

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

КОЛТЫГИН Андрей Вадимович

**РАЗВИТИЕ 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

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ

на соискание ученой степени

доктора технических наук

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ:

доктор технических наук,

профессор БЕЛОВ Владимир Дмитриевич

Москва – 2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Литые детали из магниевых сплавов 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 являются негативными свойствами этих материалов. Литейные магниевые сплавы, используемые в отечественной промышленности (ГОСТ 2856-79), были 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. 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 и прогнозирование результатов литья с использованием компьютерного моделирования литейных процессов. 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, 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.

Цель работы:

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.

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 (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 сплав, 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 SF_6 с газом носителем (аргоном, азотом или 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 хладагента ФК 5-1-12 в газе-носителе (аргон).
7. Отработана 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, no-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).

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, Наукоемкие 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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследования, определены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, описана методология и методы исследования, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы, отражен личный вклад соискателя и соответствие паспорту научной специальности.

В первой главе проведен анализ современных тенденций в развитии магниевых литейных сплавов и технологий получения отливок. Показано, что структура производства магниевого литья в мире и в России различна. Основным потребителем магниевого литья в России остается аэрокосмическая отрасль. В последние годы отечественная промышленность снижала потребление магния для производства отливок для гражданского авиастроения, в оборонном же 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. В мировой промышленности наблюдаются две основные тенденции в развитии магниевых литейных сплавов:

1. Разработка и внедрение, максимально дешевых сплавов с точки зрения производства, обладающих удовлетворительными свойствами, предназначенных для использования в массовом производстве литых деталей;

2. Разработка и внедрение сплавов, обладающих заданным набором свойств, позволяющих получать отливки ответственного назначения для аэрокосмической и других высокотехнологичных отраслей, где затраты на сплавы в структуре стоимости готового изделия невелики.

Однако в отечественной промышленности, преобладают разработки, относящиеся ко второму подходу. Проведенный анализ современных

отечественных магниевых сплавов, представленных в ГОСТ 2856-79 показал, что это довольно старые сплавы и их характеристики не в полной мере отвечают современным требованиям, предъявляемым к ним, как к конструкционным материалам, и они нуждаются в совершенствовании. В то же время, снижение серийности производства отливок толкает отечественные предприятия на переход к технологиям литья в разовые песчаные формы, прежде всего изготавливаемые из холоднотвердеющих формовочных смесей с применением синтетических связующих материалов (ХТС). Для получения требуемых свойств в отливках промышленные сплавы требуют оптимизации состава в рамках марки. Основными причинами, по которым отечественные сплавы во многом перестали устраивать промышленность, является недостаточная прочность, низкая герметичность отливок из магниевых сплавов, и посредственная стойкость к возгоранию.

Был проведен анализ основных тенденций в развитии магниевых сплавов. Показано, что наиболее перспективными материалами для легирования магния с целью создания сплавов с требуемыми свойствами, например, высокопрочных сплавов, сплавов стойких к возгоранию, герметичных сплавов, являются РЗМ. Добавление РЗМ в целом даёт лучшие результаты, чем добавление других легирующих компонентов. Спрогнозировано, что за счет создания сложнолегированных сплавов удастся повысить прочность литейных магниевых сплавов до уровня, обеспечивающего предел прочности при растяжении в районе 300 МПа и высокую стойкость к возгоранию на воздухе вплоть до расплавления. Это потребует не только разработки новых составов сплавов, но и адаптации технологии плавки, литья и термической обработки отливок, обеспечивающих такой уровень свойств.

Упрочнение магниевых сплавов обычно осуществляется с использованием трех механизмов: упрочнение твердым раствором, упрочнение за счет выделения частиц-упрочнителей в результате распада пересыщенного твердого раствора и упрочнение за счет измельчения зерна. Показано, что для решения задач, связанных с затвердеванием и термообработкой, хорошо подходят возможности, предоставляемые вычислительной термохимией, основанной на методе CALPHAD, который может быть использован для совершенствования существующих и разработки новых магниевых сплавов или оптимизации процессов, зависящих от состава сплава.

В главе рассмотрены основные современные научные представления, объясняющие влияние легирующих компонентов на формирование структуры и эксплуатационных свойств магниевых сплавов в отливках, а также описаны основные достижения технологии получения магниевого расплава в условиях бесфлюсовой плавки в средах защитных газов и литья в разовые песчаные формы из ХТС. Показано, что свойства отливок зависят не только от их химического состава, но и от технологии их изготовления. Только правильный подбор параметров технологических процессов на всех стадиях литья и

последующей обработки отливок может обеспечить получение нужного набора свойств.

Делается вывод от том, что отечественная литейная отрасль развивается в отличном от общемировых тенденций направлении. В мировой индустрии преобладают технологии массового производства отливок, основанные на литье под высоким давлением и соответствующих магниевых сплавах, направленные на получение высоких эксплуатационных свойств отливок при минимальных затратах для автомобилестроения, приборостроения и других массовых отраслей производства. Там активно развиваются сплавы, содержащие недефицитные легирующие компоненты (Al, Zn, Mn, Ca, Si, Sr и т.п.), позволяющие получить отливки с низкой стоимостью. 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 отливок. Это ориентирует отечественную литейную отрасль на использование технологий литья в разовые песчаные формы, изготавливаемые с использованием ХТС. В то же время, к используемым сплавам предъявляются повышенные требования по прочности, жаропрочности, пожаробезопасности, коррозионной стойкости и т.п. Это требует несколько другого подхода при разработке сплавов и технологий их плавки и литья. Основу легирующих композиций при этом должны составлять дорогостоящие РЗМ, обеспечивающие наибольшее упрочнение магния. В то же время, промышленные магниевые сплавы еще не исчерпали своего потенциала и могут быть успешно применены для магниевых литых деталей. Но их применение в данном качестве требует адаптации к новым условиям производства, ориентированным на использование технологии бесфлюсовой плавки и литья в формы из ХТС.

Во второй главе рассматриваются вопросы оптимизации составов промышленных магниевых сплавов для получения отливок при литье в формы из ХТС на примере сплавов МЛ10 и МЛ19. Из-за снижения скорости охлаждения металла при затвердевании, качество металла, полученного в разовые формы, сильнее зависит от состава сплава, чем в случае кокильного литья, поэтому переход на ХТС формы сопряжен с некоторыми трудностями. Использовались как методы компьютерного моделирования диаграмм состояния и литейных процессов, так и традиционные методы исследования структуры и свойств сплава. Методики экспериментов также были описаны.

Сначала, с использованием методов компьютерного моделирования диаграмм состояния рассматривался ход кристаллизации сплава МЛ10 и влияние основных легирующих компонентов на его интервал кристаллизации и фазовый состав (рис.1).

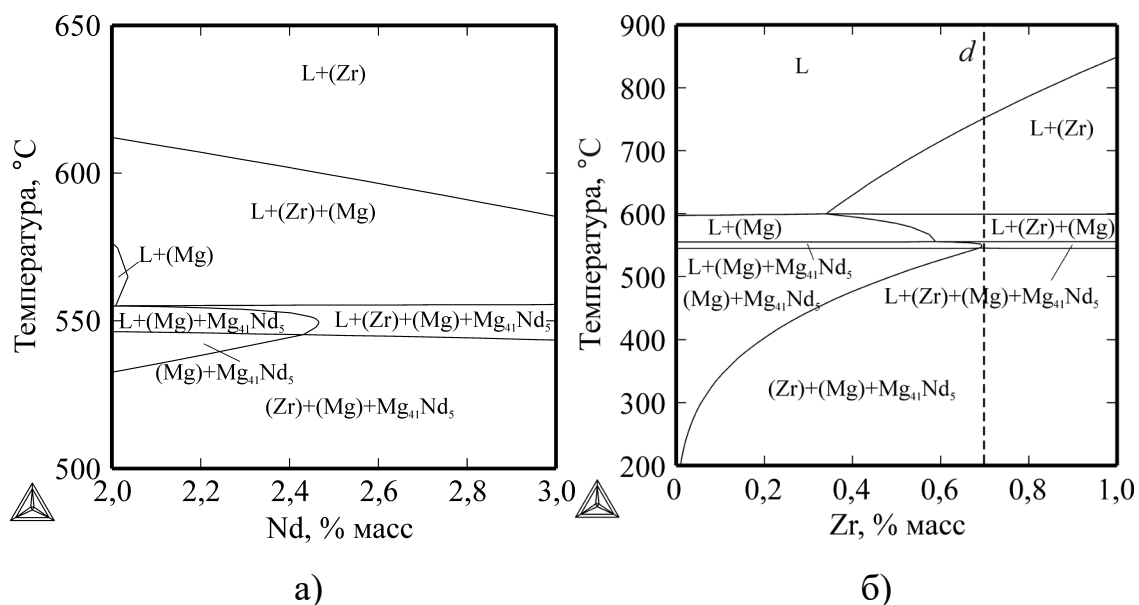


Рис. 1 – Политермический разрез диаграммы состояния Mg-0,5% Zn-0,7% Zr-Nd (а) и Mg-2,5%Nd-0,5%Zn-Zr (б)

Показано, что увеличение содержания неодима в сплаве снижает температуру эффективного ликвидуса (температура начала кристаллизации сплава без учета выпадения первичных кристаллов циркониевой фазы) при неизменной температуре солидуса, что уменьшает температурный интервал сплава.

Также показано, что достичь модифицирующего эффекта в сплаве за счет циркония возможно при его содержании в количестве не менее 0,4 % мас., но для достижения стойкого эффекта модифицирования в сплаве МЛ10 необходимо, чтобы нижнее содержание циркония не опускалось ниже 0,6 %. Рекомендуемое же содержание циркония, не связанного железом и другими примесями, должно быть на уровне 0,7 мас. %. Показано, что повышенное содержание циркония в сплаве положительно влияет на распределение неодима. Установлено, что в сплаве 0,6 мас. % Zr по границам зерен содержание неодима выше среднего по сплаву, что является одной из причин их упрочнения. В сплаве с 0,3 мас. % Zr такого не наблюдалось. При изучении фрактограмм образцов обнаружено, что сплавы с низким содержанием Zr разрушались преимущественно по границам зерен, а сплавы с высоким содержанием Zr – по зернам.

При содержании цинка в пределах марки (0,1-0,7 мас. %) снижение солидуса незначительно и не превышает 15 °C. В то же время, нет необходимости в предельном содержании цинка. Предлагается установить его содержание на уровне 0,3-0,5 %, что с одной стороны обеспечивает положительное влияние цинка на сплав, особенно на усвоение циркония, а с другой, гарантирует от появления в структуре отливки в процессе ее эксплуатации ненужных выделений фазы MgZn.

Было рассмотрено влияние основных примесей на ход кристаллизации сплава МЛ10. Показано, что присутствие разных примесей по-разному влияет на ликвидус сплава (рис. 2). Наиболее вредными для усвоения сплавом

циркония являются примеси Fe и Si. Видно, что их присутствие даже в установленных пределах повышают температуру кристаллизации циркониевой фазы выше температуры плавки магниевых сплавов в промышленных условиях. Совместное действие примесей на процесс выпадения богатой цирконием фазы усиливается. В сплаве, загрязненном примесями, даже если их количество не превышает допустимых ГОСТом значений, выпадение циркония из жидкой фазы начинается при температурах, превышающих температуру ведения плавки. Цирконий в таком сплаве будет постепенно ликвидировать в расплаве, оседая на дно тигля в любом случае, поэтому, когда плавка ведется длительное время, это приводит к недостатку циркония в литом металле.

