывать при разработке технологии их производства, особенно при использовании бесфлюсовой плавки, когда рафинирующие флюсы для обработки расплава не применяются. При

испытании свойств сплава на литых образцах, изготовленных по ГОСТ 2856-79 можно ожидать, что свойства будут хуже, чем показано на рисунке 154. Особенно это касается предела прочности при растяжении и относительного удлинения сплава поскольку вероятность засорения сплава неметаллическими включениями будет выше. Однако, высокие механические свойства, полученные на выточенных образцах, позволяют говорить о том, что сплав будет иметь хорошие свойства ( $\sigma_B$  около 300 МПа).

#### **5.4.6 Исследование коррозионного поведения сплава**

Исследование коррозионного поведения сплава в растворе NaCl проводили с целью оценки коррозионной стойкости нового материала. Были испытаны 4 образца в одинаковых условиях. На рисунке 155, а представлено количество выделившегося в ходе испытаний водорода. Видно, что образцы ведут себя очень похоже. Рассчитанная скорость коррозии для сплава GEWZ522K равна  $7,5 \pm 0,4$  мм/г, что оказывается несколько больше, чем для промышленного сплава МЛ10 (порядка 2,5 мм/г), менее легированного РЗМ, испытанного в аналогичных условиях [313]. Причиной этому может быть большое количество упрочняющих частиц, выделяющихся в твердом растворе магния в процессе старения и являющихся катодами по отношению к нему. В результате возникает множество микроэлектродов, наличие которых приводит к интенсификации гальванической коррозии [295, 313]. На рисунке 155, б представлено поперечное сечение образца, после проведения коррозионных испытаний. Видно, что наибольшие очаги коррозионного разрушения сплава находятся в местах скопления выделений интерметаллических фаз и циркония (белые точки). Это указывает на то, что их наличие в структуре сплава является фактором, интенсифицирующим коррозию.



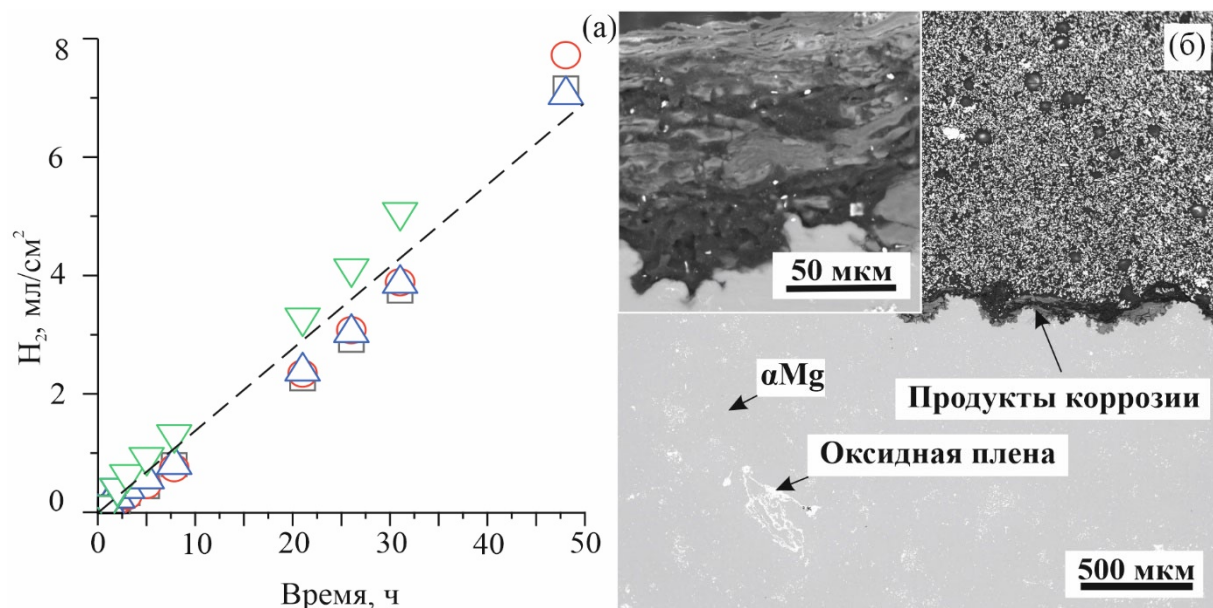


Рис. 155 – (а) - зависимость выделения водорода от времени испытания образцов сплава в водном растворе 3 мас.% NaCl при комнатной температуре в течение 48 часов. Пунктирной линией показана усредненная зависимость; (б) – поперечное сечение образца после коррозионных испытаний.

В промышленном сплаве МЛ10 содержится до 2,8 мас. % Nd, тогда как в исследуемом сплаве GEWZ522K сумма РЗМ составляет 8,5 мас. %. Увеличение суммарного содержания РЗМ в исследуемом сплаве в 3 раза привело к тройному увеличению скорости коррозии относительно сплава МЛ10. Это подтверждает вывод о практически линейной зависимости скорости гальванической коррозии термообработанного сплавов с РЗМ и Zr от суммарного содержания РЗМ и Zr [313]. Таким образом, увеличение скорости коррозии в богато легированных РЗМ сплавах является неизбежной платой за увеличение механических свойств сплава. Добавление элементов, образующих в коррозионной среде более плотный гидроксидный слой продуктов коррозии на поверхности сплава, возможно, приведет к снижению скорости коррозии, но это требует дополнительных исследований.

#### 5.4.7 Изучение склонности к возгоранию

Важное значение для литейного магниевого сплава имеет его склонность к возгоранию на воздухе. Ожидалось, что добавки иттрия и гадолиния повысят

температуру, при которой исследуемый сплав возгорается. Были проведены испытания образцов сплава на возгорание. Примененная в данном исследовании методика позволяет в какой-то степени имитировать реальные условия возгорания магниевых деталей, поскольку образцы сплава постоянно контактируют с обдувающим их поверхность воздухом. Установлено, что сплав стоек к возгоранию до полного расплавления, когда нарушается поверхностная оксидная пленка. В созданных условиях нагрева образцов при температуре 625 °С появляются отдельные очаги возгорания, при этом на температурной кривой наблюдались сильные отклонения, свидетельствующие о значительном тепловыделении (рис. 156).

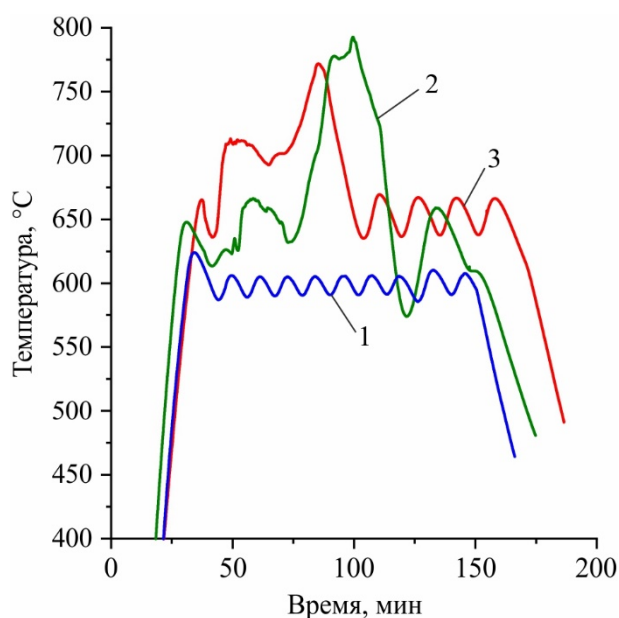


Рис. 156 – Испытание на возгорание для сплава GEWZ522K на воздухе при 600 °С (1), 625 °С (2), 650 °С (3).

Такое поведение является следствием нарушения геометрии образцов и разрушения защитной оксидной пленки на его поверхности. Иттрий, содержащийся в сплаве, образует достаточно плотную поверхностную оксидную пленку, защищающую сплав от окисления [314]. При плавлении образцов и изменении их геометрии, оксидная пленка, существующая на поверхности сплава, теряет сплошность и не успевает восстановиться в

условиях проводимого эксперимента, что ведет к появлению очагов возгорания. Таким образом, сплав достаточно стоек к возгоранию, вплоть до расплавления.

## **Заключение к 5 главе**

Предложены основные подходы к разработке новых литейных сплавов, содержащих РЗМ. Показано, что можно получить два типа структуры после термической обработки: практически однофазную структуру, состоящую из магниевого твердого раствора, упрочненного мельчайшими выделениями упрочняющих частиц, образовавшихся при распаде твердого раствора и структуру, где помимо твердого раствора присутствуют выделения второй фазы, образовавшейся по эвтектической реакции в процессе затвердевания отливки. Комбинируя легкие и тяжелые РЗМ, можно добиться разных результатов, например повышения механических свойств или стойкости сплава к возгоранию. Очевидно, что предельные механические свойства, которые можно достичь на отлитых в разовые песчаные формы магниевых сплавах, системы Mg-РЗМ-Zn-Zr после термообработки находятся в районе 300 МПа для предела прочности на растяжение. Значительно большего упрочнения без деформационной обработки или каких-то иных специальных способов воздействия достичь скорее всего не удастся. Также был исследован сплав на основе структуры магниевого твердого раствора с LPSO. Такие сплавы обычно используются как деформируемые, но он показал удовлетворительные свойства и как литейный. Однако, некоторые недостатки этого сплава по сравнению с другими, в частности низкая коррозионная стойкость не позволяет считать его наилучшим выбором.

Кроме того, в процессе работы установлено, что:

1. В экспериментальном сплаве системы Mg-Nd-Y-Zr-Zn (рабочее название EWZ43), основанном на предельном легировании твердого раствора на основе магния Nd и Y, достигнуты хорошие механические свойства. После

термообработки Т6 в отливке предельная прочность на разрыв  $\sigma_b$  должна находиться на уровне 270 МПа, при этом предел текучести будет находиться на уровне  $\sigma_{0,2}$  на уровне 220 МПа. Относительное удлинение на уровне 2,5-3%. Данный уровень свойств в отливках, вероятно, является предельным для сплавов этой системы легирования, для повышения прочности сплава необходимо использовать в качестве легирующих компонентов РЗМ, обладающих гораздо большей предельной растворимостью в магнии, чем неодим.

2. Содержание РЗМ в сплаве EWZ43 подобрано таким образом, чтобы обеспечить получение двухфазной структуры после термической обработки Т6. Наличие второй фазы по границам зерен в виде компактных выделений интерметаллидов после термообработки служит для дополнительного укрепления границ зерен и повышает жаропрочность сплава. Содержание РЗМ в сплаве было подобрано на основе моделирования диаграмм состояния и составило для Nd 3-4,5 мас.%, а для Y 3-4 мас.%.

3. Цинк не является необходимым легирующим элементом для данного сплава, поскольку его добавка не обеспечивает заметного возрастания механических свойств сплава, при этом, при значительном содержании цинка, возникает опасность появления в структуре ненужной LPSO фазы. Однако, присутствие цинка несколько увеличивает относительное удлинение и коррозионную стойкость сплава в состоянии Т6, что, учитывая небольшую стоимость цинка, позволяет рекомендовать его добавку в сплав в количестве 0,15-0,8 мас.%.

4. Данный сплав можно рекомендовать для получения отливок, работающих при повышенных температурах с повышенными требованиями к возгораемости. Однако, недостаточная прочность сплава в отливках требует разработки более высокопрочного сплава, для чего необходимо использовать наряду с неодимом и иттрием другие РЗМ, имеющие гораздо большую растворимость в магнии, в качестве легирующих элементов.

5. Сплав МЛ-ОПБ на основе LPSO обладает хорошими механическими и прочностными свойствами и устойчив к возгоранию. Такие сплавы могут быть основой для разработки промышленных литейных сплавов, стойких к возгоранию, но только при условии качественной защиты от коррозионного воздействия внешней среды. Скорость коррозии сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 в 3 мас.% растворе NaCl, определённая по количеству выделившегося водорода, составила 6,9 и 6,3 мм/год соответственно и оказалась гораздо выше, чем у наиболее распространённых магниевых сплавов МЛ5 и МЛ10 (2,1 и 0,9 мм/год соответственно). Таким образом, изделия из этих сплавов требуют дополнительной защиты от коррозии. Однако, если скорость коррозии сплава EWZ43 по мере образования на его поверхности продуктов коррозии снижается, то у сплава МЛ-ОПБ, наоборот возрастает, что делает сплав EWZ43 более устойчивым при эксплуатации.

6. Прочностные свойства сплава EWZ43 значительно превосходят свойства сплавов МЛ-ОПБ и МЛ10, но он имеет небольшие значения относительного удлинения (не более 5% в состоянии Т6). При сравнении сплавов МЛ-ОПБ и МЛ10 можно видеть, что их прочностные свойства близки, но сплав МЛ-ОПБ имеет очень высокие показатели относительного удлинения. Было обнаружено, что после длительной выдержки при повышенной температуре (500 ч при 300 °С) прочностные характеристики сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 снизились, и в особенности относительное удлинение для сплава МЛ-ОПБ (двукратно). Причиной снижения свойств, по всей видимости, является распад твердого раствора на основе магния и выделение фаз по границам зёрен.

7. Длительная высокотемпературная выдержка сплавов привела к формированию на поверхности образцов из сплавов EWZ43 и МЛ-ОПБ оксидной плёны очень богатой Y. Также защитную роль могут играть оксиды Yb и Nd в сплавах МЛ-ОПБ и EWZ43 соответственно.

8. Жидкотекучесть сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 оказалась не ниже, чем жидкотекучесть промышленных магниевых сплавов. Горячеломкость сплавов

МЛ-ОПБ и EWZ43 сравнима с горячеломкостью узкоинтервального сплава МЛ10 и ниже, чем у широкоинтервального сплава МЛ5.

9. Исследование взаимодействия сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 с ХТС показало, что для отливок с толщиной стенки не более 30 мм нет необходимости использовать ингибитор горения. Причина высокой стойкости оксидной пленки заключается в формировании оксида иттрия в поверхностных слоях отливки. В то же время при получении отливок с толщиной стенки 60 мм и более может потребоваться использование ингибитора горения в составе формовочной и стержневой смеси или стержня (например,  $\text{KBF}_4$ ).

10. Температура возгорания для сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 составила 1022 и 1054 °С, соответственно, что значительно выше, чем у сплава МЛ10 (878 °С). Испытание сплавов в пламени газовой горелки на конусных образцах показало, что сплавы МЛ-ОПБ и EWZ43 практически не горят, а сплав МЛ10 возгорается по прошествии некоторого времени, еще до полного расплавления образца. Испытание типовых авиационных отливок типа «Кронштейн», отлитых из тестовых сплавов в открытом пламени газовой горелки, имитирующей пожар на борту воздушного судна, показали, что отливки из сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 не горят до полного расплавления, а отливки из сплава МЛ10 возгораются при температурах близких к температуре плавления. Таким образом, можно рассматривать сплав EWZ43 как перспективный конструкционный материал для авиастроения, стойкий к возгоранию и имеющий механические свойства, превосходящие свойства сплава МЛ19. Однако, данный сплав не может показать прочностных свойств в отливках на уровне  $\sigma_b$  не ниже 300 МПа. Для получения таких свойств требуется легирования магниевого сплава тяжелыми РЗМ.

11. Для получения экстремальных для литейных магниевых сплавов прочностных свойств необходимо использовать системы легирования, совмещающие в одном сплаве легких и тяжелых РЗМ цериевой и иттриевой группы. Использование таких систем позволяет получить максимальные

механические свойства в отливках за счет максимального пересыщения магниевого твердого раствора и последующего его упрочнения в процессе искусственного старения.

12. Экспериментальный литейный магниевый сплав GEWZ522K на основе магния, который содержит, мас. %: неодим 1,8-2,2, гадолиний 4,5-5,5, иттрий 1,6-2,0, цинк 0,1-0,5, цирконий 0,4-1,0, магний и примеси – остальное, в результате термической обработки по режиму T6 достигает наилучших показателей упрочнения. При температуре старения равной 250 °С. условный предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) сплава после термообработки составляет  $227 \pm 6,5$  МПа. Относительное удлинение ( $\delta$ ) -  $4,7 \pm 1,6$  %. Предел прочности на растяжение ( $\sigma_B$ ) сплава в районе 300 МПа. Твердость сплава после старения находится в районе 110 НВ.

13. Структура литого сплава GEWZ522K представляет собой дендриты твердого раствора на основе магния  $\alpha\text{Mg}$  и эвтектической интерметаллической фазы, находящейся между их ветвями. Также в структуре сплава присутствуют точечные выделения Zr, образующегося сразу после снижения температуры сплава ниже ликвидуса. При этом сплав имеет равновесный интервал кристаллизации около 120 °С, что меньше, чем для большинства промышленных литейных магниевых сплавов по ГОСТ 2856-79. В структуре сплава должны наблюдаться два типа интерметаллидов с РЗМ  $\text{Mg}_{41}\text{PZM}_5$ , где РЗМ, в основном, представляет собой смесь Nd и Y, и соединение  $\text{GdMg}_5$ , содержащее в основном гадолиний.

14. Была определена оптимальная температура высокотемпературного отжига сплава на твердый раствор  $530 \pm 5$  °С, при которой в  $\alpha\text{Mg}$  практически полностью растворяются все фазы, кроме и Zr. Время высокотемпературного отжига зависит от толщины стенки отливки и составляет около 8-10 часов. После закалки такой сплав может быть подвергнут старению, при котором будут выделяться метастабильные и стабильные упрочняющие частицы, содержащие РЗМ. Однако, расчет по модели Шейла-Гулливера при полностью

неравновесной кристаллизации, дает температуру неравновесного солидуса в 520 °С. Это надо учитывать при составлении программы термообработки во избежание подплавления неравновесной эвтектики.