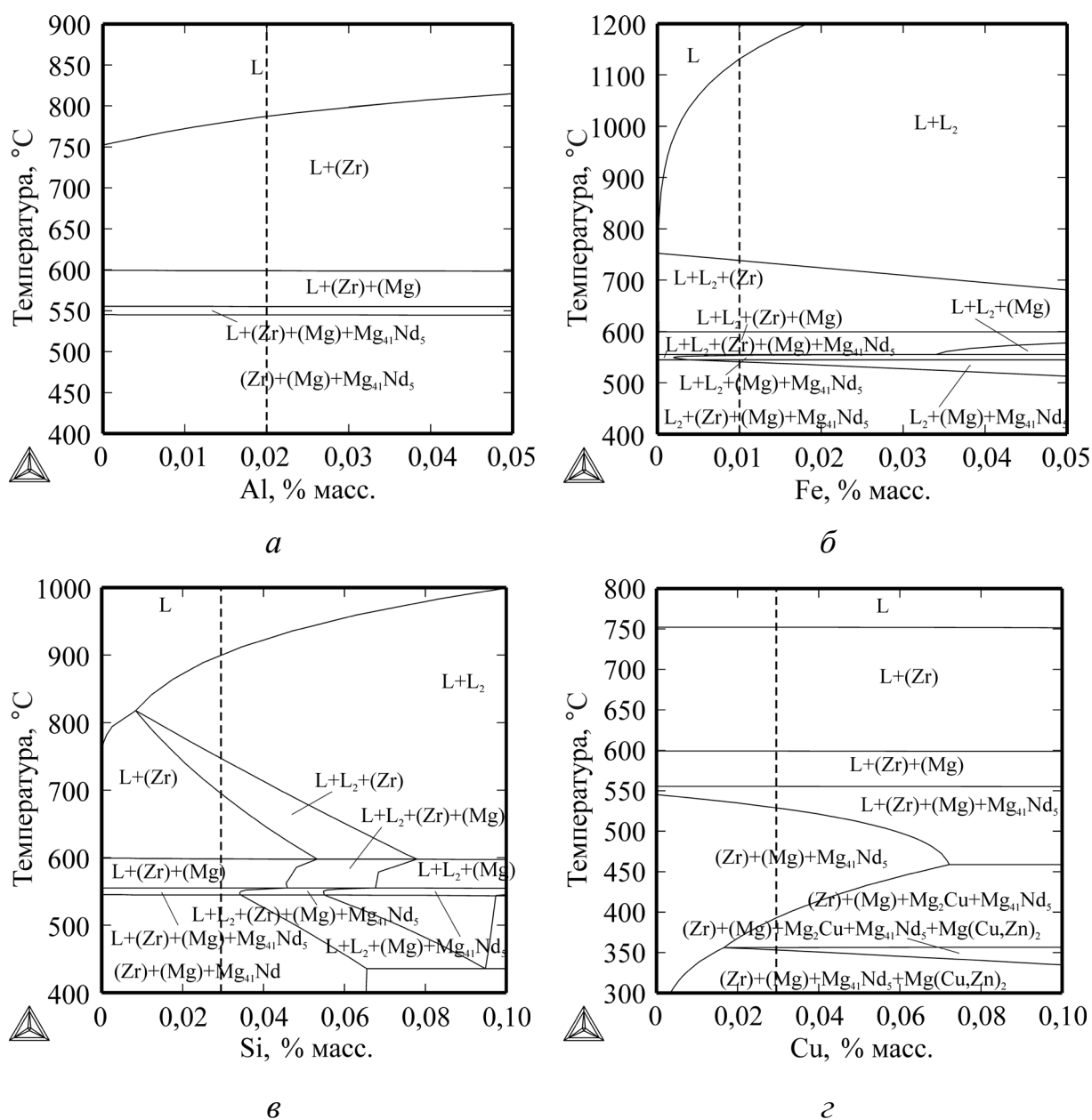


Рис. 2 – Политермические сечения диаграммы состояния Mg–Nd–Zn–Zr–M, где M – содержание Al (*a*), Fe (*б*), Si (*в*), Cu (*г*) при постоянном содержании легирующих элементов – 2,5 % Nd, 0,5 % Zn, 0,7 % Zr. Пунктиром

обозначены допустимые ГОСТ 2856-79 пределы содержания примесей в
сплаве МЛ10

Рассмотрены возможности повышения усвоения циркония в процессе плавки. Показано, что при применении промышленной лигатуры Mg-Zr в формировании литой структуры сплава МЛ10 участвует примерно 2 мас. % Zr, т.е. около 13 % от общего содержания циркония в лигатуре, т.н. легкоусвояемого циркония. Остальной цирконий в виде 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. Таким образом, цирконий 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 α -Zr, служащих центрами кристаллизации твердого раствора на основе магния;
2. Цирконий, переходящий из лигатуры в расплав в виде достаточно крупных частиц, которые не полностью растворяются в магниевом расплаве и практически не участвуют в формировании литой структуры, оседая на дно тигля или оставаясь в виде включений в структуре сплава;
3. Связанный цирконий. Цирконий, образовавший химические соединения с примесями в расплаве и поэтому не участвующий в формировании литой структуры.

Поэтому реальное количество циркония, участвующего в модифицировании сплава, будет меньше, чем выявляется при химическом анализе сплава. То есть для эффективного модифицирования структуры сплава необходимо, чтобы при добавлении лигатуры Mg-Zr в расплав как можно большее число ультрадисперсных кристаллов циркония находилось в контакте с расплавом достаточно длительное время, обеспечивающее их полное растворение. Поэтому предложено применять лигатуры Mg-Zr, полученные при повышенной скорости охлаждения в процессе затвердевания. В ходе работы была изготовлена т.н. быстроохлажденная лигатура Mg-Zr, в которой выделения циркония стали гораздо мельче по сравнению с исходной структурой лигатуры Л4. Его выделения при быстром охлаждении образуют конгломераты мелкодисперсных частиц циркония, располагающиеся в структуре хаотично, образуя более или менее равномерную смесь с магниевой основой. Использование таких лигатур показало увеличение количества зерен в термообработанном состоянии в структуре сплава МЛ10, приготовленном с использованием быстроохлажденной лигатуры по сравнению со сплавом, приготовленным с применением промышленной лигатуры (рис. 3).

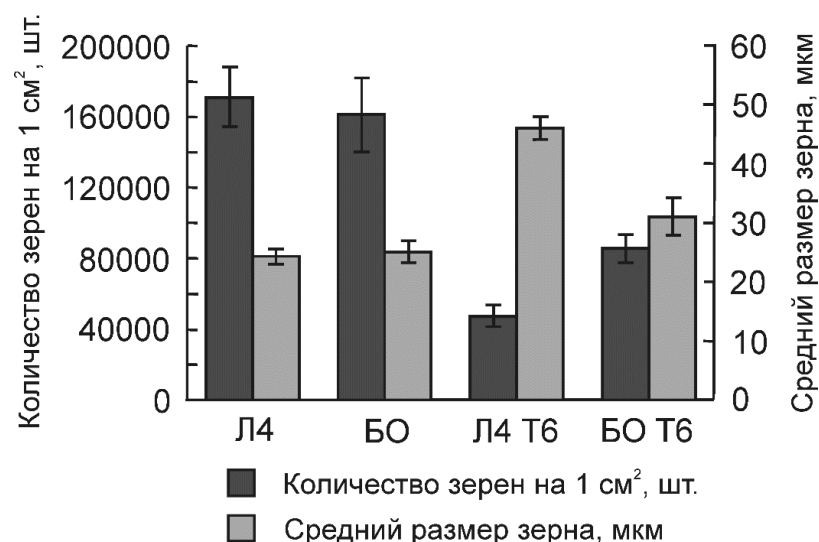


Рис. 3 – Влияние лигатуры Mg-Zr на размер зерна сплава МЛ10 в литом и термообработанном состоянии, где Л4 – промышленная лигатура Mg-Zr, БО – быстроохлажденная лигатура, полученная в процессе работы.

Мелкозернистая структура должна благоприятно сказываться на механических свойствах получаемых литых деталей, а большое количество ультрадисперсных тугоплавких выделений циркония – увеличивать жаропрочность сплава.

Ранее считалось, что чем больше в сплаве РЗМ и циркония, тем лучше его эксплуатационные свойства. Было замечено, что количество упрочняющих частиц, выделяющееся в сплаве МЛ10 в процессе термообработки зависит от суммарного содержания Nd+Zr и имеет максимум, который зависит от скорости охлаждения сплава при затвердевании и находится в районе 2,8 мас. % (рисунок 4).

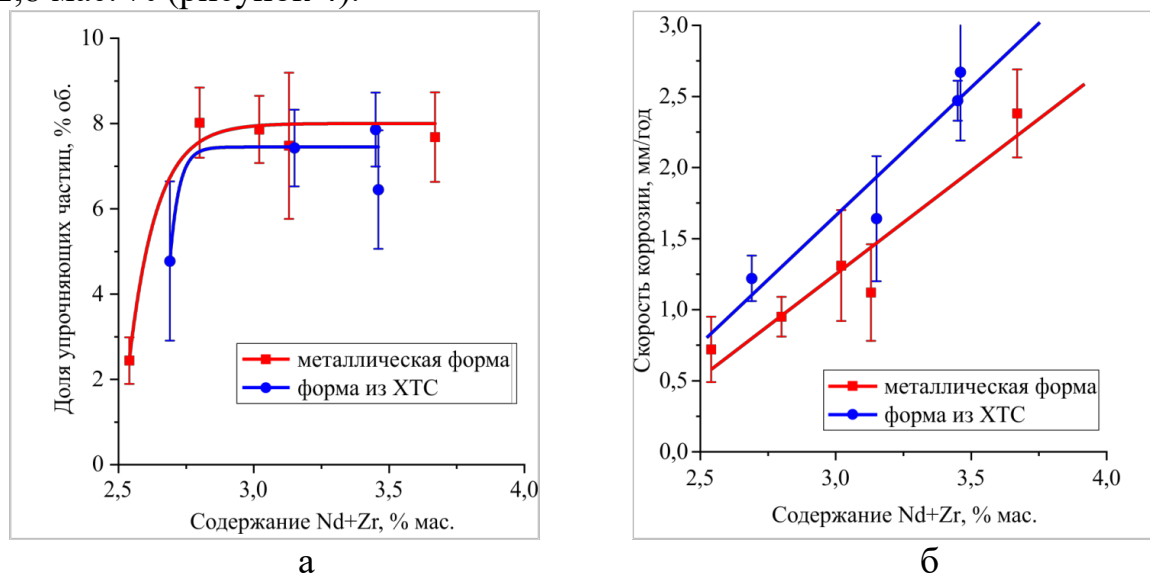


Рис. 4 – Доля частиц упрочняющих фаз в структуре слитков из сплава МЛ10 (Т6) (а) и скорость коррозии образцов в водном растворе 3 мас. % NaCl (б) в зависимости от суммарного содержания неодима и циркония в сплавах

Дальнейшее увеличение суммарного содержания этих легирующих элементов не приведёт к значительному повышению прочности, но повысит скорость коррозии отливки (рис.4, б). Поэтому, излишнее повышение концентрации легирующих компонентов в сплаве также вредно.

Одна из типичных сфер применения сплава МЛ10 в отечественной промышленности – изготовление тонкостенных отливок для деталей корпусов, работающих под давлением гидравлических жидкостей и требующих повышенной герметичности. В ходе работы проводились исследования, связанные с внедрением технологии получения промышленных отливок из сплава МЛ10 в формы из ХТС для нужд авиастроения. Эти работы были связаны с переводом части производств с кокильного литья на литье в песчаные формы. В связи с этим возникали сложности в освоении новой технологии.

Совместно с ПАО «ОДК-УМПО» были проведены работы по адаптации технологии получения отливки «Корпус коробки приводов» от двигателя ВК-2500 к условиям производства в песчаные формы на основе ХТС. Использовались наработки по адаптации состава сплава в пределах марки, описанные выше. Изготавливалась форма из ХТС, полученная по по-bake процессу с помощью 3D-печати. Отливка заливалась по технологии, разработанной в НИТУ МИСИС. В ходе отработки технологии использовались возможности компьютерного моделирования литейных процессов с использованием программного пакета ProCast (ESI Group). Отработанная технология была передана на ПАО «ОДК-УМПО» для дальнейшего использования (рис. 5).