15. Структура сплава после термической обработки практически однофазная и представляет собой твердый раствор, в котором, в результате старения образовались микроскопические частицы-упрочнители. Скопления таких частиц, имеющих больший размер, чем в других местах наблюдается вокруг первичных кристаллов Zr. Предсказанная расчетом фаза LPSO в заметных количествах в структуре сплава обнаружена не была.

16. Скорость коррозии экспериментальных сплавов после термообработки выше, чем у промышленного сплава МЛ10, полученного и испытанного в аналогичных условиях, что связывается увеличением суммарного содержания РЗМ в исследуемом сплаве GEWZ522K относительно сплава МЛ10 и, как следствие, с большим количеством катодных частиц, обладающих большей суммарной поверхностью, образующихся в результате старения сплава и формирующих электропары с твердым раствором на основе магния, где протекает гальваническая коррозия в среде электролита.

17. При непрерывном поступлении воздуха к поверхности образца очаги возгорания появляются при 625 °С. При этом иттрий и гадолиний в составе сплава расходуются на образование плотной оксидной пленки на поверхности металла.



## **Глава 6 Промышленное применение результатов исследований**

Работы проводились в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 года № 218 «Об утверждении Правил предоставления субсидий на развитие кооперации российских образовательных организаций высшего образования, государственных научных учреждений и организаций реального сектора экономики в целях реализации комплексных проектов по созданию высокотехнологичных производств».

### **6.1 Получение отливок из сплава МЛ19 в формы из ХТС с применением технологии бесфлюсовой плавки и разливки на ПАО «ОДК-Кузнецов»**

Отливки изготавливались в рамках договора НИОКТР по проекту «Создание современной технологии производства уникальных крупногабаритных магниевых отливок для промышленных газотурбинных двигателей энергетических установок и станций перекачки газа в условиях действующего авиастроительного предприятия, основанной на использовании отечественных технологий и материалов». Инициатор проекта Публичное акционерное общество «ОДК-Кузнецов», Головной привлекаемый ВУЗ - НИТУ МИСИС.

В результате реализации проекта на производственной площадке ПАО «ОДК-Кузнецов» создано высокотехнологичное производство сложных фасонных отливок из магниевых сплавов, а также разработан Комплексный групповой технологический процесс производства крупногабаритных магниевых отливок из сплава МЛ19 для промышленных газотурбинных двигателей энергетических установок и станций перекачки газа (далее – Комплексный ТП), включающий:

- Технологический процесс изготовления форм из холоднотвердеющей смеси для литья крупногабаритных отливок из магниевых сплавов (далее ТП1);

- Технологический процесс бесфлюсовой плавки и разливки сплава МЛ19 в среде защитных газов (далее – ТП2);

- Производство крупногабаритных магниевых отливок «Корпус промежуточной опоры» и «Крышка промежуточной опоры» из сплава МЛ19 для промышленных газотурбинных двигателей энергетических установок и станций перекачки газа.

Разрабатываемый Комплексный ТП может служить основой для организации производства отливок подобного типа из иных магниевых сплавов, содержащих редкоземельные материалы и цирконий.

Крупногабаритные магниевые корпусные отливки "Корпус промежуточной опоры" и "Крышка промежуточной опоры" предназначены для получения соответствующих деталей промышленных газотурбинных двигателей энергетических установок и станций перекачки газа.

Планируемый объем продаж продукции, изготовленной по реализованному групповому технологическому процессу представлен в таблице 38

Таблица 38 - Планируемые объемы продаж

|                                             | 2019       | 2020 | 2021 | 2022 | 2023 | 2024 | ИТОГО |
|---------------------------------------------|------------|------|------|------|------|------|-------|
| Объем продаж *<br>плановый, млн.<br>рублей  | 2410       | 2496 | 2357 | 2837 | 2837 | 2837 | 15774 |
| Объем продаж<br>фактический, млн.<br>рублей | Нет данных |      |      |      |      |      |       |

\*указан объем продаж с учетом стоимости агрегатов (стоимость отливок не выделялась)

Выплавка сплава осуществлялась в электрической шахтной тигельной печи марки СШЗТ-7.7.14/9, специально разработанной ООО «Накал» в сотрудничестве со специалистами МИСИС в среде защитного газа (двуокись углерода с добавкой 2-3 % элегаза) (рис. 157).



Рис. 157 – Печь для бесфлюсовой плавки магниевых сплавов.

Выплавка велась следующим образом:

В предварительно очищенный от флюса и остатков металла сухой тигель загружали первую порцию шихтовых материалов. В качестве шихты использовались чушки из готового сплава МЛ19 (СОМЗ). Уровень шихты при этом должен быть на 50-100 мм ниже края тигля после чего крышка тигля закрывалась. Через 20-30 минут после подавалась смесь защитных газов с предварительно установленным расходом двуокиси углерода 4-5 л/мин., а элегаза 0,1-0,2 л/мин.

По мере расплавления и осадки шихты проводилась догрузка сплава через люк тигля. После полного расплавления металла в тигель, через предназначенное для этого отверстие устанавливали погружную термопару в стальном кожухе для контроля температуры металла по ее показаниям. Нагревали расплав до 760-780 °С, удаляли шлак с поверхности расплава и произвести перемешивание расплава, предварительно промытой во флюсе мешалкой.

Перемешивание вели в течение 3-5 минут, погрузив мешалку под зеркало расплава, плавными, широко амплитудными движениями, не допуская возмущение поверхности расплава и замешивания оксидной пленки с поверхности в расплав. Целью перемешивания являлось гомогенизация расплава по химическому составу и температуре.

После перемешивания температуру в печи доводили до 760-780 °С и отбирали технологическую пробу на излом и на спектральный анализ для определения соответствия химического состава сплава требованиям ГОСТ 2856-79. Пока проводился химический анализ расплав выстаивали не менее 15-20 минут при температуре 760-780 °С. В случае необходимости производили доводку расплава по цирконию с помощью лигатуры Mg-Zr (Л4), которые вводились на ложке под зеркало расплава. После ввода лигатуры проводилось повторное перемешивание расплава и отбор проб.

Затем производили нагрев расплава до температуры 780 °С, после чего удаляли погружную термопару из тигля печи. С помощью крана извлекали тигель из печи (рис. 158) и устанавливали его в поворотный механизм (рис. 159), продолжая осуществлять подачу защитного газа и контролируя шланг его подачи предотвращая перекручивания и пережимы.



Рис. 158 -Извлечение тигля с расплавом из печи.

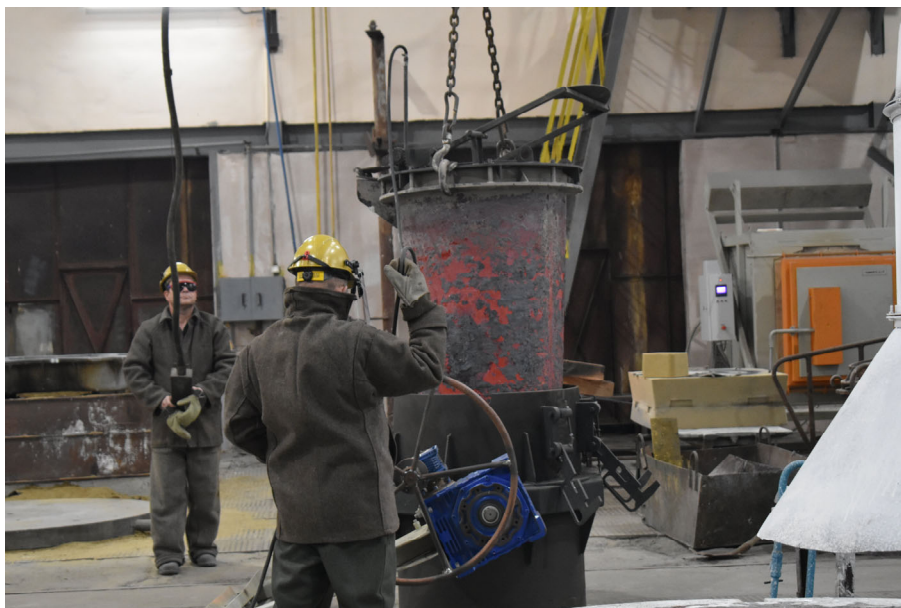


Рис. 159 – Установка тигля в поворотный механизм.

Перед заливкой очищали носик тигля и увеличивали расход двуокиси углерода до 20-30 л/мин, а элегаза до 0,5-1 л/мин. Заливку вели при постоянной подаче защитной газовой смеси, плавно, не допуская прерывания струи, держа литниковую чашу заполненной, при необходимости для предотвращения возгорания производился припыл струи и литниковой чаши смесью серы и борной кислоты (50/50) из пыльника (рис. 160).



Рис. 160 – Заливка отливки «Крышка промежуточной опоры».



Остаток металла сливали в чистые предварительно окрашенные и подогретые газовой горелкой до 150-200 °С изложницы. Шлак с поверхности слитков счищался скребком, поверхность металла присыпалась смесью серы и борной кислоты.

Форму изготавливали из песка марки 2К<sub>1</sub>О<sub>3</sub>016 ГОСТ 2138-91 (месторождение – Рязанская область). Для изготовления форм по пер-сет (per-set) процессу использовали смолу марки AL 8120 (далее компонент А), отвердитель марки AL 8230 (далее компонент Б) и катализатор CATALYST 3595 (далее катализатор) производства «ASK Chemicals» (рис. 161). Для изготовления форм использовали модельную оснастку, спроектированную и изготовленную в НИТУ МИСИС с использованием подходов, описанных в [315]. Форма, изготовленная по per-set процессу перед заливкой показана на рисунке 162. Формообразующие поверхности окрашивались спиртовой антипригарной краской, содержащей ингибиторы горения магния, приготовленной по рецепту, разработанному МИСИС [316]. Производили заливку отливки «Крышка промежуточной опоры», «Корпус промежуточной опоры» (рис.163).



Рис. 161 – Полуформа для получения отливки «Крышка промежуточной опоры», изготовленная по per-set (пеп-сет) процессу.

Кроме того, в отдельную форму отливались образцы для проведения испытаний механических свойств.



Рис. 162 – Форма, изготовленная по пер-set процессу перед заливкой.



Рис. 163 – Отливки «Корпус промежуточной опоры» «Крышка промежуточной опоры» из сплава МЛ19 после выбивки и обрезки ЛПС.

Предложенный подход послужил основой модернизации участка крупногабаритного магниевого литья на ПАО «ОДК-Кузнецов», причем:

1. В рамках выполнения совместных работ с ПАО «ОДК-Кузнецов» решена важная народно-хозяйственная задача серийного получения качественных крупногабаритных отливок из магниевых сплавов для нужд отечественной промышленности.
2. Применение бесфлюсовой плавки магниевых сплавов, основанной на использовании смеси активного газа  $SF_6$  и газа-носителя  $CO_2$  на ПАО «ОДК-Кузнецов» позволило получить качественные крупногабаритные магниевые отливки для авиастроения.
3. Применение пеп-сет технологии для получения форм и стержней на основе ХТС пригодно для получения крупногабаритных магниевых отливок.

## **6.2 Получение отливок из сплава МЛ10 в формы из ХТС с применением технологии бесфлюсовой плавки и разливки на ПАО АК «Рубин»**

Отливки изготавливались в рамках договора НИОКТР по проекту «Разработка технологии производства уникальных литых деталей из сплавов цветных металлов для летательных аппаратов на базе цифровых технологий и применения перспективных импортозамещающих материалов с целью повышения конкурентоспособности отечественного авиастроения». Инициатор проекта Публичное акционерное общество «Авиационная корпорация «Рубин», Головной привлекаемый ВУЗ НИТУ МИСИС.

В результате реализации проекта на производственной площадке ПАО АК «Рубин» будет создано высокотехнологичное производство сложных фасонных отливок из магниевых сплавов и литых заготовок из антифрикционной бронзы для диффузионной сварки со сталью для реализации производственных программ ПАО АК «Рубин» по выпуску серийных и перспективных агрегатов ГП и плунжерных насосов, отвечающих современным требованиям авиастроения и не уступающих зарубежным аналогам.



Новое литейное производство должно отвечает современным требованиям производительности, ресурсоэффективности и экологической безопасности.

В результате реализации проекта произошло внедрение в производство на ПАО АК «Рубин» Группового технологического процесса производства магниевых отливок корпусов для авиастроения, включающий:

- Технологический процесс изготовления форм из холоднотвердеющей смеси аддитивным способом для получения отливок из магниевых сплавов;
- Технологический процесс изготовления форм из холоднотвердеющей смеси для получения отливок из магниевых сплавов;
- Технологический процесс плавки и разливки магниевых сплавов, содержащих редкоземельные материалы и цирконий, в защитной газовой атмосфере.

В результате реализации проекта выполнена стратегическая программа модернизации литейного производства ПАО АК «Рубин», пользующаяся поддержкой Департамента авиационной промышленности Минпромторга России, Правительства Московской области, Московского областного союза промышленников и предпринимателей (региональное объединение работодателей), Союза «Балашихинская Торгово-промышленная палата», Торгово-промышленной палатой Российской Федерации.

Для реализации технологического процесса изготовления форм из холодно твердеющей смеси аддитивным способом для получения отливок из магниевых сплавов использованы новые материалы отечественного производства взамен импортных.

Разработан технологический процесс плавки и разливки магниевых сплавов, содержащих редкоземельные материалы и цирконий, в защитной газовой атмосфере; процесс приготовления расплава включает использование готового сплава МЛ10, обработку расплава аргоном и применение защитной газовой атмосферы на базе смеси инертного газа (Ar) и активного газа SF<sub>6</sub>. Данные материалы ранее на ПАО АК «Рубин» не применялись для

приготовления магниевых сплавов, содержащих редкоземельные материалы и цирконий.

Конечный потребитель продукции – отечественные производители и эксплуатанты воздушных судов. На данном рынке представлено несколько крупнейших покупателей производимой продукции, работающих в производстве гражданской авиации:

- Корпорация «Сухой»
- Корпорация «Иркут»
- ПАО «ОДК-УМПО»
- ПАО «ОАК»
- РСК «МИГ»
- ПАО «Туполев»
- АО «ОДК» Производственный Комплекс «Салют»

Планируемый объем продаж продукции, изготовленной по реализованному групповому технологическому процессу представлен в таблице 39

Таблица 39 - Планируемые объемы продаж

|                                       | 2022*      | 2023* | 2024* | 2025* | 2026* | ИТОГО |
|---------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Объем продаж плановый, млн. рублей    | 304        | 504   | 529   | 551   | 572   | 2460  |
| Объем продаж фактический, млн. рублей | Нет данных |       |       |       |       |       |

\*указаны года в соответствии с проектом

В ходе выполнения проекта проведена модернизация плавильных печей вместимостью 350 кг магниевой расплавы и перевод их с флюсовой на бесфлюсовую плавку. При этом в проектировании системы приготовления и подачи защитной газовой смеси специалисты МИСИС принимали активное участие. Реализация процесса плавки и получения отливок в рамках комплексного группового техпроцесса проводилась следующим образом:

1. Подготовка шихты: Чушки сплава и лигатуры просушивались при

150±10 °С в печи в течение не менее 1 часа.

Шихта:

МЛ10 (СОМЗ) парт.10, пл.602,568 = 54 кг

Возврат Катерогии 1(приб. от КТ106) = 7 кг

Возврат Категории 1 (сливы в чушках) = 160 кг.

2. Подготовка плавильной печи: Плавильный тигель, крышку печи около тигельное пространство, кожух термопары очищался от шлака и прочих загрязнений, оставшегося от предыдущей плавки.

3. Загрузка печи: В тигель помещали шихту до уровня крышки. Следили за тем, чтобы куски шихты не препятствовали закрытию крышки и не касались системы подачи газа.

4. Подача защитной газовой смеси: Температуру в печи доводили до 450 °С, после чего, в тигель подавали защитную газовую смесь (аргон + 1 % SF<sub>6</sub>) с расходом 5 л/мин. По мере расплавления и осаживания металла осуществлялась догрузка шихты, при открытии крышки печи увеличивали расход до 10 л/мин.

5. После расплавления перемешали расплав мешалкой при температуре 760±10 °С. течении 5 минуты, не допуская замешивания плен с поверхности расплава. После этого выдерживали расплав в течение 15 минут. Температуру доводили до 760±10 °С.

6. Отбирали пробу на химический анализ. По результатам химического анализа определялась необходимость доводки по цирконию и, при необходимости, доводили расплав по цирконию лигатурой Л4, вводя ее с помощью ложки под зеркало расплава и растворяя круговыми движениями, не допуская ее падения на дно тигля.

Данные предварительного химического анализа, %:

Nd = 2.53

Zn = 0.51

Zr = 0.42

Al = 0.006

$\text{Fe} = 0.001$

7. После дошихтовки, расплав перемешивался мешалкой в течение 5 минут, не допуская замешивания плен с поверхности. Выдержка расплава после перемешивания составляла 10 минут, повторно отобрали контрольную пробу на химический анализ.

Химический анализ после корректировки, %:

$\text{Nd} = 2.50$

$\text{Zn} = 0.54$

$\text{Zr} = 0.55$

$\text{Al} = 0.007$

$\text{Fe} = 0.004$

Сплав соответствует марке МЛ10 ГОСТ 2856-79

8. Осуществляли продувку расплава аргоном в течение 10 минут с помощью ручной фурмы [317], для чего в фурму подавали аргон и, опустив фурму на дно тигля через рабочее окно тигля, совершали плавные круговые движения по всему периметру тигля для обработки как можно большего объема металла (рис. 164). В процессе продувки старались не касаться фурмой дна и стенок тигля. Расход газа установить опытным путем, на уровне, обеспечивающем «колыхание» зеркала расплава, без разбрызгивания и выброса капель металла.