а



б

Рис. 5 – Форма (а) и отливка (б) «Корпус коробки приводов» полученная в НИТУ МИСИС из сплава МЛ10 в форме из ХТС

Сплав МЛ19 на основе системы Mg-PЗМ-Zn-Zr (PЗМ=Nd, Y) привлекает особое внимание в области авиа- и ракетостроения. В России этот сплав применяется в основном для корпусных деталей отечественных авиационных двигателей. В работе изучалось влияние изменения содержания легирующих элементов в пределах марки на кристаллизацию и фазовый состав сплава. Широко использовали методы компьютерного моделирования многокомпонентных диаграмм состояния (рис. 6).

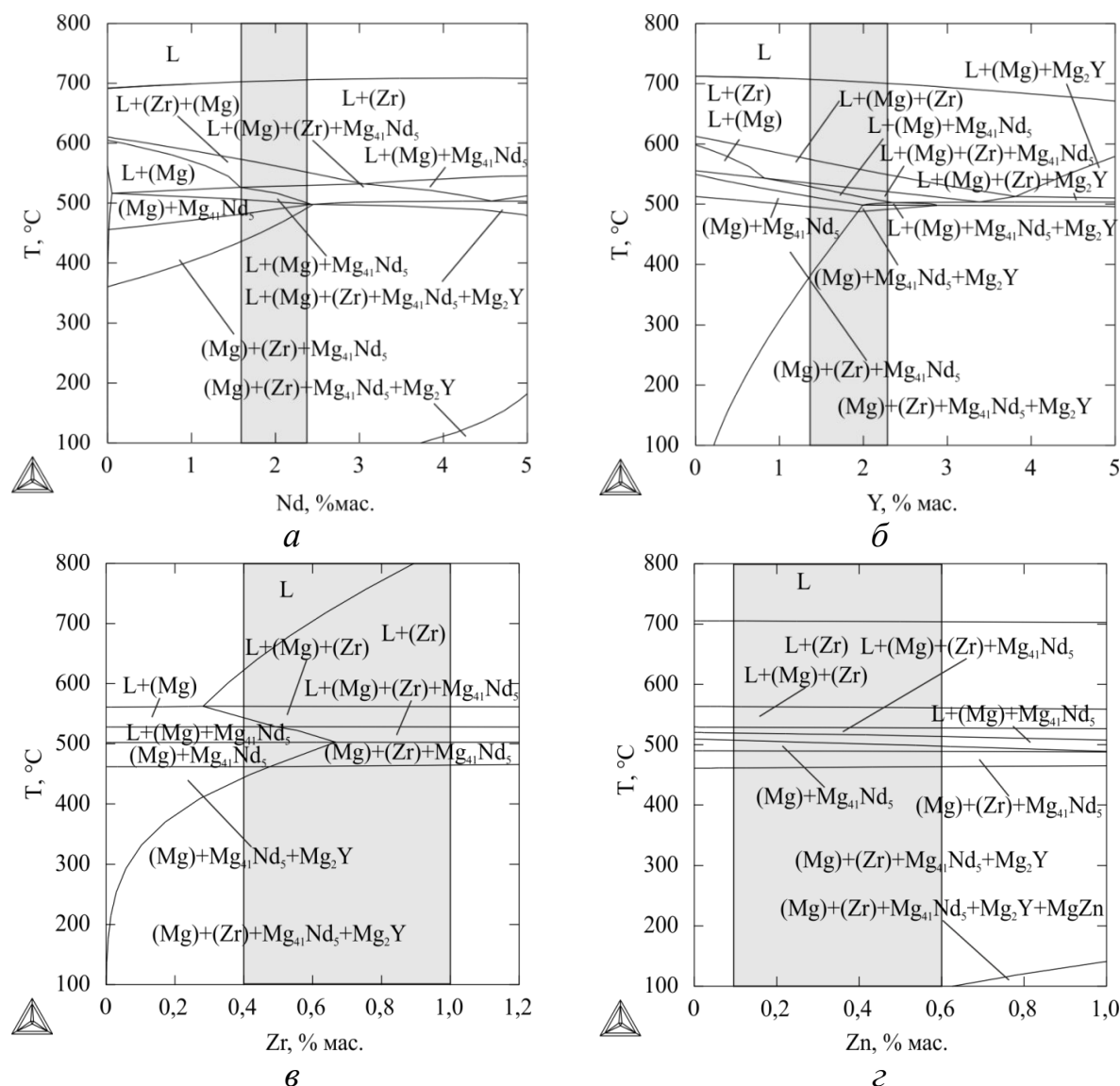


Рис. 6 – Политермические сечения диаграммы состояния Mg-Zn-Zr-Nd-Y: а – Mg-0,35%Zn-0,6%Zr-1,8%Y-(0-5)%Nd; б – Mg-0,35%Zn-0,6%Zr-2%Nd-(0-5)%Y; в – Mg-0,35%Zn-2%Nd-1,8%Y-(0-1,2)%Zr; г – Mg-0,6%Zr-2%Nd-1,8%Y-(0-1)%Zn. Серым обозначена область легирования сплава МЛ19 по ГОСТ 2856-79

Показано, что увеличение содержания неодима и иттрия в сплаве не оказывает существенного влияния на температуру ликвидуса сплава. В то же время, содержание циркония сильно влияет на температуру ликвидуса сплава. При максимально допустимом содержании циркония (1% Zr) в сплаве МЛ19 она превышает 800 °С. Такая температура не применяется при плавке магниевых сплавов, поэтому, в условиях отечественного производства, технологически возможное количество растворенного в расплаве циркония не превышает 0,8%. Наличие цинка в сплаве МЛ19 в количестве, определенном стандартом, не влияет на температуру ликвидуса и незначительно понижает температуру солидуса сплава. При этом цинк не образует самостоятельных равновесных фаз. При изучении неравновесной кристаллизации по модели Шейла-Гулливера показано, что кристаллизация сплава заканчивается при температуре от 400 °С до 343 °С в зависимости от состава. Это надо учитывать

при термической обработке сплава, т.к. рекомендуемая температура отжига на твердый раствор несколько выше, что может спровоцировать оплавление неравновесной фазы.

Исходя из особенностей кристаллизации сплава МЛ19, было рассмотрено несколько режимов термической обработки. Был предложен альтернативный режим термической обработки сплава, направленный на постепенное растворение неравновесных фаз, который заключается в двухступенчатом нагреве сплава под закалку и последующем старении. Оптимальное время старения определяли путем измерения твердости. Установлено, что при температуре 200 °С максимальной твердости сплавы достигают при продолжительности старения 16-20 ч. Были проведены испытания на разрыв образцов (Тип III, №7 ГОСТ 1497-84) сплава Mg-2,0 мас.% Nd-1,8 мас.% Y-0,5 мас.% Zn-0,5 мас.% Zr, термообработанных по различным режимам (рис. 7).

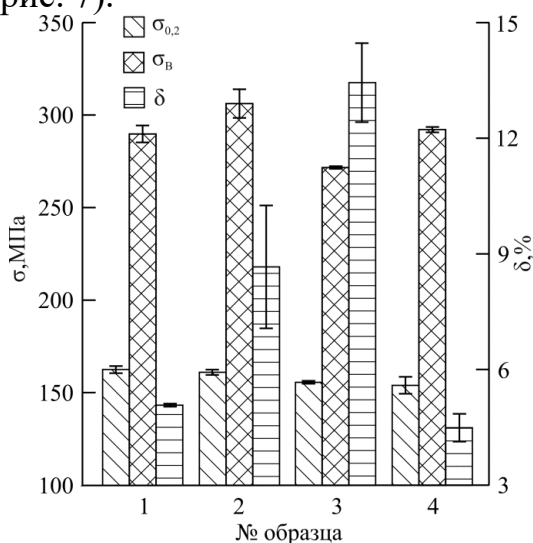


Рис. 7 – Результаты механических испытаний на разрыв сплава Mg-2,0 мас. % Nd-1,8 мас. % Y-0,5 мас. % Zn-0,5 мас. % Zr, термообработанного по различным режимам: нагрев под закалку 430 °С - 2ч + 535 °С - 4ч, закалка в горячую воду + старение 205 °С 12ч. (1); нагрев под закалку 400 °С - 2ч + 500 °С - 8ч., закалка в горячую воду+ старение 200 °С-16 ч. (2); нагрев под закалку 8 ч при 525 °С, закалка в горячую воду + старение 16 ч при 250 °С (3); нагрев под закалку 8 ч 535 °С, закалка в горячую воду + старение 16 ч 205°С (4)

Видно, что наибольшая прочность была достигнута после термообработки по режиму 2. Полученные результаты были использованы в дальнейшем для разработки технологии получения крупногабаритных отливок на ПАО «ОДК-Кузнецов».

В результате в 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 третьей главе исследовались особенности формирования герметичности в магниевых литейных сплавах. Для получения герметичных отливок в мировой практике используются сплавы систем Mg-PЗМ-Zn-Zr. Ранее указывалось, что в практике отечественного литейного производства для получения корпусных отливок, работающих под давлением жидкостей или газов обычно используют сплав МЛ10, но получаемые из него отливки не всегда выдерживают эксплуатацию при повышенном давлении. В этой главе проведены сравнительные исследования различных промышленных магниевых сплавов системы Mg-PЗМ-Zn-Zr, используемых для получения герметичных отливок с целью выявления сплавов, обладающих лучшей герметичностью и определения основных причин появления негерметичности в отливках: МЛ10 (ГОСТ 2856-79), Elektron 21 (UNS M12310), ZE41A (ASTM В 80-15), ZE63A (ISO В275), EZ33A (ASTM В 80-15). Причиной возникновения негерметичности в отливках из магниевых сплавов является просачивание жидкостей через стенки по микроскопическим сквозным каналам (порам). При этом, обычно сплавы, имеющие широкий температурный интервал кристаллизации, демонстрируют большую пористость по сравнению со сплавами с узким интервалом кристаллизации. На рисунке 8 представлен ход равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов.

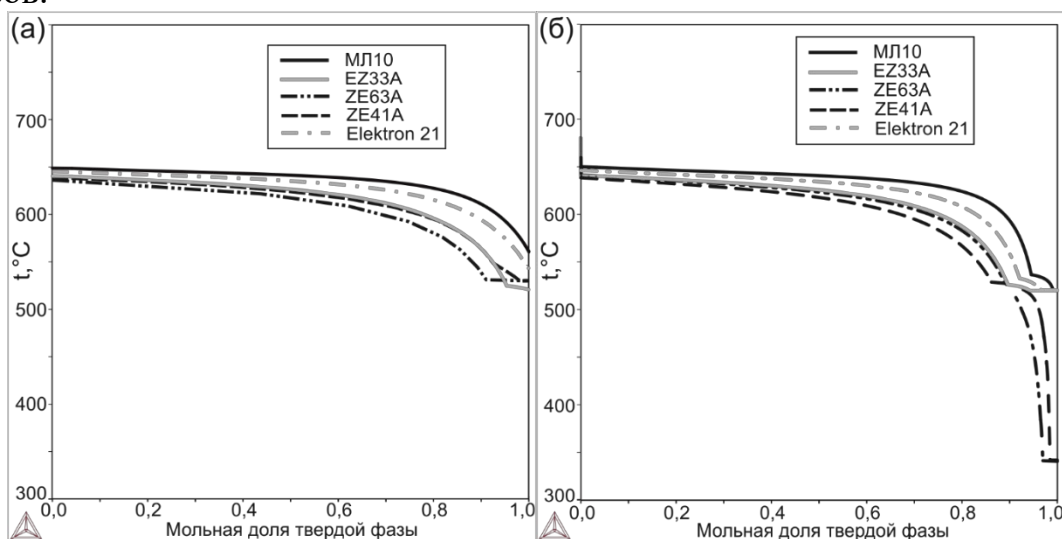


Рис. 8 – Зависимость доли твердой фазы от температуры в интервале кристаллизации при равновесной кристаллизации (а) и полностью неравновесной кристаллизации по модели Шейла-Гулливера (б)

При равновесных условиях исследуемые сплавы обладают близкими температурными интервалами кристаллизации $\sim 120^\circ\text{C}$. Темп кристаллизации (скорость нарастания твердой фазы по температуре внутри интервала кристаллизации) 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, рассчитанной по модели Шейла-Гулливера сплавы ZE41A и ZE63A, демонстрируют значительное увеличение интервала кристаллизации. Из-за узости двухфазной области усадка в сплавах МЛ10, Elektron 21 и EZ33A должна реализовываться в виде концентрированной усадочной раковины, а доля усадочной пористости в них должна быть минимальна. У сплавов ZE41A и ZE63A же усадочная пористость должна быть значительной.

На рисунке 9 представлены величины теплоты кристаллизации (L), доли теплоты кристаллизации, реализуемой в ходе эвтектической реакции (n) и интервала кристаллизации для исследуемых сплавов (ΔT), определённые с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

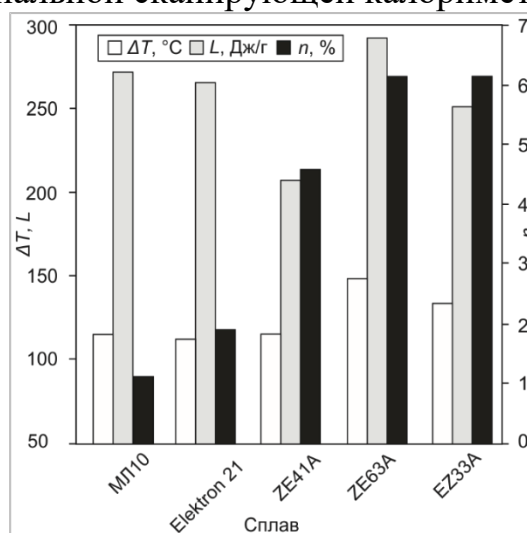


Рис. 9 – Удельная теплота кристаллизации (L), доля удельной теплоты кристаллизации, реализованная в результате эвтектической реакции (n) и температурный интервал кристаллизации (ΔT) исследуемых сплавов, определённые с помощью ДСК

Максимальная величина удельной теплоты кристаллизации наблюдается у сплава ZE63A, он же обладает и наибольшим интервалом кристаллизации из изученных сплавов. Сплавы МЛ10 и Elektron 21 занимают второе и третье место по величине удельной теплоты кристаллизации с очень сходными результатами. Исходя из этого можно предположить у них наиболее концентрированную усадочную раковину и меньшую долю пористости, чем у других исследованных сплавов. Объем усадочных раковин, полученных на цилиндрических образцах показан на рисунке 10. Установлено, что сплавы, имеющие наиболее глубокую усадочную раковину, имеют большую величину удельной теплоты кристаллизации при минимальном интервале кристаллизации. Вероятно, совмещение узкого интервала кристаллизации и

значительного тепловыделения при кристаллизации сплава приводит к формированию глубокой усадочной раковины. Цинк в сплавах приводит к расширению 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.

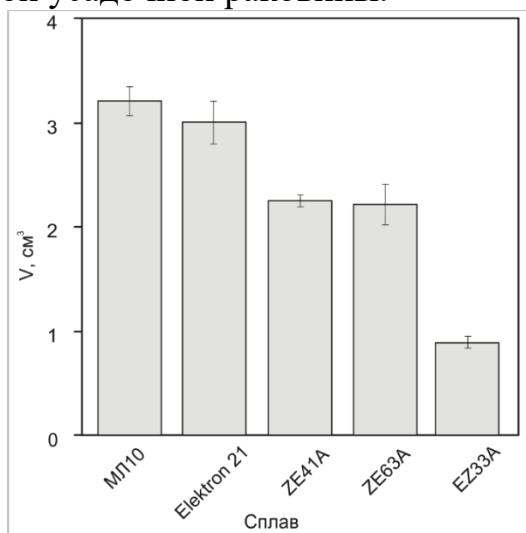


Рис. 10 – Измеренный объем усадочной раковины в исследованных сплавах

На рисунке 11 представлены результаты измерения пористости сравниваемых сплавов на образцах при одинаковых условиях затвердевания. Определение пористости проводилось гравиметрическим методом.

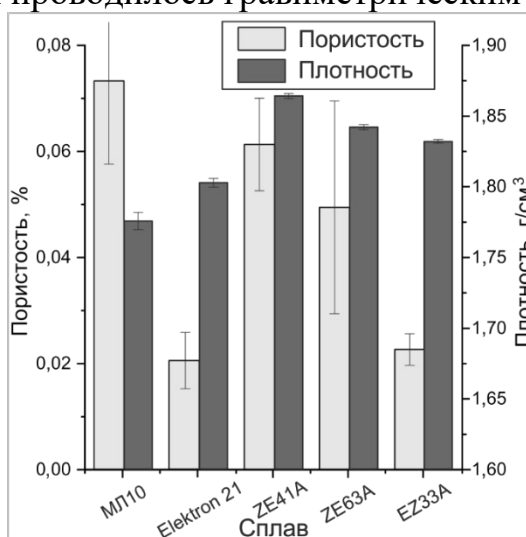


Рис. 11 – Пористость и плотность исследованных сплавов, определенные гравиметрическим методом и методом гидростатического взвешивания соответственно

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, наибольшую пористость можно наблюдать в сплаве МЛ10. Сплав Elektron 21, характер

кристаллизации которого и форма усадочной раковины схожи со сплавом МЛ10, демонстрирует значительно более низкую пористость, чем сплав МЛ10, хотя ожидалось, что пористость этих сплавов будет схожа. Это неожиданный результат, поскольку большой размер усадочной раковины в сплаве указывает на малое количество образующейся усадочной пористости. Он объясняется тем, 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 два и более раза меньше, чем в остальных сплавах. В результате количество эвтектической фазы в структуре остальных исследуемых сплавов должно быть гораздо большим, чем в сплаве МЛ10. На рисунке 12 показано расчетное количество эвтектических фаз, в исследуемых сплавах. Эти результаты хорошо коррелируют с результатами на рисунке 8.

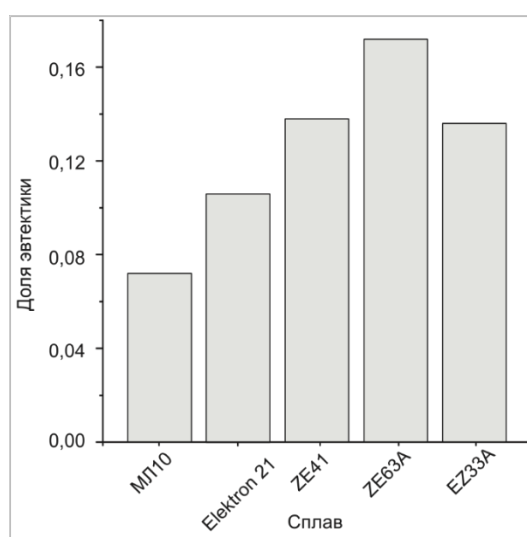


Рис. 12 – Доля эвтектики в исследуемых сплавах, рассчитанная с использованием программы Thermo-Calc для полностью неравновесной кристаллизации по модели Шейла-Гулливера

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 большую протяженность. Эти каналы, образуясь в стенках отливок, могут привести к негерметичности литого металла, поскольку они могут проходить через всю их толщину. В случае большего количества эвтектики выделения интерметаллической фазы более крупные, что приводит к образованию «пробок» из эвтектической фазы между зернами твердого магниевых раствора в литом металле, восстанавливающих герметичность литого металла. Поэтому реальная герметичность сплава МЛ10 уступает сплавам, имеющим большее количество эвтектики в структуре. Наилучшую герметичность демонстрируют сплавы с узким интервалом кристаллизации и значительным количеством эвтектической фазы. Влияние

эвтектики 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, что является основной причиной хорошей герметичности магниевых отливок.

В ходе выполнения работ с ПАО АК «Рубин» (г. Балашиха) был предложен экспериментальный сплав на базе сплава МЛ10, концепция которого опирается на вышеописанные соображения. Причиной разработки нового сплава послужило большое количество брака по гидроплотности отливок «Корпус», ранее изготавливаемых кокильным литьем и переведенных на литье в формы из ХТС. В местах появления течей в отливках были обнаружены зоны повышенной пористости (рис. 13).

Было установлено, что программы компьютерного моделирования литейных процессов по-разному прогнозируют образование зон усадочной пористости, способных вызвать негерметичность в отливках. Результаты моделирования в системе компьютерного моделирования литейных процессов (далее по тексту – 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», а ProCast – нет. Однако использование продвинутого модуля расчёта пористости APM (Advanced Porosity Module) позволяет рассчитывать междендритную усадку в системе ProCAST и может в некоторой степени исправить положение при моделировании сложных задач прогнозирования микропористости.

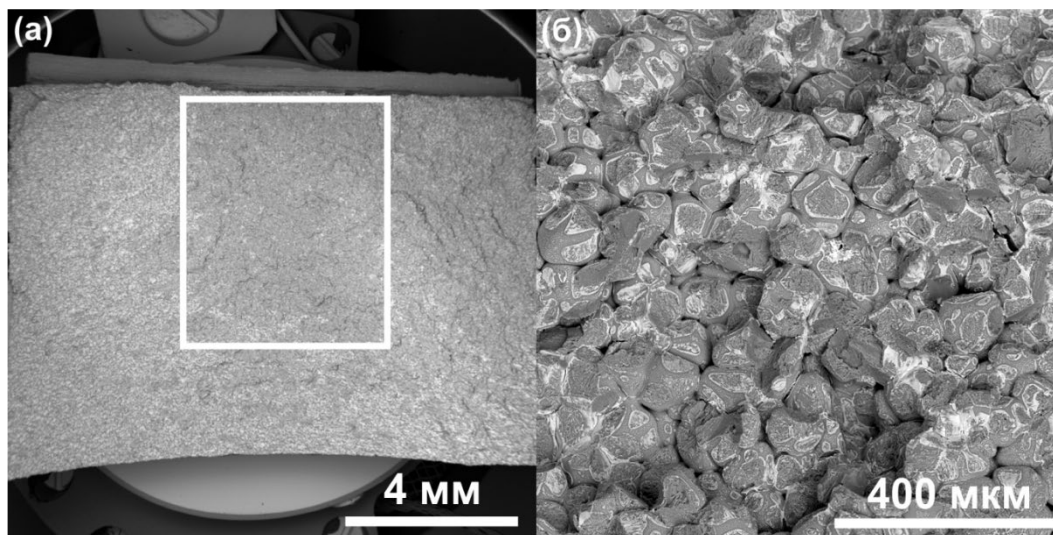


Рисунок 13 – Излом стенки в области негерметичности отливки: (а) – стенка с дефектной областью, (б) – междендритная пористость в дефектной области

Основным отличием экспериментального 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 положительно повлияет на герметичность отливок (таблица 1).

Таблица 1 – 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- 0,3	0,4- 1,0	2,1- 2,5	0,9- 1,4	0,02	0,03	0,01	0,005	0,03	0,001	0,12

В литом и термообработанном состоянии сплав практически не имеет газовой пористости, а из-за узкого температурного интервала кристаллизации (равновесный интервал кристаллизации около 50 °С) снижена склонность сплава к образованию междендритной пористости. Структура сплава после литья (рис. 14) сильно напоминает структуру сплава Elektron 21. В связи с этим можно ожидать похожих свойств герметичности для экспериментального сплава.