Рис. 164 – Процесс продувки расплава аргоном внутри печи.

9. Фурму извлекали и выдержали металл в печи в течение 10-15 минут. Снимали пену и шлак с зеркала расплава. Нагревали расплав до 760-770 °С и проводили разливку.

Разливка осуществлялась следующим образом:

1. Подготавливали пропановую горелку (рис. 165) и пыльник с порошком серы, либо смесью порошка молотой серы с борной кислотой в пропорции 1:1 и перемещали их к месту заливки формы.



Рис. 165 – Пропановая горелка, используемая для подогрева формы.

2. Чистый, прогретый до красного каления ручной заливочный ковш опускали под зеркало металла, аккуратно сдвинув донной частью оксидную плену в сторону и зачерпывали порцию металла.

3. Ковши с металлом выдерживали на воздухе 0,5 мин. Непосредственно перед разливкой часть металла из носка ковша выплёскивали в изложницу (Рис. 166). И заливали отливки. Было залито 5 отливок.



Рис. 166 – Часть металла из носка ковша выплёскивали в изложницу.

4. Непосредственно перед подачей металла в форму, разогревали пенокерамический фильтр факелом горелки в течение 30 с до красного каления, подав струю пламени на фильтр.

5. Заливку вести непрерывной струей, подавая припыл серы на струю расплава. Первую порцию металла из носика ковша выплеснуть в лоток и присыпать флюсом.

В случае возгорания расплава осуществлять припыл зеркала расплава и струи металла серой. Металл разливали в формы (Рис. 167), которые собирали непосредственно перед заливкой. Собранный форма засыпалась песком для фиксации стержней и предотвращения их всплытия и вытекания металла из формы (рис. 168).

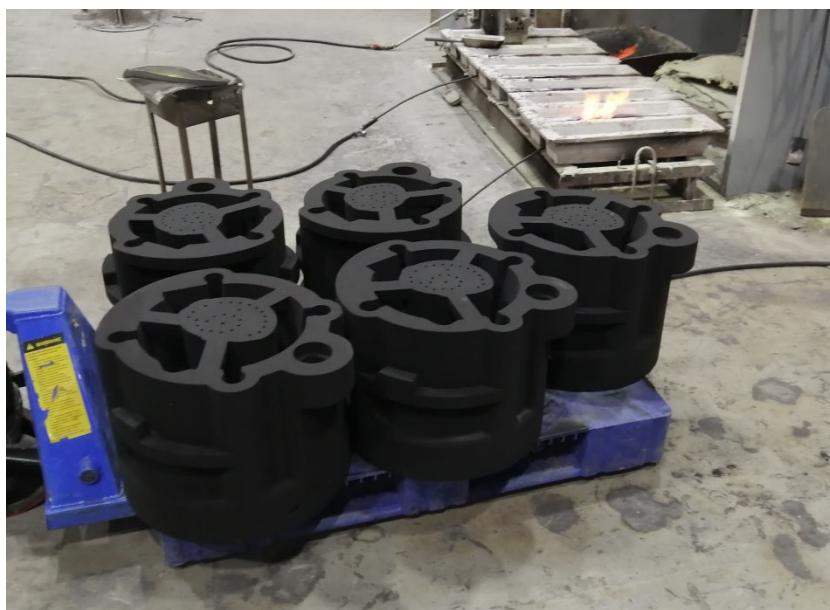


Рис. 167 – Формы изготовленные 3d печатью после просушки.



Рис. 168 – Собранный форма в засыпке.

Залитые формы представлены на рисунке 169.





Рис. 169 – Заливка форм, изготовленных по технологии 3d печати.

Также в рамках проекта был разработан и внедрен традиционный процесс формовки в стержневых ящиках стержней из ХТС, изготавливаемых по пеп-сет процессу. Использовали связующие производства Хюттенес-Альбертус (Уралхимпласт). На рисунке 170 представлен комплект стержней для сборки литейной формы, изготовленный по оснастке, спроектированной и произведенной в МИСИС. На рисунке 171 представлен процесс заливки этих форм на ПАО АК «Рубин». На рисунке 172 отливка «Корпус», полученная по новой технологии.





Рис. 170 – ХТС стержни, изготовленные по пеп-сет процессу на ПАО АК «Рубин».



Рис. 171 – Заливка форм, изготовленных по пеп-сет процессу на ПАО АК «Рубин».

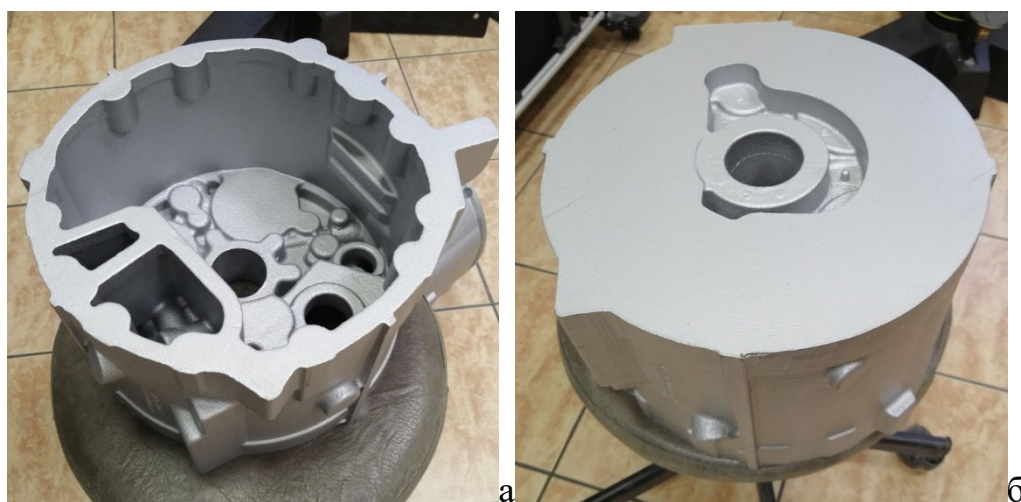


Рис. 172 – Отливка «Корпус», изготовленные по новой технологии из сплава МЛ10 после финишной обработки.

#### **Заключение к 6 главе:**

В рамках выполнения совместных проектов с предприятиями авиастроительного сектора экономики ПАО «ОДК-Кузнецов» и ПАО АК «Рубин» достигнуты положительные результаты. Опираясь на подходы, описанные выше были разработаны и внедрены на этих предприятиях

групповые технологические процессы производства магниевых отливок. Предложенный подход, основанный на широком использовании методов компьютерного моделирования и опыта освоения магниевых отливок различного назначения, получаемых в разовых формах из ХТС позволил провести модернизацию участков плавки и литья магниевых сплавов, а именно:

1. В рамках выполнения совместных работ с ПАО «ОДК-Кузнецов» решена важная народно-хозяйственная задача серийного получения крупногабаритных корпусных отливок из магниевых сплавов. Создан групповой технологический процесс производства крупногабаритных магниевых отливок из сплава МЛ19 для промышленных газотурбинных двигателей энергетических установок и станций перекачки газа, включающий:

- 1.1. Технологический процесс изготовления форм из холоднотвердеющей смеси для литья крупногабаритных отливок из магниевых сплавов на основе пеп-сет процесса. При этом проведена модернизация формовочного отделения участка крупногабаритного магниевого литья;

- 1.2. Технологический процесс бесфлюсовой плавки и разливки сплава МЛ19 в среде защитных газов, представляющих собой смесь  $\text{SF}_6$  и газа-носителя  $\text{CO}_2$  для чего проведена модернизация участка плавки и литья магниевых сплавов.

2. В рамках выполнения совместных работ с ПАО АК «Рубин» решена важная народно-хозяйственная задача серийного получения качественных корпусных отливок из магниевых сплавов для нужд отечественной промышленности включая:

- 2.1. Применение бесфлюсовой плавки магниевых сплавов, основанной на использовании смеси активного газа  $\text{SF}_6$  и газа-носителя Ar на ПАО АК «Рубин» позволило получить качественные корпусные магниевые

отливки для авиастроения для чего на предприятии проведена модернизация плавильно-заливочного отделения;

2.2. Разработаны две параллельные технологии получения форм, основанные на технологии 3d печати форм и пеп-сет технологии для получения форм и стержней на основе ХТС для получения герметичных корпусных магниевых отливок. Технологии внедрены на производстве, для чего проведена модернизация участка формовки литейного цеха ПАО АК «Рубин».

## Заключение

В ходе выполнения работы решалась важная народно-хозяйственная задача модернизации отечественного литейного производства магниевых отливок для авиастроения. Анализ результатов, полученных при проведении теоретических и экспериментальных исследований, позволяет сделать следующие выводы:

1. Уклон отечественного литейного производства магниевых отливок в сторону литья в разовые песчаные формы с получением мелких партий отливок привел к необходимости адаптации промышленных магниевых сплавов под новые условия затвердевания отливок для получения литых деталей, соответствующих техническим требованиям на них. Для этой цели очень хорошо подошли методы компьютерного моделирования диаграмм состояния многокомпонентных систем на основе магния и моделирования литейных процессов, которые позволяют адаптировать промышленный сплав к условиям литья в ХТС. Это было показано на примере сплавов МЛ10 и МЛ19. Полученные результаты были подтверждены в ходе изготовления промышленных отливок на авиастроительных предприятиях России.
2. Изучены особенности формирования пористости и герметичности в корпусных отливках и выявлены факторы, влияющие на этот процесс. Установлено, что на герметичность сплава влияет ширина температурного интервала кристаллизации сплава и количество эвтектической фазы, образующейся в его структуре при затвердевании отливок. Например, зарубежные сплавы EZ33A и Elektron 21, имеющие большое количество эвтектики в структуре и узкий температурный интервал кристаллизации как в равновесных, так и в неравновесных условиях кристаллизации обладают наилучшей герметичностью среди исследованных сплавов. В то же время сплав МЛ10, имеющий меньший температурный интервал

кристаллизации, продемонстрировал наименьшую герметичность за счет малого количества эвтектической фазы, образующейся в отливках из него.

3. Показано, что влияние эвтектической фазы на герметичность связано с образованием «пробок» из нее в промежутках между зернами твердого раствора на основе магния, не дающих образовываться тонким, но протяженным междендритным пустотам. появляющимся вследствие недостатка эвтектической фазы в литой структуре, что является основной причиной негерметичности магниевых отливок. Опираясь на выявленные закономерности, был предложен и испытан экспериментальный магниевый сплав H1La, который обладает высокой герметичностью и умеренной плотностью, схожими со сплавом Elektron 21 и приемлемые механические свойства после ТО, схожие со сплавом МЛ10. Также он имеет узкий температурный интервал кристаллизации и выраженную концентрированную усадочную раковину, сходную по форме с раковиной, образуемой сплавом Elektron 21. Полученная из сплава H1La партия отливок «Корпус» показала высокую герметичность.
4. В ходе изучения особенности бесфлюсовой плавки сформулировано представление о формировании защитной пленки на поверхности магниевого расплава под воздействием активного компонента защитной газовой среды. Обнаружено, что основной фазой в структуре пленки, формирующейся при взаимодействии магниевого расплава с газовыми атмосферами, содержащими SF<sub>6</sub> и фреон HFC-R134a, является фторид магния (MgF<sub>2</sub>). Также в структуре пленки были обнаружены соединения С, N и О с наиболее активными компонентами сплава Y и Zr. Таким образом, основу защитной пленки средней толщиной 10-20 мкм, образующейся на поверхности расплава составляют оксиды и фториды магния.

5. Предложен наиболее приемлемый состав защитной газовой атмосферы для плавки современных промышленных и перспективных магниевых сплавов. В качестве оптимального состава газовой смеси следует использовать состав, состоящий из элегаза SF<sub>6</sub> и газа-носителя (осушенные азот или двуокись углерода высокой чистоты) в соотношении 1÷5 к 100. При использовании смеси N<sub>2</sub>+10%HFC-R134a наблюдалось образование налёта Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности тигля, что свидетельствует о взаимодействии продуктов разложения фреона с материалом тигля. По этой причине использовать защитные газовые смеси с высоким содержанием фреона не рекомендуется. Поэтому использование смесей на базе HFC-R134a более сложно в производственных условиях по сравнению с SF<sub>6</sub>, для которого передозировка не критична.
6. В ходе проведения работ предложен оригинальный состав защитной атмосферы, где для ее приготовления используется жидкий активный компонент хладон ФК 5-1-12 и способ его использования. Получены хорошие результаты при плавке сплавов МЛ5 и МЛ10. Данный состав можно использовать в промышленных условиях.
7. Изучение возможности улучшения свойств литейных магниевых сплавов за счет создания новых экспериментальных магниевых сплавов. Предложены основные подходы к разработке новых литейных сплавов, содержащих РЗМ. Показано, что можно получить два типа структуры после термической обработки: практически однофазную структуру, состоящую из магниевого твердого раствора, упрочненного мельчайшими выделениями упрочняющих частиц, образовавшихся при распаде твердого раствора и структуру, где помимо твердого раствора присутствуют выделения второй фазы, образовавшейся по эвтектической реакции в процессе затвердевания отливки. Комбинируя легкие и тяжелые РЗМ, можно добиться разных результатов.

8. В экспериментальном сплаве системы Mg-Nd-Y-Zr-Zn (рабочее название EWZ43), основанном на предельном легировании твердого раствора на основе магния Nd и Y, достигнуты хорошие механические свойства. После термообработки T6 в отливке предельная прочность на разрыв  $\sigma_B$  должна находиться на уровне 270 МПа, при этом предел текучести будет находиться на уровне  $\sigma_{0,2}$  220 МПа. Относительное удлинение на уровне 2,5-3%. Данный уровень свойств в отливках, вероятно, является предельным для сплавов этой системы легирования, для повышения прочности сплава необходимо использовать в качестве легирующих компонентов РЗМ, обладающих гораздо большей предельной растворимостью в магнии, чем неодим. Содержание РЗМ в сплаве EWZ43 подобрано таким образом, чтобы обеспечить получение двухфазной структуры после термической обработки T6. Наличие второй фазы по границам зерен в виде компактных выделений интерметаллидов после термообработки служит для дополнительного укрепления границ зерен и повышает жаропрочность сплава.
9. Экспериментальный литейный магниевый сплав GEWZ522K на основе магния, который содержит, мас. %: неодим 1,8-2,2, гадолиний 4,5-5,5, иттрий 1,6-2,0, цинк 0,1-0,5, цирконий 0,4-1,0, магний и примеси – остальное, в результате термической обработки по режиму T6 достигает наилучших показателей упрочнения. При температуре старения равной 250 °С. условный предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) сплава после термообработки составляет  $227 \pm 6,5$  МПа. Относительное удлинение ( $\delta$ ) -  $4,7 \pm 1,6$  %. Предел прочности на растяжение ( $\sigma_B$ ) сплава в районе 300 МПа. Структура литого сплава GEWZ522K представляет собой дендриты твердого раствора на основе магния  $\alpha\text{Mg}$  и эвтектической интерметаллической фазы  $\text{Mg}_{41}\text{PZM}_5$  и  $\text{GdMg}_5$ , находящейся между их ветвями. После термообработки структура сплава практически однофазная.

10. Изучен экспериментальный сплав МЛ-ОПБ на основе LPSO, который обладает хорошими механическими и прочностными свойствами и устойчив к возгоранию. Такие сплавы могут быть основой для разработки промышленных литейных сплавов, стойких к возгоранию, но только при условии качественной защиты от коррозионного воздействия внешней среды. Скорость коррозии сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43 в 3 мас.% растворе NaCl, определённая по количеству выделившегося водорода, составила 6,9 и 6,3 мм/год соответственно и оказалась гораздо выше, чем у наиболее распространённых магниевых сплавов МЛ5 и МЛ10 (2,1 и 0,9 мм/год соответственно). Таким образом, изделия из сплавов требуют дополнительной защиты от коррозии. Однако, если скорость коррозии сплава EWZ43 по мере образования на его поверхности продуктов коррозии снижается, то у сплава МЛ-ОПБ, наоборот возрастает, что делает сплав EWZ43 более устойчивым при эксплуатации.

### **Перспективы и рекомендации для дальнейшей разработки темы**

Полученные в диссертации научные результаты важны для понимания особенностей формирования отливок из магниевых сплавов. Предложенный подход к адаптации состава магниевого сплава в пределах марки для получения требуемых свойств сплава может быть востребован в различных промышленных предприятиях, изготавливающих магниевые отливки из промышленных сплавов, не только содержащих РЗМ, но и других систем легирования. При этом к перспективным направлениям развития этого подхода следует отнести более тесное использование методик компьютерного моделирования диаграмм состояния, компьютерного моделирования литейных процессов и исследований теплофизических свойств сплавов для получения возможности прогнозирования свойств получаемых отливок и технологии их получения.



Большой интерес для последующей разработки представляет направление, связанное с исследованием защитных свойств различных газовых смесей и поиском альтернативы шестифтористой серы, поскольку рано или поздно это соединение будет запрещено к использованию при плавке магния. Перспективным может быть направление, связанное с использованием различных фторкетонов в качестве активного компонента защитной газовой смеси, исследований в этом направлении пока очень не много, а в России нет вообще, кроме представленного в данной работе.

Большой интерес для разработки новых литейных сплавов на основе магния вызывает развитие работ по изучению формирования герметичных отливок, разработке сплавов, сочетающих высокую герметичность, прочность и коррозионную стойкость. Предложенный в данной работе подход, очевидно, не в полной мере описывает процесс образования герметичной структуры в отливке. Дальнейшие исследования в этом направлении могут иметь большой практический смысл.

Очевидно, что современную промышленность во многом не устраивают те эксплуатационные свойства промышленных сплавов, которые может предложить ГОСТ 2856-79. Разработка новых сплавов, исходя из современных отечественных потребностей должна вестись в трех направлениях:

- Разработка герметичных сплавов, имеющих приемлемые показатели прочности;
- Разработка сплавов, стойких к возгоранию на воздухе вплоть до полного расплавления литых деталей;
- Разработка высокопрочных магниевых сплавов, имеющих предел прочности при растяжении не менее 300 МПа и приемлемую пластичность на уровне величины относительного удлинения в 3-4%.

Крайне желательно, чтобы все эти направления нашли отражение в одном сплаве. Однако, на практике, это, скорее всего недостижимо, поэтому скорее всего речь идет о разработке серии новых сплавов под возросшие требования заказчиков. При этом придется решать вопросы, связанные с

повышением коррозионной стойкости новых сплавов, поскольку повышение свойств будет достигаться за счет увеличения количества легирующих компонентов в сплавах, что приведет к падению их коррозионной стойкости.

Основным направлением, в котором следует продолжать исследования является использование комплексного легирования магния более чем одним РЗМ цезиевой и иттриевой групп. При этом, однако, нужно следить, чтобы плотность новых сплавов не превысила  $2 \text{ г/см}^3$ , в противном случае теряется весь смысл данного мероприятия. Высокая растворимость тяжелых РЗМ в магнии позволит повысить количество упрочняющих частиц, выделяющихся в процессе старения магниевых твердых растворов, что должно повысить его прочность, дополнительные добавки, обеспечивающие модифицирование литой структуры и укрепление границ зерен в сплаве позволят получить требуемый результат. Представляется сомнительным получение сплавов, имеющих в отливке после ТО  $\sigma_{\text{в}}$  значительно больше 300 МПа. Вероятно, для литейных сплавов, использующих эти системы легирования район 300 МПа — это предельная прочность на растяжение, которая может быть достигнута в ближайшее время.

## Библиографический список

1. Dobrzański L.A. et al. Structure and properties of magnesium cast alloys // J. Mater. Process. Technol. 2007. Vol. 192-193. P. 567–574.
2. Magnesium alloys and their applications / ed. Kainer K.U. Weinheim;Chichester: Wiley-VCH, 2000. 798 p.
3. Pollock T.M. Weight Loss with Magnesium Alloys // Science. 2010. Vol 328, Iss 5981.pp. 986-987 DOI: 10.1126/science.11828483.
4. Friedrich H.E., Mordike B.L. Magnesium casting alloys // Magnes. Technol. Metall. Des. Data Appl. 2006. P. 145–218.
5. Robert L. Edgar Global Overview on Demand and Applications for Magnesium Alloys //Magnesium Alloys and their Applications materials of International Congress «Magnesium Alloys and their Applications» 26-28 September 2000 in Munich, pp. 3-8
6. Rainer Schmid-Fetzer, Joachim Gröbner, Dmytro Kevorkov Focused Development of Magnesium-Alloys Using Computational Thermochemistry as a Powerful Tool// Magnesium Alloys and their Applications materials of International Congress «Magnesium Alloys and their Applications» 26-28 September 2000 in Munich, pp. 9-13
7. StJohn D.H., Qian M.A., Easton M.A., Cao P., Hildebrand Z. Grain refinement of magnesium alloys. Metallurgical and Materials Transactions A. 2005. Vol. 36. P. 1669–1679.
8. Цветное литье.Справочник.Галдин.М.Е.djvu.
9. Магниеые сплавы. Справочник. Металловедение магния и его сплавов. Области применения. / ред. Альтман М.Б., Белов А.Ф., Добаткин В.И. М.: Металлургия, 1978. т. 1. 232 с.
10. ГОСТ 2856-79 Сплавы магниевые литейные. Марки.
11. Guobao Liu, Jing Zhang, Guoqiang Xi, Rulin Zuo, Shuang Liu Designing Mg alloys with high ductility: Reducing the strength discrepancies between soft deformation modes and hard deformation modes // Acta Materialia, 2017, Vol. 141, P. 1-9, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.09.006>.

12. Hidalgo-Manrique P., Robson J.D., Pérez-Prado M.T. Precipitation strengthening and reversed yield stress asymmetry in Mg alloys containing rare-earth elements: A quantitative study//Acta Materialia, 2017, Vol. 124, Precipitation strengthening and reversed yield stress asymmetry in Mg alloys containing rare-earth elements, P. 456-467. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.019>
13. Agnew, S.R., 2012. Deformation mechanisms of magnesium alloys, in: Advances in Wrought Magnesium Alloys. Elsevier, pp. 63–104. <https://doi.org/10.1533/9780857093844.1.63>
14. J.W. Christian, S. Mahajan, Deformation twinning, Progress in Materials Science, Vol. 39, Iss. 1–2, 1995, P. 1-157, [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(94\)00007-7](https://doi.org/10.1016/0079-6425(94)00007-7).
15. Barnett, M.R., 2012. Twinning and its role in wrought magnesium alloys, in: Advances in Wrought Magnesium Alloys. Elsevier, pp. 105–143. <https://doi.org/10.1533/9780857093844.1.105>
16. Nan, X.-L., Wang, H.-Y., Zhang, L., Li, J.-B., Jiang, Q.-C., 2012. Calculation of Schmid factors in magnesium: Analysis of deformation behaviors. Scripta Materialia 67, 443–446. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.05.042>
17. Barnett, M.R., Keshavarz, Z., Beer, A.G., Atwell, D., 2004. Influence of grain size on the compressive deformation of wrought Mg–3Al–1Zn. Acta Materialia 52, 5093–5103. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.07.015>
18. Stanford, N., Barnett, M.R., 2013. Solute strengthening of prismatic slip, basal slip and twinning in Mg and Mg–Zn binary alloys. International Journal of Plasticity 47, 165–181. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2013.01.012>
19. Nie, J.F., 2003. Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys. Scripta Materialia 48, 1009–1015. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00497-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00497-9)
20. Nie, J.-F., 2012. Precipitation and Hardening in Magnesium Alloys. Metall Mater Trans A 43, 3891–3939. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1217-2>

21. Cáceres, C.H., Rovera, D.M., 2001. Solid solution strengthening in concentrated Mg–Al alloys. *Journal of Light Metals* 1, 151–156. [https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(01\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(01)00008-6)
22. Hutchinson, C.R., Nie, J.F., Gorsse, S., 2005. Modeling the precipitation processes and strengthening mechanisms in a Mg–Al–(Zn) AZ91 alloy. *Metall Mater Trans A* 36, 2093–2105. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0330-x>
23. Gao L., Chen R.S., Han E.H. Effects of rare-earth elements Gd and Y on the solid solution strengthening of Mg alloys//*Journal of Alloys and Compounds*, 2009, Vol. 481, No. 1-2, P. 379-384. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.131>
- 24 Wang, F., Bhattacharyya, J.J., Agnew, S.R., 2016. Effect of precipitate shape and orientation on Orowan strengthening of non-basal slip modes in hexagonal crystals, application to magnesium alloys. *Materials Science and Engineering: A* 666, 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.04.056>
25. Mendis, C.L., Kainer, K.U., Hort, N., 2015. High Strength Magnesium Alloys Through Precipitation Hardening and Micro Alloying: Considerations for Alloy Design. *JOM* 67, 2427–2432. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1561-y>
26. Robson, J.D., Stanford, N., Barnett, M.R., 2011. Effect of precipitate shape on slip and twinning in magnesium alloys. *Acta Materialia* 59, 1945–1956. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.060>
27. Abaspour, S., Cáceres, C.H., 2015. Thermodynamics-Based Selection and Design of Creep-Resistant Cast Mg Alloys. *Metall Mater Trans A* 46, 5972–5988. <https://doi.org/10.1007/s11661-015-3128-5>
28. Wang J., Yuan Y., Chen T., Wu L., Chen X., Jiang B., Wang J., Pan F. Multi-solute solid solution behavior and its effect on the properties of magnesium alloys//*Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, Vol. 10, No. 7, P. 1786-1820. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.06.015>
29. Mordike B.L., Ebert T. *Magnesium Properties — applications — potential*//*Materials Science and Engineering A*, 2001. P. 37 – 45

30. Pan F., Yang M., Chen X. A Review on Casting Magnesium Alloys: Modification of Commercial Alloys and Development of New Alloys//Journal of Materials Science & Technology, 2016, Vol. 32, No. 12, P. 1211-1221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2016.07.001>
31. Polmear I. Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals. – Elsevier, 2005.
32. Cáceres C.H., Rovera D.M. Solid solution strengthening in concentrated Mg–Al alloys//Journal of Light Metals, 2001, Vol. 1, No. 3, P. 151-156.
33. Yang M., Pan F. Effects of Sn addition on as-cast microstructure, mechanical properties and casting fluidity of ZA84 magnesium alloy//Materials & Design, 2010, Vol. 31, No. 1, P. 68-75. doi:10.1016/j.matdes.2009.07.018
34. Yang M. Effects of Sr on the microstructure, tensile and creep properties of AZ61-0.7Si magnesium alloy//International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2009, Vol. 16, No. 1, P. 89-95.
35. . Yang Z., Li J., Zhang J., Lorimer G., Robson J. Review on Research and Development of Magnesium Alloys//Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2008, Vol. 21, No. 5, P. 313-328.
36. Andersson J.O., Helander T., Höglund L., Shi P.F., Sundman B. Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science. CALPHAD. 2002. Vol. 26. P. 273–312.
37. Thermo-Calc Software TTMG3 Magnesium alloys database version 3 (accessed 1 March 2017).
38. Avraham S., Maoz Y., Bamberger M. Application of the CALPHAD approach to Mg-alloys design//Calphad, 2007, Vol. 31, No. 4, P. 515-521. <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2007.03.004>
39. Luo Q., Guo Y., Liu B., Feng Y., Zhang J., Li Q., Chou K. Thermodynamics and kinetics of phase transformation in rare earth–magnesium alloys: A critical review//Journal of Materials Science & Technology, 2020,

Vol. 44, Thermodynamics and kinetics of phase transformation in rare earth–magnesium alloys, P. 171-190.

40. Schmid-Fetzer R., Gröbner J. Focused Development of Magnesium Alloys Using the Calphad Approach//Advanced Engineering Materials, 2001, Vol. 3, No. 12, P. 947.

41. Hu Z., Yin Z., Yin Z., Tang B., Huang X., Yan H., Song H., Luo C., Chen X. Influence of Sm addition on microstructural and mechanical properties of as-extruded Mg–9Li–5Al alloy//Journal of Alloys and Compounds, 2020, Vol. 842, P. 155836. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155836>

42. Liu Z.R., Li D.Y. The electronic origin of strengthening and ductilizing magnesium by solid solutes//Acta Materialia, 2015, Vol. 89, P. 225-233. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.051>

43. Yoo M.H. Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals//Metallurgical Transactions A, 1981, Vol. 12, No. 3, P. 409-418. <https://doi.org/10.1007/BF02648537>

44. Hua G., Li D. Generic relation between the electron work function and Young's modulus of metals//Applied Physics Letters, 2011, Vol. 99, No. 4, P. 041907. doi:10.1063/1.3614475

45. Lu H., Hua G., Li D. Dependence of the mechanical behavior of alloys on their electron work function—An alternative parameter for materials design//Applied Physics Letters, 2013, Vol. 103, No. 26, P. 261902. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4852675>

46. Hidalgo-Manrique P., Herrera-Solaz V., Segurado J., Llorca J., Gálvez F., Ruano O.A., Yi S.B., Pérez-Prado M.T. Origin of the reversed yield asymmetry in Mg-rare earth alloys at high temperature//Acta Materialia, 2015, Vol. 92, P. 265-277. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.03.053>

47. Статическое и усталостное разрушение образцов из магниевых сплавов АМ60 с различным размером зерна / Г. В. Клевцов, Р. З. Валиев, Н. А. Клевцова, Кулясова О.Б.,

Фесенюк М.В. // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2010. – № 2(108). – С. 144-149. – EDN PUZMBV.

48. Влияние размера зерна на механические свойства и способность чистого магния и сплава МА14 поглощать водород при коррозионном растрескивании под напряжением / Е.Д. Мерсон, В. А. Полуянов, П. Н. Мягих, Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. // Письма о материалах. – 2020. – Т. 10, № 1(37). – С. 94-99. – DOI 10.22226/2410-3535-2020-1-94-99. – EDN WSNEXC.

49. Влияние зеренной структуры материалов на усталостную долговечность в малоцикловой области / В. А. Скрипняк, Н. В. Скрипняк, В. В. Скрипняк, Козулин А.А., Скрипняк Е.Г. // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 7-3. – С. 83-85. – EDN SJBOON.

50. Luo A., Pekguleryuz M.O. Cast magnesium alloys for elevated temperature applications//Journal of Materials Science, 1994, Vol. 29, No. 20, P. 5259-5271.

51. Селиховкин, М. А., Хрусталеv, А. П., Кахидзе, Н. И. Исследование влияния ультразвуковой обработки на структуру и механические свойства магниевового сплава системы Mg-Ca-Zn // Сборник научных трудов XVII Международной конференции «HEMs-2022» 14–16 сентября 2022 г. (Республика Алтай, Россия) – 2022 С. 62-64.

52. Эскин Г. И. Развитие ультразвуковой обработки расплава. Мои 45 лет в ВИЛСЕ //Технология легких сплавов. – 2021. – №. 3. – С. 61-71.

53. Чухров М.В. Модифицирование магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1972. 176 с.

54. Ma Qian, StJohn D.H., Frost M.T. Characteristic zirconium-rich coring structures in Mg–Zr alloys//Scripta Materialia, 2002, Vol. 46, No. 9, P. 649-654.

55. Arroyave R., Shin D., Liu Z.K. Modification of the thermodynamic model for the Mg–Zr system // CALPHAD. 2005. Vol. 29. P. 230-238.

56. Bamberger M. Structural refinement of cast magnesium alloys // Materials Science and Technology. 2001. Vol. 17. P. 15-24.



57. Qian M., Das A. Grain refinement of magnesium alloys by zirconium: Formation of equiaxed grains // *Scripta Materialia*. 2006. Vol. 54. P. 881–886.
58. Vinotha, D., Raghukandan, K., Pillai, U.T., Pai, B.C. Grain refining mechanisms in magnesium alloys—An overview// *Transactions of the Indian Institute of Metals* 2009. Vol. 62. P. 521–532.
59. Yang W., Liu L., Zhang J., Ji S., Fan Z. Heterogeneous nucleation in Mg–Zr alloy under die casting condition. *Materials Letters*. 2015. Vol. 160. P. 263–267.
- 60.. Polmear, I.J. Magnesium alloys and applications. *Mater. Sci. Technol.* 1994. Vol. 10. P. 1-16.
61. I. Maxwell and A. Hellawell A simple model for grain refinement during solidification. *Acta Metallurgica*, Vol. 23, February 1975 p.229-237
62. M. A. Easton, D. H. Stjohn A model of grain refinement incorporating alloy constitution and potency of heterogeneous nucleant particles. *Acta mater.* 49 (2001) 1867–1878
63. I. Maxwell and A. Hellawell An analysis of the peritectic reaction with particular reference to Al-Ti alloys., *Acta Metallurgica* Vol. 13, August 1975 p.901-909
64. M.C. Flemings, *Solidification Processing*, (McGrawHill), New York, 1974.
65. Mingbo Yang, Fusheng Pan, Renju Cheng, Aitao Tang Effect of Mg–10Sr master alloy on grain refinement of AZ31 magnesium alloy *Materials Science and Engineering A* 491 (2008) 440–445
66. S.F. Liu, B. Li, X.H. Wang, W. Su, H. Han Refinement effect of cerium, calcium and strontium in AZ91 magnesium alloy *journal of materials processing technology* 209 (2009) 3999–4004
67. Desnain P, Fautrelle Y, Meyer JL, Riquet JP, Durand F. Prediction of equiaxed grain density in multicomponent alloys, stirred electromagnetically. *Acta metall.* 1990;38:1513–23.