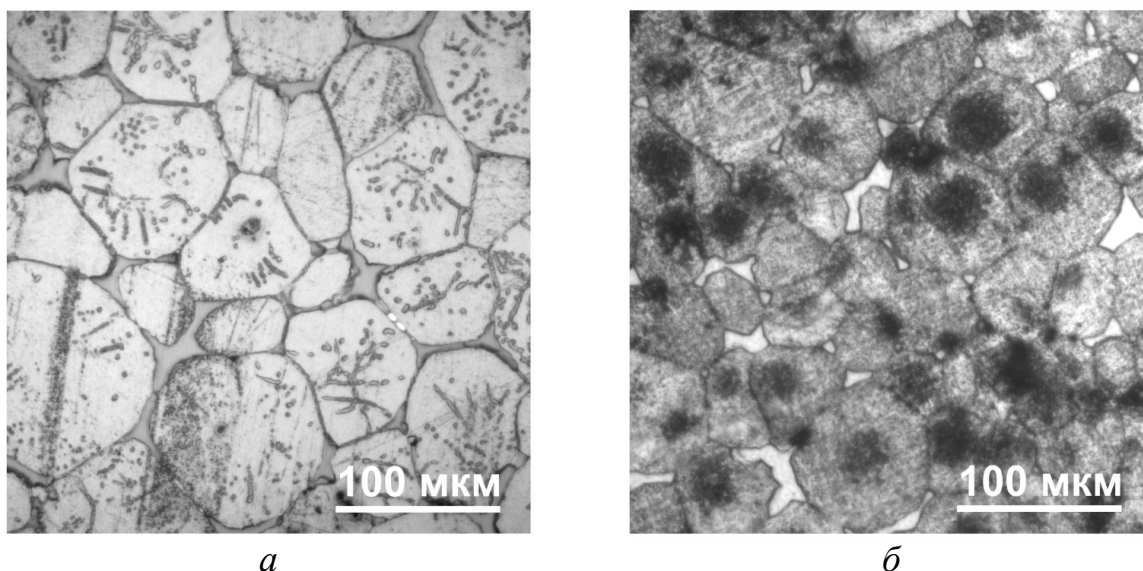


Рис. 14 – Структура экспериментального сплава H1La в литом (а) и термообработанном состоянии по режиму Т6 (Высокотемпературный отжиг 16 ч при 540 °С, закалка на воздухе и искусственное старение 8,5 ч при 200 °С) (ОМ, травлено) (б)

Сравнение плотности и пористости показали, что по плотности сплав практически идентичен сплаву Elektron 21, но немного превосходит его в количестве открытых пор, тем не менее, сплав H1La по этому показателю значительно лучше, чем МЛ10.

Экспериментальный сплав H1La был выплавлен на ПАО АК «Рубин» с по технологии бесфлюсовой плавки под защитной газовой смесью, состоящей из аргона и элегаза SF₆. Заливка проводилась по технологии, аналогичной серийной технологии для сплава МЛ10 в аналогичные формы, изготовленные из ХТС по пеп-сет процессу. После термической обработки Т6 (отжиг при 530-540 °С с закалкой на воздухе и старение при 200°С) сплав имел временное

сопротивление разрыву – не менее 230 МПа, относительное удлинение – не менее 3,5 %, предел текучести – не менее 140 МПа. Отливки, полученные из экспериментального сплава, полностью соответствуют техническим требованиям по гидроплотности.

В заключении можно утверждать, 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 ZE41A. Показано, что определяющим условием для получения герметичной отливки является узкий температурный интервал кристаллизации сплава и наличие в структуре отливки достаточного количества эвтектической составляющей для блокирования усадочных пустот.

В четвертой главе исследовано влияние составов смеси защитных газов на окисление магниевых расплава. Чаще всего защитная атмосфера состоит из смеси двух газов – газа носителя, инертного по отношению к магниевому расплаву и активного газа, который повышает защитные свойства оксидной пленки магниевых расплава. В качестве газов носителей обычно используют аргон (Ar), азот (N₂), двуокись углерода (CO₂), сухой или синтетический воздух (20%O₂+80%N₂). К активным газам, используемым при плавке магниевых сплавов, относят элегаз (SF₆), двуокись серы (SO₂). Однако с 1 января 2018 года в странах Евросоюза запрещено использование парникового газа SF₆ в защитных газах. Это побуждает проводить дополнительные исследования.

Прежде всего активные газы предназначены для формирования на поверхности магниевых расплава плотной защитной пленки. В работе были проанализированы различные защитные составы, используемые в мировой практике. Наиболее перспективными признаны составы, где в качестве активного газа используется SF₆ или хладон HFC-R134a, а в качестве газа носителя сухой воздух, двуокись углерода или азот. Было исследовано влияние этих составов на магниевые сплавы, в основном на сплав МЛ19. Для изучения взаимодействия магниевых расплава с газовыми атмосферами была собрана специальная установка, состоящая из печи и системы смешения и подачи газов. На рисунке 15 представлена схема экспериментальной установки. Состав и расход газовых смесей представлен в таблице 2.

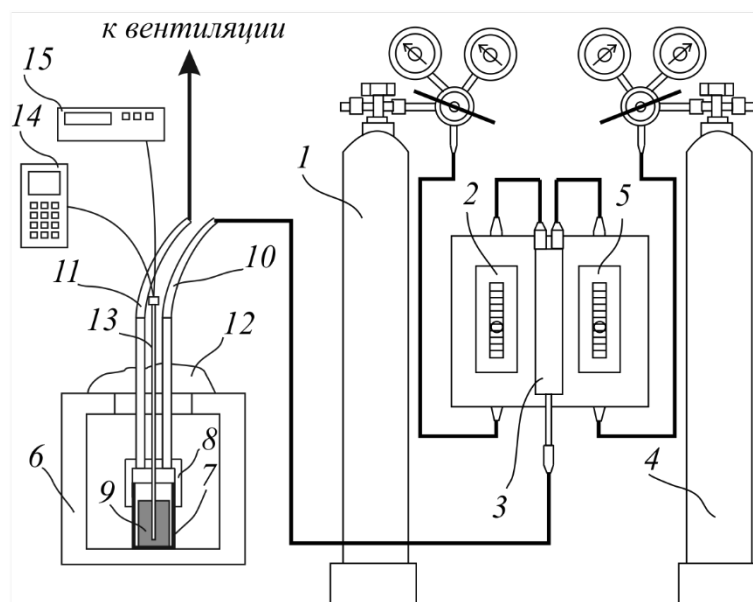


Рис. 15 – Схема экспериментальной установки для изучения взаимодействия магниевого расплава с газовыми атмосферами, где:

1 – баллон с активным газом (элегазом 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 – 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.

Таблица 2 – Состав газовых смесей и их расход

№ эксп-та	Газ носитель			Активный газ		
	Тип	Расход, мл/мин	Содержание , % об.	Тип	Расход, мл/мин	Содержание, % об.
1*, 10	CO ₂	1000	Осн.	SF ₆	10	1
2*, 9	N ₂	1000	Осн.	SF ₆	10	1
3*, 11	N ₂	1000	Осн.	SF ₆	100	10
4**	Осушен ный воздух	1000	Осн.	SF ₆	10	1
6, 7	CO ₂	1000	Осн.	фреон HFC-R134a	10	1
5, 8	N ₂	1000	Осн.	фреон HFC-R134a	10	1
12, 13	N ₂	1000	Осн.	фреон HFC-R134a	100	10

*Реальные значения расхода газов для этих экспериментов были ниже.

** Осушенный воздух привел к возгоранию сплава и далее не использовался

Установлено, что использование всех газовых смесей не приводит к значительному угару компонентов при выдержке в них расплава в течение 1 часа при температуре 780 °С. Эксперимент дает представление о взаимодействии газовых сред с компонентами сплава. Можно сделать вывод о том, что угар при плавке в атмосферах, где в качестве газа носителя

используются CO_2 или N_2 , а в качестве активного газа SF_6 или фреон HFC-R134a одинаков для всех компонентов и имеет незначительную величину.

Изучался состав плены, образующейся на поверхности слитков из сплава МЛ19 при выплавке в различных газовых атмосферах. На рисунке 16 представлен внешний вид поверхности слитков, полученных при переплаве исходной заготовки из сплава МЛ19 в различных газовых атмосферах.

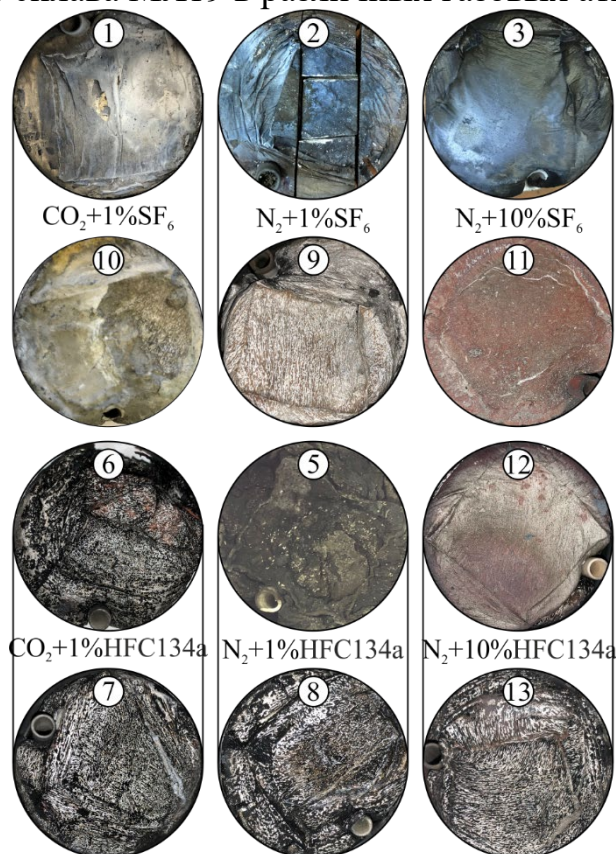


Рисунок 16 – Внешний вид поверхности слитков после контакта с защитной газовой атмосферой. Номера нанесены в соответствии с обозначениями экспериментов в таблице 2

Во всех случаях плена состоит в основном из оксидов магния, иттрия и, возможно, циркония, а также фторида магния. В экспериментах с 1 % SF_6 наблюдается очень малое содержание F в составе плены. В атмосфере с 10 % SF_6 содержание фтора увеличивается до 25 % мас. В экспериментах, где в качестве газа носителя использовался азот, наблюдается высокое содержание циркония в плене (выше 15 % мас.). Возможно, что в данном случае в структуре плены образуется именно нитрид циркония. Также в пленах содержится некоторое количество углерода, вероятно в виде сажи. С помощью микрорентгеноспектрального анализа был изучен состав фаз оксидных плён на поверхности слитков. Различные участки плены на одном слитке значительно отличались и сделать какие-либо выводы об относительной доле фаз не представлялось возможным. Например, на рисунке 17 представлен вид оксидных плен, полученных в ходе экспериментов с использованием CO_2 в качестве газа-носителя.