68. Nagasivamuni B., Ravi K.R. An analytical approach to elucidate the mechanism of grain refinement in calcium added Mg–Al alloys//*Journal of Alloys and Compounds*, 2015, Vol. 622, P. 789-795.
69. Wang Y., Zeng X., Ding W., Luo A.A., Sachdev A.K. Grain Refinement of AZ31 Magnesium Alloy by Titanium and Low-Frequency Electromagnetic Casting//*Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, Vol. 38, No. 6, P. 1358-1366.
70. Laser T. et al. The influence of manganese on the microstructure and mechanical properties of AZ31 gravity die cast alloys // *Acta Mater.* 2006. Vol. 54, № 11. P. 3033–3041.
71. Cao P., Qian M., StJohn D.H. Effect of manganese on grain refinement of Mg–Al based alloys // *Scr. Mater.* 2006. Vol. 54, № 11. P. 1853–1858.
72. Б. Л. Бобрышев, В. С. Моисеев, И. А. Кипин, И. А. Петров Структура и свойства сплава МЛ5 при различных способах модифицирования // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия.* – 2019. – № 4. – С. 23-29. – DOI 10.17073/0021-3438-2019-4-23-29.
73. Y. Byun, S. Kwon, H.P. Ha, and J.K. Yoon: *Magnesium Alloys and Their Applications*, K.U. Kainer, ed., Wiley-VCH, New York, NY, 2003, pp. 713-718. <https://doi.org/10.1002/3527603565.ch113>
74. Cao P., Qian M., StJohn D.H. Effect of iron on grain refinement of high-purity Mg–Al alloys//*Scripta Materialia*, 2004, Vol. 51, No. 2, P. 125-129. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.03.039>
75. Bolzoni L., Nowak M., Yan F., Hari Babu N. Grain Refiner Development for Al Containing Mg Alloys//*Materials Science Forum*, 2013, Vol. 765, P. 145-149. [doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.765.145](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.765.145)
76. Gu Z.H., Wang H.Y., Zheng N., Zha M., Jiang L.L., Wang W., Jiang Q.C. Effect of melt superheating treatment on the cast microstructure of Mg–1.5Si–1Zn alloy//*Journal of Materials Science*, 2008, Vol. 43, No. 3, P. 980-984. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2275-5>

77. StJohn D.H., Easton M.A., Qian M., Taylor J.A. Grain Refinement of Magnesium Alloys: A Review of Recent Research, Theoretical Developments, and Their Application//Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, Vol. 44, Grain Refinement of Magnesium Alloys, No. 7, P. 2935-2949. DOI: 10.1007/s11661-012-1513-x
78. Liu M., Uggowitzer P.J., Nagasekhar A.V., Schmutz P., Easton M., Song G.-L., Atrens A. Calculated phase diagrams and the corrosion of die-cast Mg–Al alloys//Corrosion Science, 2009, Vol. 51, No. 3, P. 602-619. doi:10.1016/j.corsci.2008.12.015
79. Vinotha D., Raghukandan K., Pillai U.T.S., Pai B.C. Grain refining mechanisms in magnesium alloys — An overview//Transactions of the Indian Institute of Metals, 2009, Vol. 62, No. 6, P. 521-532. <https://doi.org/10.1007/s12666-009-0088-8>
80. Suresh M., Srinivasan A., Pillai U.T.S., Pai B.C. The effect of charcoal addition on the grain refinement and ageing response of magnesium alloy AZ91//Materials Science and Engineering: A, 2011, Vol. 528, No. 29-30, P. 8573-8578. doi:10.1016/j.msea.2011.08.004
81. Guang H., Xiangfa L., Haimin D. Grain refinement of Mg–Al based alloys by a new Al–C master alloy//Journal of Alloys and Compounds, 2009, Vol. 467, No. 1-2, P. 202-207. doi:10.1016/j.jallcom.2007.12.013
82. Han G., Liu X., Ding H. Grain refinement of AZ31 magnesium alloy by new Al-Ti-C master alloys//Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, Vol. 19, No. 5, P. 1057-1064. DOI: 10.1016/S1003-6326(08)60406-9
83. Suresh M., Srinivasan A., Pillai U.T.S., Pai B.C. Mechanism for Grain Refinement and Mechanical Properties of AZ91 Mg Alloy by Carbon Inoculation//Procedia Engineering, 2013, Vol. 55, P. 93-97. doi:10.1016/j.proeng.2013.03.225
84. Способ модифицирования магниевых сплавов системы Mg-Al-Zn-Mn/ Бобрышев Б.Л., Моисеев В.С., Ряховский А.П и др. / Патент РФ 2623965 Оpubл. 29.06.2017 Бюл. № 19

85. Бобрышев, Б. Л. Автоматизация бесфлюсовой плавки магниевых сплавов / Б. Л. Бобрышев, В. С. Моисеев, В. А. Сидякин // Прогрессивные литейные технологии : Труды X Международной научно-технической конференции, Москва, 09–13 ноября 2020 года. – Москва: Издательство "Маска", 2020. – С. 128-133.
86. Конторович, И. В., Смыков А. Ф., Моисеев В. С. Модифицирование магниевых сплавов системы Mg-Al-Zn хладоном-134а // Технология машиностроения. – 2012. – № 8. – С. 13-15.
87. Marukovich E.I., Stetsenko V.Y., Stetsenko A.V. About modification of foundry magnesium alloys//Litiyo i Metallurgiya (FOUNDRY PRODUCTION AND METALLURGY), 2023, N 3, С. 11-15.  
<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-3-11-15>
88. Мухина И. Ю., Дуюнова В. А. Основы технологии плавки магниевых сплавов в защитных средах //Литейное производство. – 2021. – №. 1. – С. 9-15.
89. Aarstad K. Protective films on molten magnesium: Ph.D thesis. Trondheim: Norwegian university of science and technology, 2004
90. Mirak A., Davidson C.J., Taylor J.A. Characterisation of fresh surface oxidation films formed on pure molten magnesium in different atmospheres. Corros. Sci. 2010. Vol. 52. Is. 6. P. 1992–2000.
91. Mirak A.R., Davidson C.J., Taylor J.A. Characterisation of fresh surface films formed on molten Mg–Nd alloy protected by different atmospheres. Appl. Surf. Sci. 2014. Vol. 301. P. 91–98.
92. Mirak A.R., Davidson C.J., Taylor J.A. Study on the early surface films formed on Mg-Y molten alloy in different atmospheres. J. Magnes. Alloy. 2015. Vol. 3, Is. 3. P. 173–179.
93. Xiong S., Wang X. Protection behavior of fluorine-containing cover gases on molten magnesium alloys. T. Nonferr. Metal. Soc. 2010. Vol. 20, Is. 7. P. 1228–1234.

94. Wiese B., Mendis C.L., Ovri H., Reichel H.P., Lorenz U., Kainer K.U., Hort. N. Role of CaO and Cover Gases on Protecting the Cast Surface of Mg. In: Proceedings of the 10th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications. Jeju: The Korean Institute of Metals and Materials, 2015. P. 11–16.
95. Wang X.-F., Xiong S.-M. Characterization of surface films formed on molten magnesium in atmospheres containing SO<sub>2</sub>. Mater. Chem. Phys. 2012. Vol. 135, Is. 2–3. P. 541–548.
96. Wang X.-F., Xiong S.-M. Oxidation behavior of molten magnesium in atmospheres containing SO<sub>2</sub>. Corros. Sci. 2011. Vol. 53, Is. 12. P. 4050–4057.
97. Wang X.-F., Xiong S.-M. Oxidation behavior of molten magnesium in atmospheres containing SO<sub>2</sub> and air in a sealed furnace. Corros. Sci. 2013. Vol. 66. P. 300–307.
98. Wang X., Xiong S. Protection behavior of SO<sub>2</sub>-containing cover gases to molten magnesium alloy. T. Nonferr. Metal. Soc. 2011. Vol. 21, Is. 4. P. 807–813.
99. Wang X., Xiong S. Characterization of the Protective Surface Films Formed on Molten AZ91D Magnesium Alloy in SO<sub>2</sub>/Air Atmospheres in a Sealed Furnace. J. Mater. Sci. Technol. 2014. Vol. 30, Is. 4. P. 353–358.
100. Wang X.-F., Xiong S.-M. Characterization of the Surface Film Formed on Molten AZ91D Magnesium Alloy in Atmospheres Containing SO<sub>2</sub>. Metall. Mater. Trans. A. 2012. Vol. 43, Is. 11. P. 4406–4413.
101. Holtzer M., Bobrowski A. Magnesium melt protection by covering gas. Arch. Foundr. Eng. 2008. Vol. 8. P. 131–136.
102. Xiong S.-M., Liu X.-L. Microstructure, Composition, and Depth Analysis of Surface Films Formed on Molten AZ91D Alloy under Protection of SF<sub>6</sub> Mixtures. Metall. Mater. Trans. A. 2007. Vol. 38, Is. 2. P. 428–434.
103. Lyon P., Rogers P.D., King J.F., Cashion S.P., Ricketts N.J. Magnesium melt protection at magnesium elektron using HFC-R134a. In: 2003 TMS Annual Meeting on Magnesium Technology. San Diego: TMS, 2003. P. 11–14.

104. Emami S., Sohn H.Y. Formation and Evaluation of Protective Layer over Magnesium Melt Under CO<sub>2</sub>/Air Mixtures. *Metall. Mater. Trans. B.* 2015. Vol. 46, No. 1. P. 226–234.
105. Yang S.-C., Lin Y.-C. Magnesium alloy melt protection by high-efficiency phase transition of carbon dioxide. *J. Clean. Prod.* 2013. Vol. 41. P. 74–81.
106. Balart M., Patel J., Fan Z. Melt Protection of Mg-Al Based Alloys. *Metals.* 2016. Vol. 6, Is. 6. P. 131.
107. Pettersen G., Øvrelid E., Tranell G., Fenstad J., Gjestland H. Characterisation of the surface films formed on molten magnesium in different protective atmospheres. *Mater. Sci. Eng.* 2002. Vol. A332. P. 285–294.
108. Emami S., Sohn H.Y., Kim H.G. Formation and Evaluation of Protective Layer Over Magnesium Melt Under SF<sub>6</sub>/Air Atmospheres. *Metall. Mater. Trans. B.* 2014. Vol. 45, Is. 4. P. 1370–1379.
109. Shih T.-S., Liu J.-B., Wei P.-S. Oxide films on magnesium and magnesium alloys. *Mater. Chem. Phys.* 2007. Vol. 104, Is. 2–3. P. 497–504.
110. Chen H., Liu J., Huang W. Oxidation behavior of molten magnesium in air/HFC-R134a atmospheres. *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41, Is. 23. P. 8017–8024.
111. Chen H. Effect of melt temperature on the oxidation behavior of AZ91D magnesium alloy in 1,1,1,2-tetrafluoroethane/air atmospheres. *Mater. Charact.* 2010. Vol. 61, Is. 9. P. 894–898.
112. Liu J.-R., Chen H.-K. Zhao L., Huang W.-D. Oxidation behaviour of molten magnesium and AZ91D magnesium alloy in 1,1,1,2-tetrafluoroethane/air atmospheres. *Corros. Sci.* 2009. Vol. 51, Is. 1. P. 129–134.
113. Zhao L., Liu J.-R., Chen H.-K., Huang W.-D. The characterization of surface films formed on molten magnesium and AZ91D alloy in air/1,1,1,2-tetrafluoroethane atmospheres. *J. Alloy. Compd.* 2009. Vol. 480, No. 2. P. 711–716.
114. Chen H., Gong Z. Oxidation behaviour of molten ZK60 and ME20 magnesium alloys with magnesium in 1,1,1,2-tetrafluoroethane/air atmospheres. *T. Nonferr. Metal. Soc.* 2012. Vol. 22, Is. 12. P. 2898–2905.

27. Cashion S.P., Ricketts N.J., Hayes P.C. Characterisation of protective surface films formed on molten magnesium protected by air/SF<sub>6</sub> atmospheres. *J. Light Met.* 2002. Vol. 2, Is. 1. P. 37–42.
115. Ha W., Kim Y.-J. Effects of cover gases on melt protection of Mg alloys. *J. Alloy. Compd.* 2006. Vol. 422, Is. 1–2. P. 208–213.
116. Chen H., Liu J., Huang W. Characterization of the protective surface films formed on molten magnesium in air/HFC-R134a atmospheres. *Mater. Charact.* 2007. Vol. 58, Is. 1. P. 51–58.
117. Huang Y.-B., Chung I.-S., You B.-S., Park W.-W., Choi B.-H. Effect of be addition on the oxidation behavior of Mg- Ca alloys at elevated temperature. *Met. Mater. Int.* 2004. Vol. 10, Is. 1. P. 7–11.
118. Hort N., Wiese B., Dieringa H., Kainer K.U. Protecting molten magnesium and its alloys. *La Metall. Ital.* 2016. Vol. 11, Is. 6. P. 105–108.
119. Prasad A., Shi Z., Atrens A. Influence of Al and Y on the ignition and flammability of Mg alloys. *Corros. Sci.* 2012. Vol. 55. P. 153–163.
120. Tan Q., Atrens A., Mo N., Zhang M.-X. Oxidation of magnesium alloys at elevated temperatures in air: A review. *Corros. Sci.* 2016. Vol. 112. P. 734–759.
121. Sakamoto M., Akiyama S., Ogi K. Suppression of ignition and burning of molten Mg alloys by Ca bearing stable oxide film. *J. Mater. Sci. Lett.* 1997. Vol. 16, Is. 12. P. 1048–1050.
122. Czerwinski F. The reactive element effect on high-temperature oxidation of magnesium. *Int. Mater. Rev.* 2015. Vol. 60, Is. 5. P. 264–296.
123. Regulation (EU) No 517/2014 of the European Parliament and of the Council of 16 April 2014 on fluorinated greenhouse gases and repealing Regulation (EC) No 842/2006Text with EEA relevance. P. 36.
124. Fan J., Yang C., Xu B. Effect of Ca and Y additions on oxidation behavior of magnesium alloys at high temperatures. *J. Rare Earth.* 2012. Vol. 30, Is. 5. P. 497–502.

125. Fan J., Chen Z., Yang W., Fang S., Xu B. Effect of yttrium, calcium and zirconium on ignition-proof principle and mechanical properties of magnesium alloys. *J. Rare Earth*. 2012. Vol. 30, Is. 1. P. 74–78.
126. Xu L.-H., Andrews A.M., Cavanagh R.R., Fraser G.T., Irikura K.K., Lovas F.J. Rotational and Vibrational Spectroscopy and Ideal Gas Heat Capacity of HFC 134a (CF<sub>3</sub>CFH<sub>2</sub>). *J. Phys. Chem. A*. 1997. Vol. 101. P. 2288–2297.
127. Czerwinski F. Overcoming barriers of magnesium ignition and flammability. *Advanced Materials & Processes*. 2014. Vol. 172. P. 28–31.
128. Marker T.R. Development of a Laboratory-Scale Flammability Test for Magnesium Alloys Used in Aircraft Seat Construction. Scientific Report No. DOT/FAA/TC-13/52. Springfield: National Technical Information Services (NTIS), 2014.
129. Tekumalla S., Gupta M. An insight into ignition factors and mechanisms of magnesium based materials: A review. *Materials & Design*. 2017. Vol. 113. P. 84–98. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.103>
130. Fan J.F., Yang Ch.L., Han G., Fang S., Yang W.D., Xu B.S. Oxidation behavior of ignition-proof magnesium alloys with rare earth addition. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509, Is. 5. P. 2137–2142. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.168>
131. Aydin D.S., Bayindir Z., Hoseini M., Pekguleryuz M.O. The high temperature oxidation and ignition behavior of Mg–Nd alloys part I: The oxidation of dilute alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 569. P. 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.130>
132. Zhao S., Zhou H., Zhou T., Zhang Z., Lin P., Ren L. The oxidation resistance and ignition temperature of AZ31 magnesium alloy with additions of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La. *Corrosion Science*. 2013. Vol. 67. P. 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.007>
133. Fan J.F., Cheng S.L., Xie H., Hao W.X., Wang M., Yang G.C., Zhou Y.H. Surface oxidation behavior of Mg–Y–Ce alloys at high temperature.



Metallurgical and Materials Transactions A. 2005. Vol. 36, Is. 1. P. 235–239.  
<https://doi.org/10.1007/s11661-005-0155-7>

134. Cheng C., Lan Q., Wang A., Le Q., Yang F., Li X. Effect of Ca additions on ignition temperature and multi-stage oxidation behavior of AZ80. *Metals*. 2018. Vol. 8. P. 766. <https://doi.org/10.3390/met8100766>

135. Inoue S.I., Yamasaki M., Kawamura Y. Formation of an incombustible oxide film on a molten Mg-Al-Ca alloy. *Corrosion Science*. 2017. Vol. 122. P. 118–122. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.01.026>

136. Kim Y.H., Kim W.J. Flame-resistant Ca-containing AZ31 magnesium alloy sheets with good mechanical properties fabricated by a combination of strip casting and high-ratio differential speed rolling methods. *Metals and Materials International*. 2015. Vol. 21. P. 374–381. <https://doi.org/10.1007/s12540-015-4338-5>

137. Дуюнова В.А., Леонов А.А., Трофимов Н.В., Ростовцева А.С. Особенности влияния качественного и количественного соотношения редкоземельных элементов в новом пожаробезопасном литейном магниевом сплаве. *Металлы*. 2021. No. 6. С. 34–38.

Duyunova V.A., Leonov A.A., Trofimov N.V., Rostovtseva A.S. Effect of Qualitative and Quantitative Ratios of Rare-Earth Elements in a New Fireproof Cast Magnesium Alloy. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. Vol. 2021, No. 11. P. 1409–1412. <https://doi.org/10.1134/S0036029521110033>

138. Konstantinov I.L., Baranov V.N., Sidelnikov S.B., Kulikov B.P., Bezrukikh A.I., Frolov V.F., Orelkina T.A., Voroshilov D.S., Yuryev P.O., Belokonova I.N. Investigation of the structure and properties of cold-rolled strips from experimental alloy 1580 with a reduced scandium content. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020. Vol. 109. P. 443–450. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05681-4>

139. Zhu Y.M., Morton A.J., Nie J.F. The 18R and 14H long-period stacking ordered structures in Mg–Y–Zn alloys. *Acta Materialia*. 2010. Vol. 58, Is. 8. P. 2936–2947. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.01.022>

140. Xu D., Han E.H., Xu Y. Effect of long-period stacking ordered phase on microstructure, mechanical property and corrosion resistance of Mg alloys: A review. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2016. Vol. 26, Is. 2. P. 117–128. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.03.006>
141. Luo S.Q., Tang A.T., Pan F.S., Song K., Wang W.Q. Effect of mole ratio of Y to Zn on phase constituent of Mg-Zn-Zr-Y alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011. Vol. 21, Is. 4. P. 795–800. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60783-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60783-8)
142. Xu D.K., Tang W.N., Liu L., Xu Y.B., Han E.H. Effect of W-phase on the mechanical properties of as-cast Mg–Zn–Y–Zr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 461, Is. 1–2. P. 248–252. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.096>
143. Xu D.K., Tang W.N., Liu L., Xu Y.B., Han E.H. Effect of Y concentration on the microstructure and mechanical properties of as-cast Mg–Zn–Y–Zr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 432, Is. 1–2. P. 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.123>
144. Gao, L., Chen, R.S., Han, E.H. Effects of rare-earth elements Gd and Y on the solid solution strengthening of Mg alloys // *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481, P. 379–384. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.131>
145. Stulikova, I., Smola, B., Cizek, J., Kekule, T., Melikhova, O., Kudrnova, H., Natural and artificial aging in Mg-Gd binary alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 738, P. 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.026>
146. Luo A.A. Magnesium casting technology for structural applications // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2013. Vol. 1, No. 1. P. 2–22.
147. Каблов Е.Н., Мухина И.Ю., Корчагина В.А. Присадочные материалы для формовочных смесей при литье магниевых сплавов // *Литейное производство*. 2007. № 5. С. 15–18.
148. Friedrich H.E., Mordike B.L. *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006. 677 с.

149. Дуюнова В.А., Мухина И.Ю., Уридия З.П. Новые противопригарные присадочные материалы для литейных форм магниевых отливок // Литейное производство. 2009. № 9. С. 15–18.
150. Дуюнова В.А. Методы защиты магниевых сплавов в отечественном литейном производстве с 1930-х гг. до настоящего времени // Литейщик России. 2010. № 10. С. 35–37.
151. Бобрышев Б.Л., Мухина И.Ю., Бобрышев Д.Б., Моисеев К.В., Кошелев А.О. Совершенствование технологии литья отливок ответственного назначения из магниевых сплавов в формы из ХТС // Научный электронный журнал «Новости материаловедения. Наука и техника». 2013. № 6. С. 6.
152. Дуюнова В.А., Мухина И.Ю., Уридия З.П. Новые составы и технология получения противопригарных присадочных материалов // Труды ВИАМ. 2014. № 11. С. 3.
153. Дуюнова В.А., Уридия З.П. Исследование воспламеняемости литейных магниевых сплавов системы Mg-Zn-Zr // Литейщик России. 2012. № 11. С. 21–23.
154. Chakrabarti A.K. Casting technology and cast alloys. New Delhi: PHI Learning Pvt. Ltd., 2005. 288 p.
155. Дуюнова В.А., Козлов И.А. Холоднотвердеющие формовочные смеси: перспективы использования при литье магниевых сплавов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 1. С. 41–43.
156. Stevenson A. Mg casting alloys for the aerospace challenge // JOM. 1987. Vol. 39, No. 5. P. 16–19.
157. Avedesian M.M., Baker H. ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys. Ohio: ASM International, 1999. 314 p.
158. Thompson P.J. Magnesium alloy castings – past and present // Proceedings of 67th World Foundry Congress (wfc06): Casting the Future. (Harrogate, 5–7 june 2006). Harrogate: Curran Associates Inc, 2006. P. 142.

159. Pisarek B.P., Rapiejko C., Świącik R., Pacyniak T. Effect of Inhibitor Coating of a Ceramic Mould on the Surface Quality of an AM60 Alloy Cast with Cr and V // Archives of foundry engineering. 2015. Vol. 15, No. 3. P. 51–56.
160. Jafari H., Idris M.H., Ourdjini A.A Review of Ceramic Shell Investment Casting of Magnesium Alloys and Mold-Metal Reaction Suppression // Materials and Manufacturing Processes. 2013. Vol. 28, No. 8. P. 843–856.
161. Herrero-Dorca N., Etxeberria H.S., Hurtado I., Andres U., Rodriguez P., Arruebarrena G. Analysis of different inhibitors for magnesium investment casting // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2011. Vol. 27. P. 012072.
162. Голотенков О.Н. Формовочные материалы. Учебное пособие. – Пенза: Изд. Пенз. гос. ун-та, 2009. – 164 с.
163. Snelling D., Williams C., Druschitz A.A. Comparison of binder burnout and mechanical characteristics of print- ed and chemically bonded sand molds // Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, TX. (August, 2014). – P. 197–209.
164. Белов В.Д., Пикунов М.В., Тен Э.Б. и др. Литейное производство: учеб.; под ред. В.Д. Белова. – 3-е изд. – М.: Изд. дом МИСиС, 2015.
165. Zhao X., Ning Zh., Li Zh., Zou W., Li B., Huang Y., Cao F., Sun J. Evolved gas analysis of PEP-SET sand by TG and FTIR // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2017. – T. 127. – P. 490–495.
166. Bernard A., Delplace J.C., Perry N., Gabriel S. Integration of CAD and rapid manufacturing for sand casting optimization // Rapid Prototyping Journal. – 2003. – Vol. 9. – №5. – P. 327–333.
167. Карпов И.А., Савельева М.О. Материалы, применяемые в производстве песчано-полимерных литейных форм методом селективного отверждения песчаной смеси; сравнение их свойств, характеристик и особенностей // Молодежный научно-технический вестник. – 2017. – № 1. – С. 1–2.

168. Snelling D., Blount H., Forman Ch., Ramsburg K., Wentzel A., Williams Ch., Druschitz A. The effects of 3D printed molds on metal castings // In Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium (2013). – P. 827–845.
169. Xingwei Z., Jie D., Wencai L. et al. Microstructure and mechanical properties of NZ30K alloy by semicontinuous direct chill and sand mould casting processes // China foundry. 2011. V. 8. No. 1. P. 41 – 46.
170. Penghuai F., Liming P., Haiyan J. et al. Chemical composition optimization of gravity cast Mg–yNd–xZn–Zr alloy // Materials Science and Engineering A. 2008. V. 496. P. 177 – 188.
171. Gandel D.S., Easton M.A., Gibson M.A. et al. CALPHAD simulation of the Mg-(Mn, Zr)-Fe system and experimental comparison with as-cast alloy microstructures as relevant to impurity driven corrosion of Mg-alloys // Materials Chemistry and Physics. 2014. V. 143. P. 1082 – 1091.
172. Chang J.-W., Fu P.-H., Guo X.-W. et al. The effects of heat treatment and zirconium on the corrosion behaviour of Mg–3Nd–0.2Zn–0.4Zr (wt.%) alloy // Corrosion Science. 2007. V. 49. P. 2612 – 2627.
173. Колтыгин А.В. Анализ возможных фазовых превращений при кристаллизации и их влияние на литую структуру в сплаве МЛ10 // МнТОМ. 2013. № 8. С. 25 – 28.
174. Gorsse S., Hutchinson C.R., Chevalier B. et al. A thermodynamic assessment of the Mg–Nd binary system using random solution and associate models for the liquid phase // Journal of Alloys and Compounds. 2005. V. 392. P. 253 – 262.
175. V. Kopp, W. Lefebvre, and C. Pareige/ Determination of the Mg-Rich Phase Boundary Of the Binary Mg-Nd Phase Diagram by Means Of Atom Probe Tomography // Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol. 32 No. 4, 2011, p. 298–301.
176. L.L. Rokhlin, T.V. Dobatkina, I.E. Tarytina, V.N. Timofeev, E.E. Balakhchi/ Peculiarities of the phase relations in Mg-rich alloys of the Mg–Nd–Y system // Journal of Alloys and Compounds Vol. 367, 2004, p.17–19

177. Meng Fan-gui, Liu Hua-shan, Liu Li-bin, Jin Zhan-peng/ Thermodynamic optimization of Mg-Nd system // Trans. Nonferrous Met. Soc. China Vol. 17, 2007, p. 77–81
178. StJohn D.H., Qian M., Easton M.A. et al. Grain Refinement of Magnesium Alloys // Metallurgical and materials transactions A. 2005. V. 36A. P. 1669 – 1979.
179. Vinotha D., Raghukandan K., Pillai U.T.S. et al. Grain refining mechanisms in magnesium alloys – An overview // Transactions of The Indian Institute of Metals. 2009. V. 62. No. 6. P. 521 – 532.
180. Lee Y.C., Dahle A.K., StJohn D.H. The Role of Solute in Grain Refinement of Magnesium // Metallurgical And Materials Transactions A. 2000. V. 31A. P. 2895 – 2906.
181. Wang C., Sun M., Zheng F. et al. Ding Improvement in grain refinement efficiency of Mg-Zr master alloy for magnesium alloy by friction stir processing // Journal of Magnesium and Alloys. 2014. V. 2. P. 239 – 244.
182. Колтыгин, А. В., Баженов В. Е., Никитина А. А. Влияние неодима и циркония на структуру литейного магниевых сплава МЛ10 (NZ30K) // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2017. – № 7(745). – С. 26-32.
183. Производство магниевых-циркониевых лигатур и сплавов. Г.И. Белкин, М.: ЗАО «Металлургиздат», 2001. – 216 с.
184. H. Okamoto Mg-Zr (Magnesium-Zirconium) // Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Volume 28, Number 3 (2007), p.305-306;
185. By A. A. Nayeab-Hashemi and J. B. Clark The Mg-Zr (Magnesium-Zirconium) System // Bulletin of Alloy Phase Diagrams Vol. 6 No. 3 1985
186. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.: Учеб. Пособие для вузов. – 4-е изд. Доп. И перераб. – М.: «МИСиС», 2002. – 360 с.
187. М.В. Чухров Модифицирование магниевых сплавов М: Металлургия, 1972, с. 176

188. А.В. Колтыгин, Т.А. Базлова, И.В. Плисецкая Влияние кальция на процесс получения и структуру магния, выплавленного в условиях бесфлюсовой плавки// *Металловедение и термическая обработка металлов*, №10 (688), 2012, с. 50-54
189. Особенности лигатуры Mg-Zr, полученной различными способами / А. В. Колтыгин, В. Е. Баженов, Э. А. Нобатов // *Прогрессивные литейные технологии : Труды VIII Международной научно-практической конференции*, Москва, 16–20 ноября 2015 года / Под редакцией В.Д. Белова и Н.А. Белова. – Москва: ООО "Лаборатория рекламы и печати", 2015. – С. 100-104.
190. Рекристаллизация металлов и сплавов. С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина. 3-е изд. - М.: «МИСиС», 2005. - 432 с.
191. Границы кристаллов в литых металлах и сплавах. Б.А. Мовчан.: «Техника», 1970. -212 с.
192. Chang J.-W., Guo X.-W., Fu P.-H., Peng L.-M., Ding W.-J. Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behavior of Mg–3Nd–0.2Zn–0.4Zr (wt.%) alloy // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52. P. 3160–3167.
193. Zheng X., Dong J., Xiang Y., Chang J., Wang F., Jin L., Wang Y., Ding W. Formability, mechanical and corrosive properties of Mg–Nd–Zn–Zr magnesium alloy seamless tubes // *Material and Design*. 2010. Vol. 31. P. 1417–1422.
194. Уридия З.П., Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Козлов И.А. Причины флюсовой коррозии в отливках из жаропрочного литейного магниевого сплава МЛ10 // *Труды ВИАМ*. 2016. № 12. С. 13–20.
195. Уридия З.П., Мухина И.Ю., Фролов А.В., Леонов А.А. Исследование микроструктуры магниево-циркониевой лигатуры и жаропрочного литейного магниевого сплава МЛ10 // *Труды ВИАМ*. - 2015. - № 10. – С. 32–40.
196. Колтыгин А.В., Белов В.Д., Баженов В.Е. Влияние особенностей кристаллизации магниевого сплава МЛ10 на ликвацию циркония в процессе плавки // *Металлы*. 2013. № 1. С. 78–83.

197. Мухина И.Ю., Уридия З.П. Ликвация в отливках из магниевых сплавов, содержащих цирконий // Труды ВИАМ. 2015. № 8. С. 23–29.
198. T. Bhattacharjee, C.L. Mendis, T.T. Sasaki, T. Ohkubo, K. Hono. Effect of Zr addition on the precipitation in Mg–Zn-based alloy // Scripta Mater. 2012. Vol. 67. P. 967–970.
199. Nie J.-F. Precipitation and Hardening in Magnesium Alloys // Metall. Mater. Trans. A. 2012. Vol. 43. P. 3891–3939.
200. Antion C., Donnadieu P., Deschamps A., Tassin C., Pisch A. Hardening precipitation in a Mg–4Y–3RE alloy // Acta Materialia. 2003. Vol. 51, № 18. P. 5335–5348.
201. Penghuai F., Liming P., Haiyan J., Jianwei C., Chunquan Z. Effects of heat treatments on the microstructures and mechanical properties of Mg–3Nd–0.2Zn–0.4Zr (wt.%) alloy // Materials Science and Engineering: A. 2008. Vol. 486, № 1–2. P. 183–192.
202. Nie J. F., Muddle B. C. Characterisation of strengthening precipitate phases in a Mg–Y–Nd alloy // Acta Materialia. 2000. Vol. 48. P. 1691–1703.
203. Zhao H.D., Qin G.W., Ren Y.P., Pei W.L., Chen D., Guo Y. The maximum solubility of Y in  $\alpha$ -Mg and composition ranges of Mg<sub>24</sub>Y<sub>5–x</sub> and Mg<sub>2</sub>Y<sub>1–x</sub> intermetallic phases in Mg–Y binary system // Journal of Alloys and Compounds. 2011. Vol. 509, № 3. P. 627–631.
204. Chia T.L., Easton M.A., Zhu S.M., Gibson M.A., Birbilis N., Nie J.F. The effect of alloy composition on the microstructure and tensile properties of binary Mg–rare earth alloys // Intermetallics. 2009. Vol. 17, № 7. P. 481–490.
205. Rokhlin L.L., Dobatkina T.V., Tarytina I.E., Timofeev V.N., Balakhchi E.E. Peculiarities of the phase relations in Mg-rich alloys of the Mg–Nd–Y system // Journal of Alloys and Compounds. 2004. Vol. 367, № 1–2. P. 17–19.
206. Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Фролов А.В., Уридия З.П. Влияние легирования РЗМ на жаропрочность литейных магниевых сплавов // Metallurgia машиностроения. 2014. № 5, С. 34–38.



207. Changjiang S., Qingyou H., Qijie Z. Review of grain refinement methods for as-cast microstructure of magnesium alloy // China foundry. 2009. Vol. 6. P. 93–103.
208. Chandler H. (Ed.) Heat treater's guide: practices and procedures for nonferrous alloys. Ohio: ASM International, 1996.
209. Nie J.F., Muddle B.C. Precipitation in magnesium alloy WE54 during isothermal ageing at 250 °C // Scripta Materialia. 1999. Vol. 40, № 10, P. 1089–1094.
210. Nie J.F. Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys // Scripta Materialia. 2003. Vol. 48, № 8. P. 1009–1015.
211. Mengucci P., Barucca G., Riontino G., Lussana D., Massazza M., Ferragut R., Hassan Aly E. Structure evolution of a WE43 Mg alloy submitted to different thermal treatments // Materials Science and Engineering: A. 2008. Vol. 479, № 1–2. P. 37–44.
212. Kumar N., Choudhuri D., Banerjee R., Mishra R.S. Strength and ductility optimization of Mg–Y–Nd–Zr alloy by microstructural design // International Journal of Plasticity. 2015. Vol. 68. P. 77–97.
213. Feng H., Liu H., Cao H., Yang Y., Xu Y., Guan J. Effect of precipitates on mechanical and damping properties of Mg–Zn–Y–Nd alloys // Materials Science and Engineering: A. 2015. Vol. 639. P. 1–7.
214. Suzuki M., Kimura T., Koike J., Maruyama K. Effects of zinc on creep strength and deformation substructures in Mg–Y alloy // Materials Science and Engineering: A. 2004. Vol. 387-389. P. 706–709.
215. Колтыгин А.В., Баженов В.Е., Летягин Н.В., Белов В.Д. Влияние химического состава и режимов термической обработки на фазовый состав и механические свойства магниевых сплавов МЛ19. Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2017;(6). с. 20-30.

216. Gulliver G.H. The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys // *Journal of the Institute of Metals*. 1913. Vol. 9. P. 120-157.
217. Scheil E. Bemerkungen zur Schichtkristallbildung // *Zeitschrift für Metallkunde*. 1942. Vol. 34. P. 70-72.
218. Zhang H., Fan J., Zhang L. Wu G., Liu W., Cui W., Feng S. Effect of heat treatment on microstructure, mechanical properties and fracture behaviors of sand-cast Mg-4Y-3Nd-1Gd-0.2Zn-0.5Zr alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2016. Vol. 677, P. 411–420.
219. Rzychoń T., Kielbus A., Microstructure of WE43 casting magnesium alloys // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2007. Vol. 21, P 31–34.
220. Rokhlin L. L. Magnesium alloys containing rare earth metals: structure and properties. London: Taylor & Francis, 2003.
221. Полмеар Я. Легкие сплавы: от традиционных до нанокристаллов. М: Техносфера, 2008, 463 с.
222. Kielbus A. Microstructure and Properties of Elektron 21 Magnesium Alloy. In “Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties” / ed. Czerwinski F. InTech, 2011. P. 281–296.
223. Уридия З.П., Мухина И.Ю. О герметизации отливок из магниевых и алюминиевых сплавов // *Литейное производство*. 2012. № 2. С. 14–16.
224. Flemings M.C. Solidification Processing. New York: McGraw Hill, 1974, 364p.
225. Gunasegaram D.R., Farnsworth D.J., Nguyen T.T. Identification of critical factors affecting shrinkage porosity in permanent mold casting using numerical simulations based on design of experiments // *Journal of Materials Processing Technology*. 2009. Vol. 209, Is. 3. P. 1209–1219.
226. Dahle A.K., StJohn D.H. Rheological behaviour of the mushy zone and its effect on the formation of casting defects during solidification // *Acta Materialia*. 1998. Vol. 47, Is. 1. P. 31–41.