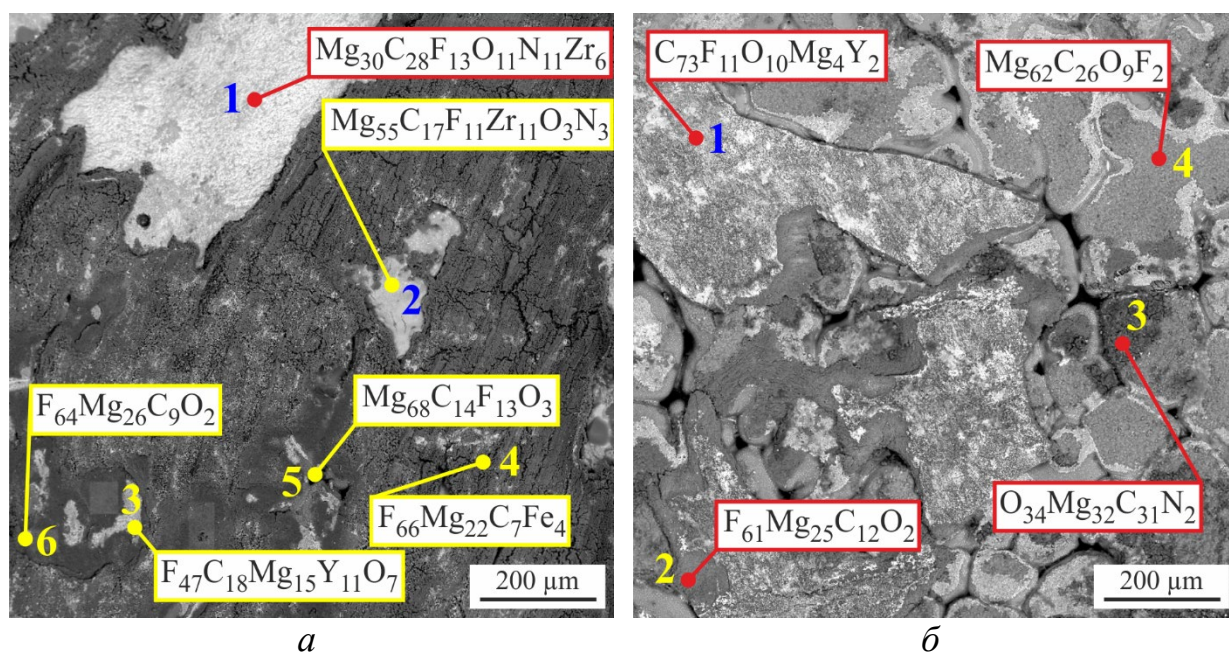


Рис. 17 – Состав участков оксидной пленки на поверхности слитков при использовании различных газовых атмосфер: $\text{CO}_2+1\%\text{SF}_6$ (а), $\text{CO}_2++1\%\text{HFC-R134a}$ (б) (СЭМ)

При использовании в качестве активных газов SF_6 и фреона HFC-R134a общим для образующихся оксидных плен является наличие фторида магния MgF_2 . При использовании SF_6 в структуре пленки 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. Во всех случаях, на поверхности металла образуется пленка толщиной 10-20 мкм. Было изучено строение пленки в поперечном сечении. Установлено, что основу пленки также составляет фторид магния, на поверхности которого лежат фазы богатые углеродом, кислородом и, в случае использования SF_6 – серой.

Высокие содержания фреона в газовой смеси будут способствовать быстрому износу тигля из-за образования агрессивных газов, прежде всего HF. При использовании малых содержаний фреона в смеси (не более 1%) или SF_6 в качестве активного газа разрушение тигля не наблюдалось.

Также проводили изучение возможности использования жидких активных компонентов для создания защитных газовых сред для плавки магниевых сплавов. Была предложена смесь хладона ФК 5-1-12 в количестве 0,1-10 об. % и газа-носителя аргона. Разработан способ приготовления и подачи к расплаву новой защитной газовой смеси, заключающийся 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, после чего эта смесь по подводящей трубке подается в плавильный тигель. Новый состав и способ были испытаны при плавке сплавов МЛ5 и МЛ10. На рисунке 18 показан вид оксидной пленки, полученной в процессе плавки. Микрорентгеноспектральный анализ пленки показал, что они состоят

преимущественно из фторидов и оксидов магния с большим содержанием углерода, вероятно в свободном виде.

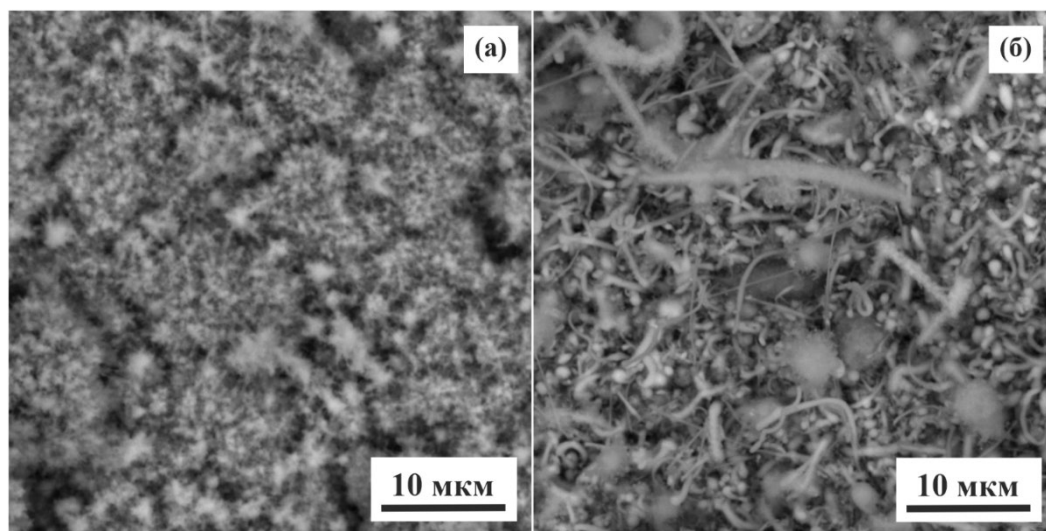


Рис. 18 – Изображение поверхности оксидной пленки после воздействия защитной газовой смеси, содержащей хладон ФК 5-1-12 для сплава МЛ5 (а) и МЛ10 (б) (СЭМ)

Несмотря на различия в строении оксидной пленки защитные свойства у нее одинаковы, поскольку сплавы не горели в обоих случаях. Можно утверждать, что предложенный способ приготовления и подачи защитной газовой среды на хладоне ФК 5-1-12 может быть использован при плавке магниевых сплавов наравне с известными смесями. По результатам этих исследований получен патент на изобретение.

В результате работы сформулировано представление о формировании защитной пленки на поверхности магниевого расплава под воздействием активного компонента защитной газовой среды. В качестве газ-носителей 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 элегаза SF_6 и хладона HFC-R134a, причем для отечественных условий более подходят смеси газов с SF_6 . Защитные свойства газовых атмосфер, содержащих SF_6 , не уступают защитным свойствам атмосфер, содержащих HFC-R134a. Поэтому в случае, если отечественное законодательство не запретит использование SF_6 для использования в качестве активного газа при плавке магниевых сплавов, переходить на использование других газов нет смысла.

Также были исследованы различные ХТС для получения отливок и установлено, что 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_4 . Применение ингибиторов позволяет использовать для магниевых сплавов не только пеп-

сет ХТС, но и другие ХТС, например по-bake с кислотными отвердителями и альфа-сет.

В пятой главе рассмотрены основы разработки новых магниевых сплавов с улучшенными свойствами. Сплавы, представленные в ГОСТ 2856-79 не в полной мере удовлетворяют современным запросам отечественной промышленности. Необходимый уровень свойств может быть достигнут только путем контроля микроструктуры сплавов. Контроль микроструктуры основан на следующем:

1. Управление границами зерен: контроль размера зерна, 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 искажают кристаллическую решетку магния, а также препятствуют движению дислокаций, зарождению и росту двойников во время деформации.

Наилучшей перспективой в качестве легирующих компонентов для новых магниевых сплавов обладают РЗМ. Растворимость РЗМ в магнии очень различна (рис. 19) и может быть больше, чем у 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.

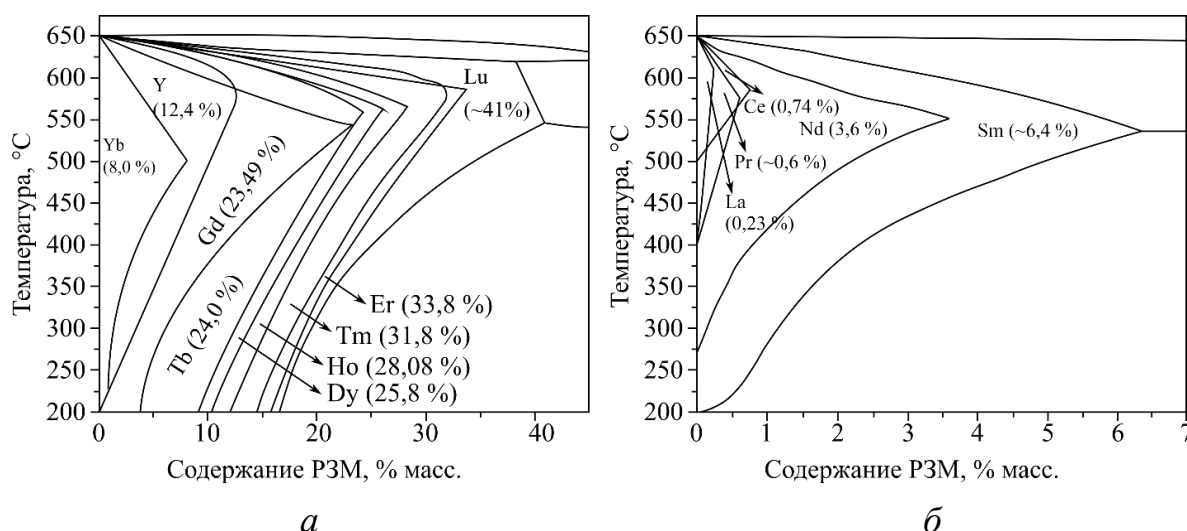


Рис. 19 – Области существования твердого раствора на основе магния в двойных системах Mg-РЗМ с высокой растворимостью (а) и с низкой растворимостью (б).

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.

В работе был предложен экспериментальный магниевый сплав с избыточной второй фазой. Были получены образцы сплава, обозначаемого в дальнейшем EWZ43 (E-Nd, W-Y, цифры за ними примерное содержание в сплаве в мас. %), содержащие 0-0,6 мас. % Zn. Для определения количества РЗМ, необходимых для создания сплава с нужным фазовым составом, прибегли к моделированию диаграмм состояния многокомпонентных систем. 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. Поэтому, минимальное содержание иттрия должно составлять 3 мас. %.
2. Однако иттрия не должно быть слишком много, т.к. большое содержание иттрия (5 мас. % и более) приводит к тому, что со временем пластичность сплава катастрофически снижается. Поэтому верхний предел содержания иттрия 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. Установлено, 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.

Основными легирующими компонентами, обеспечивающими упрочнение магния в сплаве, являются Nd и Y. Из расчетов видно, что, начиная от эвтектической температуры (примерно 560 °C) и ниже, количество фазы $Mg_{41}Nd_5$ (Y также входит в состав этой фазы) повышается от 0 мол. % до 11 мол. % при 200 °C. Видно, что сплав способен к старению. Известно, что большое количество цинка ухудшает технологические свойства литейного сплава. Поэтому в экспериментальном сплаве его содержание ограничили 0,6 мас. %. Было приведено исследование влияния цинка на экспериментальный сплав. В целом влияние цинка положительное или нейтральное, однако добавка Zn несколько снизила неравновесную температуру солидуса сплавов

с 545 до 536 °С. Микроструктура экспериментального сплава представлена на рисунке 20.