227. Whittenberger E.J., Rhines F.N. Origin of Porosity in Castings of Magnesium-Aluminum and Other Alloys // JOM. 1952. Vol. 4. P. 409–420.
228. Dahle A.K., Lee Y.C., Nave M.D., Schaffer P.L., StJohn D.H. Development of the as-cast microstructure in magnesium–aluminium alloys // Journal of Light Metals. 2001. Vol. 1, Is. 1. P. 61–72.
229. Уридия З.П., Мухина И.Ю. Новые пропитывающие материалы для герметизации отливок из магниевых и алюминиевых сплавов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 8. С. 37-41.
230. Колтыгин А. В., Баженов В. Е., Плисецкая И. В., Целовальник Ю.В., Базлов А.И., Белов В.Д., Юдин В.А. Исследование склонности магниевых сплавов системы Mg-РЗМ-Zn-Zr к образованию негерметичности в отливках // Металлы. – 2021. – № 4. – С. 17-27.
231. Thermo-Calc Software TCMG4 Magnesium alloys database version 4 (accessed June 1, 2020).
232. Palumbo G., Piglionico V., Piccininni A. Guglielmi P., Sorgente D., Tricarico L. Determination of interfacial heat transfer coefficients in a sand mould casting process using an optimised inverse analysis // Appl. Thermal Eng. 2015. Vol. 78. P. 682–694.
233. Баженов В.Е., Петрова А.В., Колтыгин А.В., Целовальник Ю.В. Определение коэффициента теплопередачи между отливкой из сплава МЛ5 (AZ91) и формой из холоднотвердеющей смеси // Цветные металлы. 2017. № 8. С. 89–96.
234. Dantzig J. A., Rappaz M., Solidification, Lausanne: EPFL Press, 2009, 621 p.
235. Пикунов М.В. Плавка металлов, кристаллизация сплавов, затвердевание отливок: учебное пособие для вузов. Москва: Изд-во МИСиС, 2005, 415с.
236. Bowles A.L., Han Q., Horton J.A. Castability of magnesium alloys. In Conference Proceedings “Magnesium Technology 2005”. New Orleans: TMS, 2005. P. 187-192.

237. Schaffer P.L., Lee Y.C., Dahle A.K. The Effect of Aluminum Content and Grain Refinement on Porosity Formation in Mg-Al Alloys. In Conference Proceedings "Magnesium Technology 2001". New Orleans: TMS, 2001. P.87-94
238. Колтыгин А.В., Баженов В.Е., Целовальник Ю.В., Белов В.Д., Юдин В.А. Результаты компьютерного моделирования усадочной микропористости в корпусной отливке из сплава МЛ10 // Литейное производство. – 2020. – № 8. – С. 23-27.
239. Колтыгин А.В., Чупеева А.Н. Исследование влияния параметров литниково-питающих систем на заполнение и затвердевание тонкостенных отливок из магниевых сплавов // Литейщик России. – 2014. – №4. – С. 28–32.
240. Галдин Н.М. Литниковые системы для отливок из легких сплавов. – М.: Машиностроение, 1978. – 198 с
241. Патент № 2757572 С1 Российская Федерация, МПК С22С 23/06. Магниевый сплав для герметичных отливок : № 2020140251 : заявл. 08.12.2020 : опубл. 18.10.2021 / А. Б. Окулов, В. А. Юдин, А. В. Колтыгин, В.Е. Баженов, И.В. Плисецкая, В.Д. Белов ; заявитель Публичное акционерное общество "Авиационная корпорация "Рубин"
242. Hort N., Wiese B., Dieringa H., Kainer K.U. Protecting molten magnesium and its alloys // La Metallurgia Italiana. 2016. Vol. 11, No. 6. P. 105–108.
243. Balart M., Patel J., Fan Z. Melt Protection of Mg-Al Based Alloys // Metals. 2016. Vol. 6, No. 6. P. 131.
244. Holtzer M., Bobrowski A. Magnesium melt protection by covering gas // Archive of Foundry Engineering. 2008. Vol. 8. P. 131–136.
245. В. Е. Баженов, А. В. Колтыгин, А. Ю. Титов, А.А. Рижский, В.Д. Белов Исследование состава плен, образующихся на поверхности магниевового сплава МЛ19 при плавке в защитных газовых атмосферах // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2019. – № 5. – С. 56-66.

246. Choi B.-H., You B.-S., Park I.-M. Characterization of Protective Oxide Layers Formed on Molten AZ91 Alloy Containing Ca and Be // *Metals and materials international*. 2006. Vol. 12. No. 1. P. 63–67.
247. Xiaoqin Z., Qudong W., Yizhen L., Yanping Z., Wenjiang D., Yunhu Z. Influence of beryllium and rare earth additions on ignition-proof magnesium alloys // *Journal of Materials Processing Technology*. 2001. Vol. 112, No. 1. P. 17–23.
248. Na Z., Zhenyan Z., Jie D., Li J., Wenjiang D. Selective oxidation behavior of an ignition-proof Mg-Y-Ca-Ce alloy // *Journal of Rare Earths*. 2013. Vol. 31, No. 10. P. 1003–1008.
249. Lun Sin S., Elsayed A., Ravindran C. Inclusions in magnesium and its alloys: a review // *International Materials Reviews*. 2013. Vol. 58, No. 7. P. 419–436.
250. 3M™ Novec™ 612 Magnesium Protection Fluid. Product Information [Электронный ресурс] // URL: <https://multimedia.3m.com/mws/media/7139470/3m-novec-612-magnesium-protection-fluid.pdf> (Дата обращения 05.03.2024)
251. Патент № 2763844 С1 Российская Федерация, МПК С22С 1/02, С22С 23/00, В22D 21/04. Способ приготовления и подачи защитной газовой смеси для плавки магниевых сплавов: № 2021124118: заявл. 13.08.2021: опубл. 11.01.2022 / А. В. Колтыгин, В. Е. Баженов, А. В. Санников И.В. Плисецкая, В.Д. Белов, А.Б. Окулов, В.А. Юдин; заявитель Публичное акционерное общество «Авиационная корпорация «Рубин»
252. Koltygin A.V., Bazhenov V.E., Khasenova R.S., Komissarov A.A., Bazlov A.I., Bautin V.A. Effects of small additions of Zn on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of EW43 Mg alloys. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2019. Vol. 26, Is. 7. P. 858–868. <https://doi.org/10.1007/s12613-019-1801-1>

253. Zhu Y.M., Morton A.J., Nie J.F. The 18R and 14H long-period stacking ordered structures in Mg–Y–Zn alloys. *Acta Materialia*. 2010. Vol. 58, Is. 8. P. 2936–2947. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.01.022>
254. Колтыгин, А. В., Плисецкая И. В. О поведении кальция в литейных магниевых сплавах системы Mg-Al-Zn-Mn // *Литейное производство*. – 2010. – № 8. – С. 2-6.
255. Колтыгин, А. В., Базлова Т. А. Влияние малых добавок кальция на коррозионную стойкость сплавов системы Mg - Al - Zn - Mn // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2011. – № 12(678). – С. 14-18.
256. Колтыгин, А. В. Повышение стойкости Mg-сплавов к окислению малыми добавками кальция // *Литейное производство*. – 2012. – № 2. – С. 10-13.
257. Liu J., Bian D., Zheng Y., Chu X., Lin Y., Wang M., Lin Z., Li M., Zhang Y., Guan S. Comparative in vitro study on binary Mg-RE (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) alloy systems//*Acta Biomaterialia*, 2020, Vol. 102, P. 508-528.
258. I.Y. Mukhina, V.M. Lebedev, K.H. Kim, and D.K. Kim, Investigation of the microstructure and properties of castable neodymium-and yttrium-bearing magnesium alloys at elevated temperatures, *Met. Sci. Heat Treat.*, 39(1997), No. 5, p. 202.
259. G. Sha, J.H. Li, W. Xu, K. Xia, W.Q. Jie, and S.P. Ringer, Hardening and microstructural reactions in high-temperature equal-channel angular pressed Mg–Nd–Gd–Zn–Zr alloy, *Mater. Sci. Eng. A*, 527(2010), No. 20, p. 5092.
260. B.K. Park, J.H. Jun, and J.M. Kim, Influence of Zn addition on aging response and corrosion resistance of Mg–Gd–Nd–Zr alloy, *Mater. Trans.*, 49(2008), No. 5, p. 931.
261. S. Gavras, T. Subroto, R.H. Buzolin, N. Hort, and D. Tolnai, The role of Zn additions on the microstructure and mechanical properties of Mg–Nd–Zn alloys, *Int. J. Metalcast.*, 12(2018), No. 3, p. 428.

262. G.L. Bi, Y.D. Li, S.J. Zang, J.B. Zhang, Y. Ma, and Y. Hao, Microstructure, mechanical and corrosion properties of Mg–2Dy–xZn (x=0, 0.1, 0.5 and 1at.%) alloys, *J. Magnesium Alloys*, 2(2014), No. 1, p. 64.  
389(2004), p. 706.
263. Y.H. Kang, D. Wu, R.S. Chen, and E.H. Han, Microstructures and mechanical properties of the age hardened Mg–4.2Y–2.5Nd–1Gd–0.6Zr (WE43) microalloyed with Zn, *J. Magnesium Alloys*, 2(2014), No. 2, p. 109.
264. M. Nishijima, K. Hiraga, M. Yamasaki, and Y. Kawamura, The structure of Guinier-Preston zones in an Mg–2at% Gd–1at% Zn alloy studied by transmission electron microscopy, *Mater. Trans.*, 49(2008), No. 1, p. 227.
265. J.H. Li, G. Sha, P. Schumacher, and S.P. Ringer, Precipitation process in Mg–Nd–Zn–Zr–Gd/Y alloy, [in] *Proc. Symp. Magnesium Technology*, San Diego, 2011, p. 255.
266. X.W. Yu, B. Jiang, J.J. He, B. Liu, Z.T. Jiang, and F.S. Pan, Effect of Zn addition on the oxidation property of Mg–Y alloy at high temperatures, *J. Alloys Compd.*, 687(2016), p. 252.
267. P. Lyon, I. Syed, A.J. Boden, and K. Savage, Magnesium Alloys Containing Rare Earths, U.S. Patent, Appl. 13/121588, 2009.
268. J.L. Schenkel, Anodized Magnesium or Magnesium Alloy Piston and Method for Manufacturing the Same, U.S. Patent, Appl. 09/970822, 2001.
269. G.L. Xu, L.G. Zhang, L.B. Liu, Y. Du, F. Zhang, K. Xu, S.H. Liu, M.Y. Tan, and Z.P. Jin, Thermodynamic database of multi-component Mg alloys and its application to solidification and heat treatment, *J. Magnesium Alloys*, 4(2016), No. 4, p. 249.
270. Z.Q. Wang, B. Zhang, D.J. Li, R. Fritzsche, X.Q. Zeng, H.J. Roven, and W.J. Ding, Effect of heat treatment on microstructures and mechanical properties of high vacuum die casting Mg–8Gd–3Y–0.4Zr magnesium alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 24(2014), No. 12, p. 3762.

271. T.E. Quested, A.T. Dinsdale, and A.L. Greer, Thermodynamic modelling of growth-restriction effects in aluminium alloys, *Acta Mater.*, 53(2005), No. 5, p. 1323.
272. R. Schmid-Fetzer and A. Kozlov, Thermodynamic aspects of grain growth restriction in multicomponent alloy solidification, *Acta Mater.*, 59(2011), No. 15, p. 6133.
273. M. Yamasaki, M. Sasaki, M. Nishijima, K. Hiraga, and Y. Kawamura, Formation of 14H long period stacking ordered structure and profuse stacking faults in Mg–Zn–Gd alloys during isothermal aging at high temperature, *Acta Mater.*, 55(2007), No. 20, p. 6798.
274. Volkova E.F., Duyunova V.A., Mostyaev I.V., Akinina M.V. Regularities of the formation and features of the influence of a fine structure on the properties of a new-generation magnesium alloy//*Journal of «Almaz – Antey» Air and Defence Corporation*, 2020, N 1, C. 55-63. <https://doi.org/10.38013/2542-0542-2020-1-55-63>
275. H.H Zhang, J.F. Fan, L. Zhang, G.H. Wu, W.C. Liu, W.D. Cui, and S. Feng, Effect of heat treatment on microstructure, mechanical properties and fracture behaviors of sand-cast Mg–4Y–3Nd–1Gd–0.2Zn–0.5Zr alloy, *Mater. Sci. Eng. A*, 677(2016), p. 411.
276. S.A. El Majid, G. Atiya, M. Bamberger, and A. Katsman, Nucleation and growth of metastable phases in Mg–Nd, Mg–Gd and Mg–Gd–Nd based alloys, [in] *Proc. Symp. Magnesium Technology 2014*, San Diego, 2014, p. 179.
277. Y. Ali, D. Qiu, B. Jiang, F.S. Pan, and M.X. Zhang, Current research progress in grain refinement of cast magnesium alloys: A review article, *J. Alloys Compd.*, 619(2015), p. 639.
278. H.C. Pan, F.S. Pan, R.M. Yang, J. Peng, C.Y. Zhao, J. She, Z.Y. Gao, and A.T. Tang, Thermal and electrical conductivity of binary magnesium alloys, *J. Mater. Sci.*, 49(2014), No. 8, p.3107.



279. M. Yamasaki and Y. Kawamura, Thermal diffusivity and thermal conductivity of Mg–Zn–rare earth element alloys with long-period stacking ordered phase, *Scripta Mater.*, 60(2009), No. 4, p. 264.
280. Y.W. Song, E.H. Han, D.Y. Shan, C.D. Yim, and B.S. You The effect of Zn concentration on the corrosion behavior of Mg–xZn alloys, *Corros. Sci.*, 65(2012), p. 322.
281. E.L. Zhang, D.S. Yin, L.P. Xu, L. Yang, and K. Yang, Microstructure, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of Mg–Zn–Mn alloys for biomedical application, *Mater. Sci. Eng. C*, 29(2009), No. 3, p. 987.
282. Y. Yan, H.W. Cao, Y.J. Kang, K. Yu, T. Xiao, J. Luo, Y.W. Deng, H.J. Fang, H.Q. Xiong, and Y.L. Dai, Effects of Zn concentration and heat treatment on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of as-extruded Mg–Zn alloys produced by powder metallurgy, *J. Alloys Compd.*, 693(2017), p. 1277.
283. H. Hermawan, D. Dubé, and D. Mantovani, Developments in metallic biodegradable stents, *Acta Biomater.*, 6(2010), No. 5, p. 1693.
284. Патент № 2687359 С1 Российская Федерация, МПК С22С 23/06. Литейный магниевый сплав: № 2018141261 : заявл. 23.11.2018 : опубл. 13.05.2019 / А. В. Колтыгин, В. Е. Баженов, В. Д. Белов, С. В. Матвеев ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС".
285. Koltygin, A.V., Bazhenov, V.E., Khasenova, R.S., Komissarov A.A., Bazlov A.I., and Bautin V.A., Effects of small additions of Zn on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of WE43B Mg alloys. // *Int J Miner Metall Mater* 26, 2019. P.858–868.
286. Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Sung M.C., Park S.H., Tselovalnik Y.V., Stepashkin A.A., Rizhsky A.A., Belov M.V., Belov V.D., Malyutin K.V. Development of Mg–Zn–Y–Zr casting magnesium alloy with high thermal

conductivity. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. Vol. 9, Is. 5. P. 1567–1577.  
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.11.020>

287. Kirkland N.T., Birbilis N., Staiger M.P. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: a critical review of current methodologies and their limitations. *Acta Biomaterialia*. 2012. Vol. 8, Is. 3. P. 925–936.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.014>

288. ASTM Standard G1-03. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. West Conshohocken: ASTM International, 2011.

289. ASTM Standard G102-89, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. West Conshohocken: ASTM International, 2015.

290. Баженов В.Е., Пикунов М.В., Сафронова А.А., Целовальник Ю.В. Исследование горячеломкости сплавов системы Al-Zn. *Металлы*. 2017. No. 5. С. 37–44.

291. Баженов В.Е., Колтыгин А.В., Титов А.Ю., Белов В.Д., Павлинич С.П. Влияние ингибиторов горения на прочность форм из ХТС и состав оксидной пленки на поверхности отливок из сплава МЛ19. *Литейное производство*. 2019. No. 5. С. 8–14.

292. Колтыгин А.В., Баженов В.Е. Структура и свойства магниевого сплава МЛ10 (NZ30K), используемого в качестве шихты для производства отливок. *Цветные металлы*. 2017. No. 7. С. 68–72.

293. Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Sung M.C., Park S.H., Titov A.Yu., Bautin V.A., Matveev S.V., Belov M.V., Belov V.D., Malyutin K.V. Design of Mg-Zn-Si-Ca casting magnesium alloy with high thermal conductivity. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020. Vol. 8, Is. 1. P. 184–191.