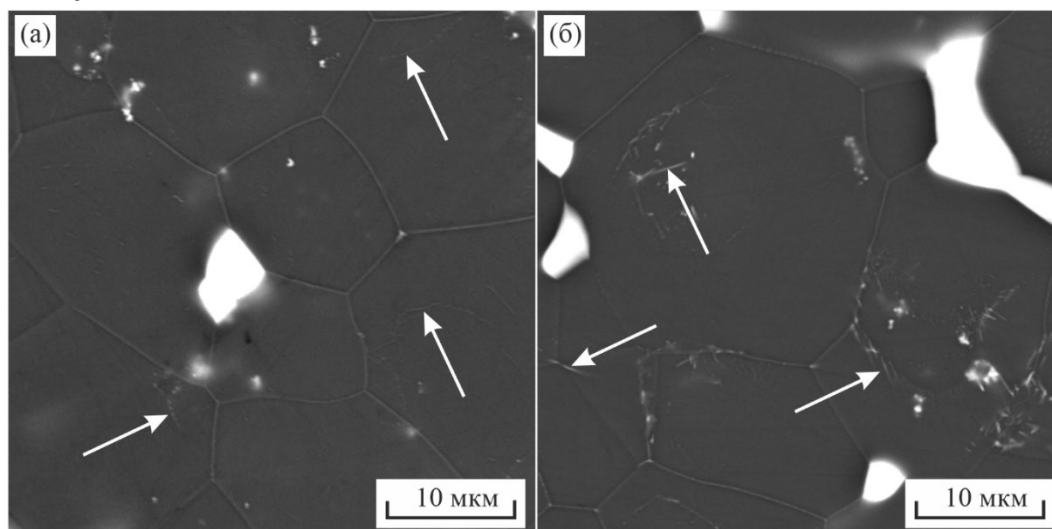


Рис. 20 – Микроструктура сплавов EW43 (а) EW43+0.6 мас. % Zn (б) в состоянии Т6 (СЭМ)

Упрочнение сплавов в процессе старения оценивалось по анализу их электропроводности и твердости. При старении при 200 °С твердость сплавов увеличивалась медленнее, чем при старении при 250 °С. Максимальная твердость 100 НВ была достигнута для всех сплавов после старения при 200 °С в течение 21 ч и была несколько ниже твердости, получаемой при 250 °С через 9 ч старения. Добавка Zn не оказала влияния на твердость сплавов EW43. Старение при 250 °С 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 до 105 НВ, а максимальная твердость была достигнута через 9 ч. После этого твердость сплавов постепенно снижалась. Были проведены испытания механических свойств сплава (рис. 21).

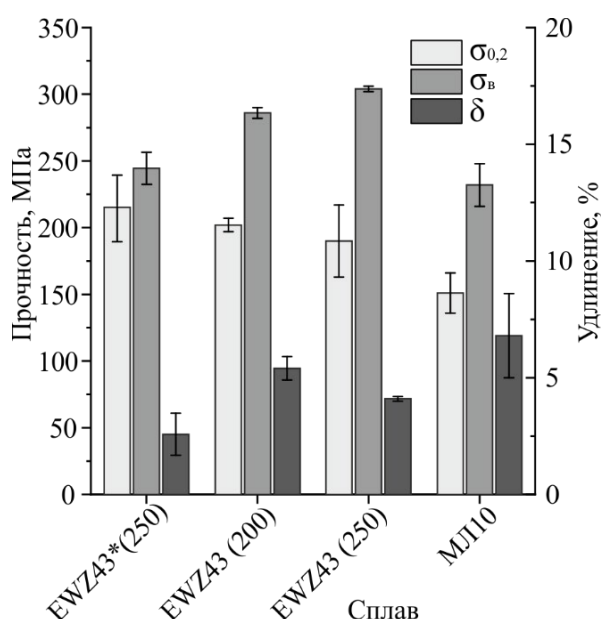


Рис. 21 – Механические свойства сплавов, термообработанных по режиму Т6. Определение механических свойств проводили на выточенных образцах Ø5 мм

(тип III, номер 7 по ГОСТ 1497-84). * - Механические свойства определялись на ПАО «ОДК-Кузнецов» на образцах Ø12 мм, изготовленных по ГОСТ 2856-79.

Для определения возможности использования сплава в деталях, работающих при повышенных температурах, были проведены испытания на длительную прочность при повышенной температуре образцов сплава Ø12 мм, изготовленных по ГОСТ 2856-79 и термообработанных по режиму Т6. Испытания проводились при 250 °С. Продолжительность испытаний составила 50 часов при постоянной приложенной нагрузке 12 кгс/мм². В результате образцы были разгружены без разрушения. Таким образом, длительная жаропрочность сплава не уступает сплаву МЛ19.

Также было изучено коррозионное поведение сплава. Установлено, что добавки цинка влияют на коррозию сплава по-разному. Малая добавка снижает коррозионную стойкость сплава, но с увеличением содержания цинка коррозионная стойкость сплава увеличивается за счет появления на поверхности сплава более плотного пассивирующего слоя из продуктов коррозии.

В итоге разработан сплав на основе магния для получения литых деталей, имеющий высокие прочностные свойства, хорошую коррозионную стойкость относительно аналогов и хорошую сопротивляемость к возгоранию на воздухе. Сплав содержит: Nd – 3-4,5 мас. %; Y – 3-4 мас. %; Zn – 0,15-0,8 мас. %; Zr – 0,4-1,0 мас. %; Mg и примеси – остальное. На новый сплав получен патент.

В работе также предложен новый состав магниевого сплава с использованием тяжелых РЗМ системы Mg-Gd-Y-Zn-Zr (рабочее название GEWZ522K, где G – Gd порядка 5 мас. %, E – Nd порядка 2 мас. %, W – Y около 2 мас. %, Z – Zn до 0,5% и K – Zr насыщенный раствор). Это пример создания высокопрочного материала для производства отливок с прочностью на разрыв σ_B в районе 300 МПа. На базе этого сплава было показано, что для получения максимальных прочностных характеристик магниевых сплавов при легировании РЗМ необходимо использовать комбинированное легирование РЗМ цериевой и иттриевой группы. За счет совместного использования в составе сплава других РЗМ кроме гадолиния, например, неодима, можно несколько снизить предельную растворимость гадолиния и иттрия в магнии и тем самым уменьшить их количество в сплаве, необходимое для того, чтобы достигнуть эффекта упрочнения. 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.

Подбор пределов легирования для сплава проводили с широким использованием методов компьютерного моделирования диаграмм состояния.

На рисунке 22 показаны изотермические сечения многокомпонентной диаграммы состояния Mg – 2 мас. %, Nd – 0,5 мас. %, Zn-Y-Gd при комнатной

температуре (20 °С) и температуре 530 °С, которая ниже температуры солидуса сплава примерно на 20 °С.

В данном расчете учитывался цинк 0,5 % и для упрощения восприятия результатов не учитывался цирконий. Видно, что при 530 °С равновесная структура сплава практически однофазная с незначительным количеством фазы «Long periodic stacking-order» (далее по тексту – LPSO). При изучении литой микроструктуры сплава LPSO выявлено не было. При комнатной температуре в сплаве в равновесии с твердым раствором α -Mg находятся фазы $Mg_{41}PZM_5$ и $GdMg_5$. 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 °С, после чего подвергнут закалке твердого раствора с последующим старением, в результате которого будут выделены упрочняющие частицы с PЗМ. С помощью полученного политермического сечения диаграммы состояния определили температуру старения сплава в диапазоне 200-250 °С.

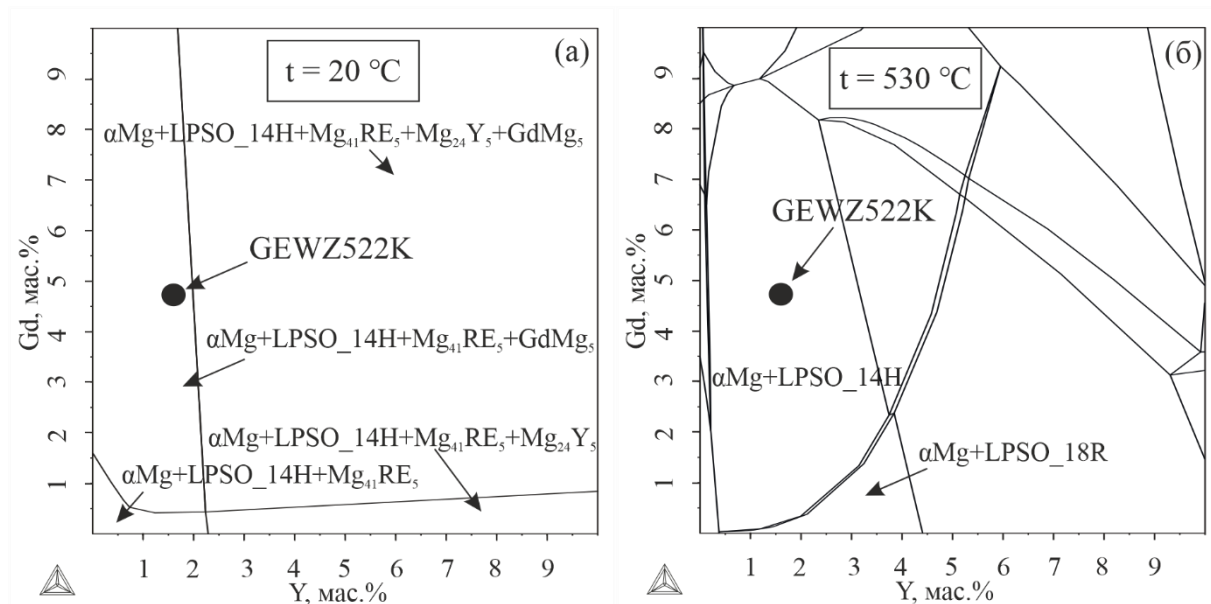


Рис. 22 – Изотермические сечения диаграммы состояния Mg – 2 мас. % Nd – 0,5 мас. %, Zn-Y-Gd при 20 °С (а) и 530 °С (б)

Структура сплава после термической обработки однофазная (рис. 23). Однако при большем увеличении можно заметить наличие выделений микрочастиц упрочняющей фазы, образующихся в результате распада пересыщенного твердого раствора α -Mg в процессе старения. Наиболее крупные и контрастные частицы выделяются вокруг включений циркония.

Были проведены испытания на растяжение сплава после термической обработки (на образцах тип III, номер 7 по ГОСТ 1497-84) (рис. 24). Видно, что сплав демонстрирует хорошие механические свойства. Независимо от режима термообработки предел прочности на растяжение σ_B сплава оказался выше 300 МПа, что является хорошим результатом для магниевых сплавов и превосходит показатели промышленных сплавов.

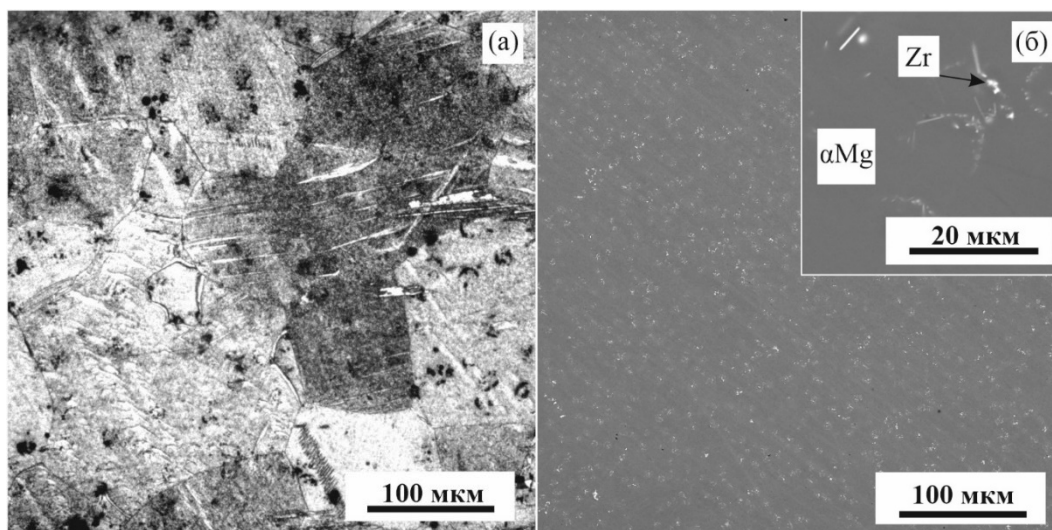


Рис. 23 – Микроструктура сплава после термической обработки (закалка после отжига на твердый раствор при 530 °С в течение 8 часов с последующим старением при 250 °С в течение 9 часов): а – ОМ (травлено), б – СЭМ

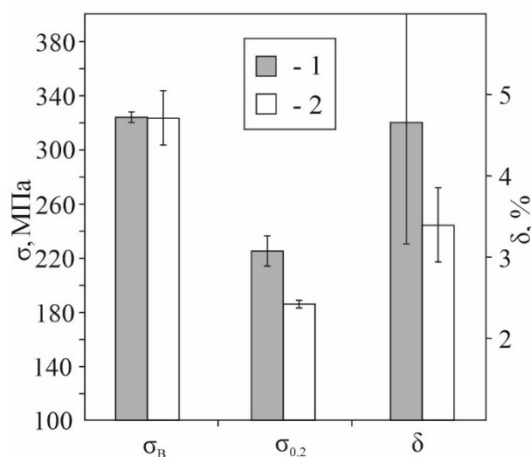


Рис. 24 – Механические свойства сплава после термической обработки: отжиг на твердый раствор 530 °С в течение 8 часов + закалка + старение: 250 °С 9 часов (1); отжиг на твердый раствор 530 °С в течение 8 часов + закалка + старение: 200 °С 16 часов (2)

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.