294. Li C.Q., Xu D.K., Zeng Z.R., Wang B.J., Sheng L.Y., Chen X.B., Han, E.H. Effect of volume fraction of LPSO phases on corrosion and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloys. *Materials & Design*. 2017. Vol. 121. P. 430–441.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.078>

295. Баженов В.Е., Санников А.В., Саидов С.С., Рижский А.А., Колтыгин А.В., Белов В.Д., Юдин В.А. Влияние содержания легирующих элементов и скорости охлаждения на коррозионную стойкость сплава МЛ10. Литейное производство. 2020. No. 12. С. 13–18.
296. Bazhenov V.E., Saidov S.S., Tselovalnik Yu.V., Voropaeva O.O., Plisetskaya I.V., Tokar A.A., Bazlov A.I., Bautin V.A., Komissarov A.A., Koltygin A.V., Belov V.D. Comparison of castability, mechanical, and corrosion properties of Mg-Zn-Y-Zr alloys containing LPSO and W phases. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2021. Vol. 31, Is. 5. P. 1276–1290. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65577-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65577-2)
297. Jiang D.T., Mukherjee A.K. Spark Plasma Sintering of an Infrared-Transparent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO Nanocomposite. Journal of the American Ceramic Society. 2010. Vol. 93, Is. 3. P. 769–773. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03444.x>
298. Баженов В.Е., Баранов И.И., Лыскович А.А., Колтыгин А.В., Санников А.В., Кярамян К.А., Белов В.Д., Павлинич С.П. Исследование литейных, механических, коррозионных свойств и пожароопасности магниевых сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43. Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya. 2023;1(1):39-55. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-39-55>
299. Zhang J., Liu S., Wu R., Hou L., Zhang M. Recent developments in high-strength Mg-RE-based alloys: Focusing on Mg-Gd and Mg-Y systems. Journal of Magnesium and Alloys. 2018;6(3):277–291. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.08.001>
300. Елкин Ф.М. Деформируемые магниевые сплавы: современное состояние и перспективы // Технология легких сплавов. 2009. №3. С. 9–20.
301. Мостяев И.В. РЗЭ – фактор качественного повышения свойств магниевых сплавов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №7. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-2-2.

302. Волкова Е.Ф., Рохлин Л.Л., Бецофен С.Я., Акинина М.В. Исследование влияния РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп на свойства магниевых сплавов // Технология легких сплавов. 2014. №2. С. 42–48.
303. Л. Л. Рохлин, Т. В. Добаткина, Н. И. Никитина, И.Е Тарытина., В.Н.Тимофеев, Влияние церия на кинетику распада пересыщенного твердого раствора в сплавах Mg-Y // Физика металлов и металловедение. 2005. Т. 100, № 2. С. 70-75. EDN HSEXHP.
304. Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В., Тимофеев В.Н., Тарытина И.Е. Распад пересыщенного твердого раствора в тройном сплаве Mg-Nd-Y // Физика металлов и металловедение. 2004. Т. 97. № 1.С. 71-77. EDN: OXKOCV
305. Морозова Г. И., Фазовый состав и коррозионная стойкость магниевых сплавов. Металловедение и термическая обработка металлов. 2008; 3(633): 8-12.
306. Wei X., Jin L., Dong S., Wang F., Dong J. Effect of Zn/(Gd+Y) ratio on the microstructure evolution and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy. Materials Characterization. 2020;169:110670. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110670>
307. Zheng J., Yan Z., Ji J., Shi Y., Zhang H., Zhang Z., Xue Y. Effect of heat treatment on mechanical properties and microstructure evolution of Mg-9.5Gd-4Y-2.2Zn-0.5Zr alloy. Journal of Magnesium and Alloys. 2022;10(4):1124–1132. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.018>
308. Liu W., Zhou B., Wu G., Zhang L., Peng X., Cao L. High temperature mechanical behavior of low-pressure sand-cast Mg–Gd–Y–Zr magnesium alloy. Journal of Magnesium and Alloys. 2019;7(4):597–604. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.07.006>
309. Патент № 2786785 С1 Российская Федерация, МПК С22С 23/06. Высокопрочный литейный магниевый сплав : № 2022123699 : заявл. 06.09.2022 : опубл. 26.12.2022 / А. В. Колтыгин, А. В. Павлов, В. Е. Баженов, В. Д. Белов ; заявитель Федеральное государственное автономное

образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС".

310. N. Birbilis, M.A. Easton, A.D. Sudholz, S.M. Zhu, M.A. Gibson, On the corrosion of binary magnesium-rare earth alloys, *Corrosion Science*, 2009, 51(3): p. 683-689.

311. Zhou B., Liu W., Wu G., Zhang L., Zhang X., Ji H., Ding W. Microstructure and mechanical properties of sand-cast Mg-6Gd-3Y-0.5Zr alloy subject to thermal cycling treatment. *Journal of Materials Science & Technology*. 2020;43:208–219. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.013>

312. Pan F., Yang M., Chen X. A Review on Casting Magnesium Alloys: Modification of Commercial Alloys and Development of New Alloys//*Journal of Materials Science & Technology*, 2016, Vol. 32, No. 12, P. 1211-1221.

313. He S.M., Zeng X.Q., Peng L.M., Gao X., Nie J.F., Ding W.J. Precipitation in a Mg–10Gd–3Y–0.4Zr (wt.%) alloy during isothermal ageing at 250°C. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006;421(1–2):309–313. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.046>

314. Kubásek J., Vojtěch D. Structural and corrosion characterization of biodegradable Mg–RE (RE=Gd, Y, Nd) alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2013;23(5):1215–1225. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62586-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62586-8)

315. Колтыгин, А. В. Применение компьютерных технологий в производстве отливок ответственного назначения из сплавов на основе магния, алюминия и титана / А. В. Колтыгин // *Цветные металлы*. – 2012. – № 11. – С. 72-77.

316. Патент № 2697680 С1 Российская Федерация, МПК В22С 3/00. Противопригарная краска для песчаных форм и стержней, используемых при литье магниевых сплавов: № 2018145007 : заявл. 19.12.2018 : опубл. 16.08.2019 / В. Д. Белов, А. В. Колтыгин, С. В. Матвеев, С.П. Павлинич, Д.Н.Дмитриев; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное

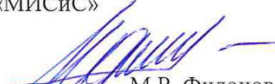
учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС".

317. Патент № 2745049 С1 Российская Федерация, МПК С22В 9/05. Устройство для рафинирования жидкого магниевого сплава продувкой : № 2020126310 : заявл. 07.08.2020: опубл. 18.03.2021 / А. Б. Окулов, В. А. Юдин, А. В. Колтыгин, В.Е. Баженов, А.А. Никитина, В.Д. Белов.; заявитель Публичное акционерное общество "Авиационная корпорация "Рубин".

## Приложения

### Документы, подтверждающие внедрение разработанных решений на производстве

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по науке и инновациям  
НИТУ «МИСиС»

  
М.Р. Филонов  
2021 г.  


УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный директор  
ПАО АК «Рубин»

  
И.А. Ряпин  
2021 г.  


#### АКТ 5.2.1 ПИ приемочных испытаний

группового технологического процесса производства магниевых отливок корпусов  
гидроприводов для авиастроения  
Соглашение №075-11-2019-045 от 22.11.2019 г.

«25» 11 2021 г.

г. Балашиха

Комиссия в составе:

|                |                                                                                  |                                               |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| председатель   | Главный металлург                                                                | М.А. Живохин                                  |
| члены комиссии | Заместитель главного металлурга<br>Начальник цеха №42<br>Инженер-технолог 1 кат. | В.В. Гусева<br>К.Е. Мещеряков<br>А.А. Бугрова |

В период с «12» 11 2021 г по «25» 11 2021 г. проверила факт выполнения приемочных испытаний группового технологического процесса производства магниевых отливок корпусов гидроприводов для авиастроения (объект испытаний), а именно:

| № п/п | Наименование объекта испытаний                                                                           | Обозначение объекта испытаний |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1     | Групповой технологический процесс производства магниевых отливок корпусов гидроприводов для авиастроения | МГТК.01310.00024              |

#### 1. Комиссии предъявлены:

1.1. Технические требования к результатам выполнения комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства с участием российского высшего учебного заведения, Соглашение №075-11-2019-045 от 22.11.2019 г.

1.2. Комплект технологической документации на групповой технологический процесс производства магниевых отливок корпусов гидроприводов для авиастроения МГТК.01310.00024.

1.3. Программа и методики приемочных испытаний группового технологического процесса производства магниевых отливок корпусов гидроприводов для авиастроения МГТК.01310.00024.005 ПМ.

1.4. Акты изготовления опытных образцов форм:

№ 5.2.1.1/1 от 20.07.2021 г.;  
№ 5.2.1.1/2 от 24.09.2021 г.;  
№ 5.2.1.1/3 от 12.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.2/1 от 11.08.2021 г.;  
№ 5.2.1.2/2 от 28.10.2021 г.;  
№ 5.2.1.2/3 от 12.11.2021 г.  
1.5. Акт изготовления опытных образцов отливок № 5.2.1.3 от 18.11.2021 г.  
1.6. Протоколы приемочных испытаний:  
№ 5.2.1.1 от 12.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.2 от 12.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.3 от 17.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.4 от 17.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.5 от 12.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.6 от 12.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.7 от 12.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.8 от 12.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.9 от 17.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.10 от 17.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.11 от 17.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.12 от 18.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.13 от 17.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.14 от 17.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.15 от 18.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.16 от 18.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.17 от 24.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.18 от 22.11.2021 г.

## **2. Комиссией установлено:**

2.1. Приемочные испытания по Программе и методикам приемочных испытаний группового технологического процесса производства магниевых отливок корпусов гидроприводов для авиастроения МГТК.01310.00024.005 ПМ выполнены полностью.

2.2. Объект испытаний выдержал приемочные испытания по Программе и методикам МГТК.01310.00024.005 ПМ.

2.3. Комплект технологической документации на групповой технологический процесс МГТК.01310.00024 оформлен в соответствии с ЕСТД.

## **3. Выводы**

3.1. Объект испытаний полностью соответствует техническим требованиям, перечисленным в Программе и методиках МГТК.01310.00024.005 ПМ.

3.2. Объект испытаний может быть использован для производства магниевых отливок корпусов гидроприводов для авиастроения.

3.3. Рекомендуются присвоить комплекту технологической документации на групповой технологический процесс МГТК.01310.00024 литеру О<sub>1</sub>.

## **Приложения:**

1. Акты изготовления опытных образцов форм:

№ 5.2.1.1/1 от 20.07.2021 г.;  
№ 5.2.1.1/2 от 24.09.2021 г.;  
№ 5.2.1.1/3 от 12.11.2021 г.;  
№ 5.2.1.2/1 от 11.08.2021 г.;  
№ 5.2.1.2/2 от 28.10.2021 г.;  
№ 5.2.1.2/3 от 12.11.2021 г.



2. Акт изготовления опытных образцов отливок № 5.2.1.3 от 18.11.2021 г.

3. Протоколы приемочных испытаний:

№ 5.2.1.1 от 12.11.2021 г.;

№ 5.2.1.2 от 12.11.2021 г.;

№ 5.2.1.3 от 17.11.2021 г.;

№ 5.2.1.4 от 17.11.2021 г.;

№ 5.2.1.5 от 12.11.2021 г.;

№ 5.2.1.6 от 12.11.2021 г.;

№ 5.2.1.7 от 12.11.2021 г.;

№ 5.2.1.8 от 12.11.2021 г.;

№ 5.2.1.9 от 17.11.2021 г.;

№ 5.2.1.10 от 17.11.2021 г.;

№ 5.2.1.11 от 17.11.2021 г.;

№ 5.2.1.12 от 18.11.2021 г.;

№ 5.2.1.13 от 17.11.2021 г.;

№ 5.2.1.14 от 17.11.2021 г.;

№ 5.2.1.15 от 18.11.2021 г.;

№ 5.2.1.16 от 18.11.2021 г.;

№ 5.2.1.17 от 24.11.2021 г.;

№ 5.2.1.18 от 22.11.2021 г.

Председатель комиссии

М.А. Живохин

Члены комиссии

В.В. Гусева

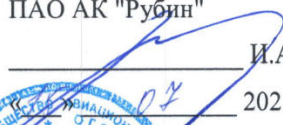
К.Е. Мещеряков

А.А. Бугрова

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор

ПАО АК "Рубин"

  
И.А. Ряпин

2021 г.



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям

НИТУ «МИСиС»

  
М.Р. Филонов

2021 г.



**ПРОГРАММА И МЕТОДИКИ  
ПРИЕМОЧНЫХ ИСПЫТАНИЙ**

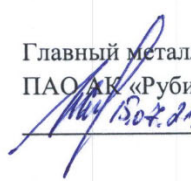
группового технологического процесса производства магниевых отливок корпусов  
гидроприводов для авиастроения (ТП1, ТП2, ТП3)

МГТК.01310.00024.005 ПМ

От Заказчика:

Главный металлург

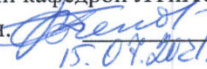
ПАО АК «Рубин»,

  
М.А. Живохин

От Исполнителя:

Руководитель проекта,

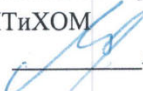
заведующий кафедрой ЛТиХОМ,

проф., д.т.н.  В.Д. Белов

Ответственный исполнитель проекта,

доцент кафедры ЛТиХОМ

доц., к.т.н.

 А.В. Колтыгин

Метролог

 А.В. Фадеев

15.07.21

Москва, 2021

СОГЛАСОВАНО

Технический директор-  
главный инженер ПАО «Кузнецов»

С.Ф. Кретов

« 1 » ноября 2019 г.



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям

НИТУ «МИСиС»

М.Р. Филонов

2019 г.



### АКТ

#### приемочных испытаний

комплексного группового технологического процесса производства крупногабаритных магниевых отливок из сплава МЛ19 для промышленных газотурбинных двигателей энергетических установок и станций перекачки газа МГТК.01310.00021 (Комплексный ТП)

Договор от «31» января 2017 г. № 002180

«01» ноября 2019 г.

г. Самара

Комиссия в составе:

|                |                                                                             |                                |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| председатель   | Заведующий кафедрой ЛТХОМ,<br>проф., д.т.н. (НИТУ «МИСиС»)                  | Белов Владимир<br>Дмитриевич   |
| члены комиссии | Доцент кафедры ЛТХОМ,<br>к.т.н. (НИТУ «МИСиС»)                              | Колтыгин Андрей<br>Вадимович   |
|                | Начальник технологического отдела ИЦ<br>«ЛТМ», к.т.н., (НИТУ «МИСиС»)       | Матвеев Сергей<br>Владимирович |
|                | Руководитель проекта по инновационному<br>развитию, к.т.н. (ПАО «Кузнецов») | Дмитриев Дмитрий<br>Николаевич |
|                | Заместитель главного металлурга,<br>(ПАО «Кузнецов»)                        | Исаева Елена<br>Ивановна       |

назначенная распоряжением по НИТУ «МИСиС» от «25» сентября 2017 г., в период с «29» октября 2019 г. по «01» ноября 2019 г. провела приемочные испытания комплексного группового технологического процесса производства крупногабаритных магниевых отливок из сплава МЛ19 для промышленных газотурбинных двигателей энергетических установок и станций перекачки газа, а именно:

| № п/п | Наименование объекта испытаний                                                                                                                                                                                            | Обозначение объекта испытаний |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1     | Комплексный групповой технологический процесс производства крупногабаритных магниевых отливок из сплава МЛ19 для промышленных газотурбинных двигателей энергетических установок и станций перекачки газа (Комплексный ТП) | МГТК.01310.00021              |

|   |                                                                                                        |                                    |
|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 2 | Опытные образцы модельных комплектов<br>«Корпус промежуточной опоры» и «Крышка<br>промежуточной опоры» | МГТК.442629.001<br>МГТК.442629.002 |
|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|

Испытания проведены в цехе №13 ПАО «Кузнецов», г. Самара, по Программе и методикам МГТК.01310.00021ПМ02.

#### **1. Комиссией установлено:**

- 1.1. Программа приемочных испытаний выполнена полностью.
- 1.2. Состав и комплектность объекта испытаний соответствует технической документации.
- 1.3. Объект испытаний и его техническая документация выдержали приемочные испытания по Программе и методикам МГТК.01310.00021ПМ02.

#### **2. Выводы:**

- 2.1. Объект испытаний соответствует всем Техническим требованиям.
- 2.2. Техническая документация на объект испытаний в техническом и патентно-правовом аспекте пригодна для постановки на производство и последующей реализации продукции.

#### **3. Замечания и рекомендации**

Дополнить конструкторско-технологическую документацию с учетом автоматизации технологических операций Комплексного ТП.

#### **Приложения:**

Протокол №4.1.1.1 от 29.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.2 от 29.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.3 от 29.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.4 от 29.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.5 от 29.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.6 от 29.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.7 от 29.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.8 от 29.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.9 от 30.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.10 от 30.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.11 от 30.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.12 от 30.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.13 от 30.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.14 от 31.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.15 от 31.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.16 от 31.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.17 от 31.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.18 от 31.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.19 от 31.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.20 от 01.11.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.21 от 29.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.22 от 29.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.23 от 29.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.24 от 29.10.2019 г.  
 Протокол №4.1.1.25 от 29.10.2019 г.

✓

|                    |                  |
|--------------------|------------------|
| Протокол №4.1.1.26 | от 29.10.2019 г. |
| Протокол №4.1.1.27 | от 29.10.2019 г. |
| Протокол №4.1.1.28 | от 29.10.2019 г. |
| Протокол №4.1.1.29 | от 29.10.2019 г. |
| Протокол №4.1.1.30 | от 01.11.2019 г. |
| Протокол №4.1.1.31 | от 01.11.2019 г. |
| Протокол №4.1.1.32 | от 29.10.2019 г. |
| Протокол №4.1.1.33 | от 31.10.2019 г. |
| Протокол №4.1.1.34 | от 31.10.2019 г. |
| Протокол №4.1.1.35 | от 31.10.2019 г. |
| Протокол №4.1.1.36 | от 01.11.2019 г. |
| Протокол №4.1.1.37 | от 01.11.2019 г. |
| Протокол №4.1.1.38 | от 01.11.2019 г. |
| Протокол №4.1.1.39 | от 29.10.2019 г. |
| Протокол №4.1.1.40 | от 29.10.2019 г. |
| Протокол №4.1.1.41 | от 29.10.2019 г. |

Председатель комиссии

Члены комиссии



В.Д. Белов

А.В. Колтыгин

С.В. Матвеев

Д.Н. Дмитриев

Е.И. Исаева