Также были проведены испытания на сопротивление возгоранию для экспериментальных сплавов. Поскольку общепринятой методики в настоящее время не существует, испытания проводили с использованием разных методик. Также для сравнения испытывали и сплав МЛ-ОПБ на основе LPSO

структур (разработка ТГУ, г. Тольятти совместно с ООО «СОМЗ», г. Соликамск), позиционируемый разработчиком как пожаростойкий. Было показано, что сплав EWZ43 имеет хорошую стойкость к возгоранию, как и МЛ-ОПБ, намного превосходящую сплав МЛ10 (рис. 25).

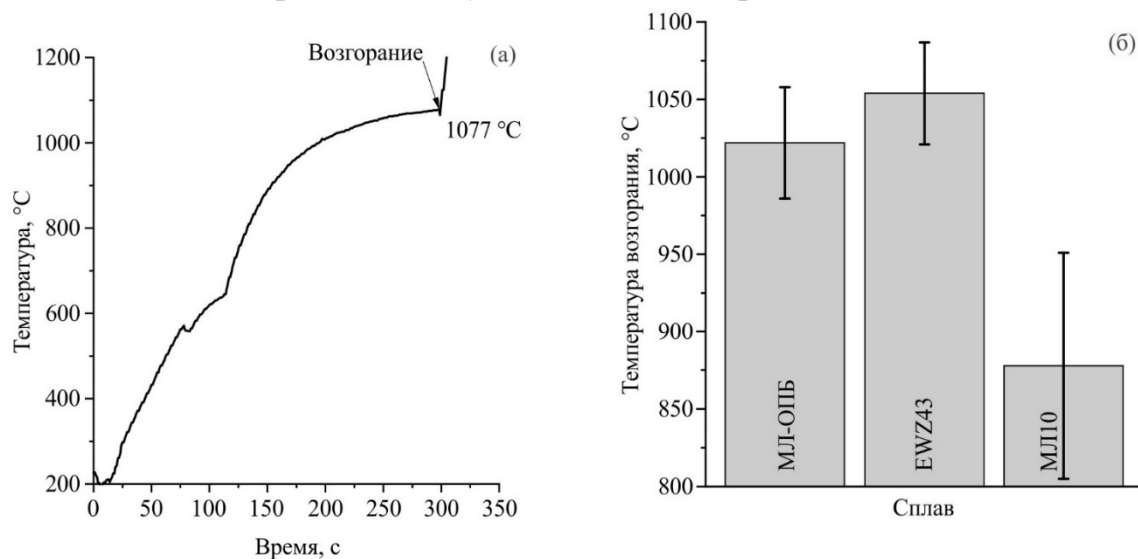


Рис. 25 – Кривая нагрева образца из сплава МЛ-ОПБ на воздухе (а) температура возгорания образцов из сплавов МЛ-ОПБ, EWZ43 и МЛ10 (б).

Сплав GEWZ522K менее стоек к возгоранию на воздухе по сравнению с EWZ43, это связано с меньшим количеством иттрия в составе сплава. Содержание иттрия было ограничено с целью получения максимальной прочности.

Также были исследованы некоторые литейные свойства экспериментальных сплавов и показано, что они не уступают основным промышленным литейным сплавам.

В заключении делается вывод о том, что в соответствии с предложенными подходами к разработке новых литейных сплавов 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 магниевых сплавах системы Mg-РЗМ-Zn-Zr после термообработки, находятся в районе 300 МПа для предела прочности на растяжение.

В шестой главе описывается промышленное применение результатов исследований. Работы проводились в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 года № 218.

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. Было создано высокотехнологичное производство отливок из магниевых сплавов, а также разработан групповой технологический процесс производства крупногабаритных магниевых отливок из сплава МЛ19 для промышленных газотурбинных двигателей энергетических установок и станций перекачки газа, включающий:

- Технологический процесс изготовления форм из холоднотвердеющей смеси для литья крупногабаритных отливок из магниевых сплавов;
- Технологический процесс бесфлюсовой плавки и разливки сплава МЛ19 в среде защитных газов;
- Производство крупногабаритных магниевых отливок «Корпус промежуточной опоры» и «Крышка промежуточной опоры» из сплава МЛ19 для промышленных газотурбинных двигателей энергетических установок и станций перекачки газа.

Выплавка сплава осуществлялась в электрической шахтной тигельной печи марки СШЗТ-7.7.14/9, специально разработанной ООО «Накал» в сотрудничестве со специалистами НИТУ МИСИС, в среде защитного газа (CO_2 с добавкой 2-3 % SF_6). Плавка сплава МЛ19 с использованием этой газовой смеси была ранее исследована и отработана в НИТУ МИСИС. Система газоподготовки и газоподачи также спроектирована при непосредственном участии специалистов НИТУ МИСИС. Процесс заливки опытной отливки в формы, изготовленные из ХТС по пеп-сет (per-set) процессу по разработанной технологии на ПАО «ОДК-Кузнецов», показан на рисунке 26. Образцы полученных в ходе работ отливок представлены на рисунке 27.

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. 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. Применение пеп-сет технологии для получения форм и стержней на основе ХТС показало свою пригодность для получения качественных

крупногабаритных магниевых отливок. Использовались связующие ASK-Chemical.



Рис. 26 – Заливка отливки «Крышка промежуточной опоры»

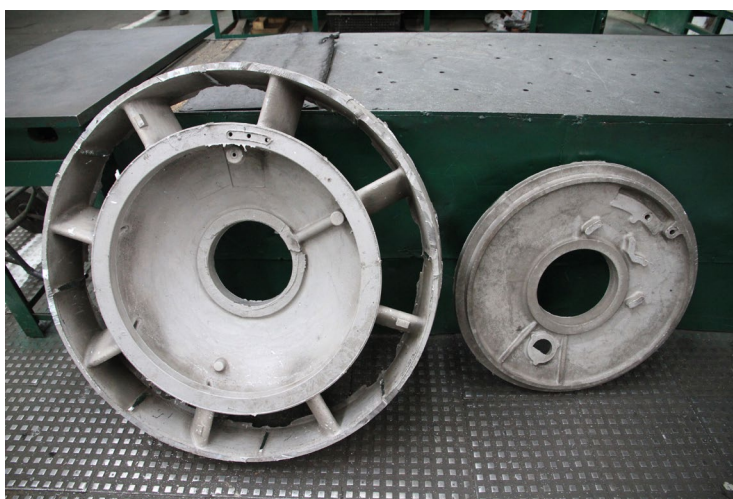


Рис. 27 – Отливки «Корпус промежуточной опоры» «Крышка промежуточной опоры» из сплава МЛ19 после выбивки и обрезки литниково-питающей системы (ЛПС)

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 выступило Публичное акционерное общество «Авиационная корпорация «Рубин», головной привлекаемый ВУЗ – НИТУ МИСИС. Были получены отливки из сплава МЛ10 в формы из ХТС с применением технологии бесфлюсовой плавки и разливки на ПАО АК «Рубин».

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_6 . Данные материалы для приготовления магниевых сплавов, содержащих редкоземельные материалы и цирконий, ранее на ПАО АК «Рубин» не применялись. При разработке технологического процесса использовались наработки НИТУ МИСИС в области бесфлюсовой плавки и разливки. На рисунке 28 представлен процесс заливки форм для отливок «Корпус» (рис. 29) из сплава МЛ10 в формы, полученные трехмерной печатью, и в формы, полученные классической формовкой в оснастке. Использовались связующие пеп-сет производства Уралхимпласт – Хюттенес Альбертус (г. Нижний-Тагил).



а



б

Рис. 28 – Заливка форм, изготовленных по технологии 3d печати (*а*) и по пеп-сет процессу (*б*) на ПАО АК «Рубин»



а



б

Рис. 29 – Отливка «Корпус» вид снизу (*а*) и вид сверху (*б*), изготовленные по новой технологии

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 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.

В заключении отмечено, что 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 выявления факторов, влияющих 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_6 и фреон HFC-R134a, является фторид магния (MgF_2). Также в структуре пленки были обнаружены соединения С, N и O 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_6 и газа-носителя (осушенные азот или двуокись углерода высокой чистоты) в соотношении 1-5 к 100. При использовании смеси $\text{N}_2 + 10\% \text{HFC-R134a}$ наблюдалось образование Fe_2O_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. Поэтому использование смесей на базе HFC-R134a более сложно в производственных условиях по сравнению с SF_6 , 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-Zn-Zr (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 σ_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. 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. %: Nd – 1,8-2,2; Gd – 4,5-5,5; Y – 1,6-2,0; Zn – 0,1-0,5; Zr – 0,4-1,0; Mg 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 δ – $4,7 \pm 1,6$ %. Предел прочности на растяжение σ_B сплава в районе 300 МПа. Структура литого сплава GEWZ522K представляет собой дендриты твердого раствора на основе магния α -Mg и эвтектической интерметаллической фазы, состоящей из $Mg_{41}PZM_5$ и $GdMg_5$,

находящейся между их ветвями. После термообработки структура сплава практически однофазная.

10. Изучены свойства экспериментального сплава МЛ-ОПБ (ТГУ) 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.

Список основных публикаций по теме диссертации

Публикации в научных изданиях, индексируемых в Международных базах данных, перечень которых определен в соответствии с рекомендациями ВАК Минобрнауки РФ (Web of Science, Scopus, PubMed, MathSciNet, zbMATH, Chemical Abstracts, Springer, GeoRef)

1. 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>
2. 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>
3. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.11.008>
4. 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)

5. Колтыгин, А.В., Баженов В.Е., Никитина А.А. Влияние неодима и циркония на структуру литейного магниевого сплава МЛ10 (NZ30K) // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2017. – № 7(745). – С. 26-32

Koltygin, A.V., Bazhenov, V.E. & Nikitina, A.A. Effect of Neodymium and Zirconium on the Structure of Castable Magnesium Alloy ML10 (NZ30K) // *Met Sci Heat Treat* 59, 422–428 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11041-017-0166-1>

6. 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

Koltygin, A.V., Bazlova, T.A. & Plisetskaya, I.V. Effect of calcium on the process of production and structure of magnesium melted by flux-free method. *Met Sci Heat Treat* 54, 540–544 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11041-013-9545-4>

7. Колтыгин А.В., Баженов В.Е., Лetyагин Н.В., Белов В.Д. Влияние химического состава и режимов термической обработки на фазовый состав и механические свойства магниевого сплава МЛ19. *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2017;(6). с. 20-30.

Koltygin, A.V., Bazhenov, V.E., Letyagin, N.V. et al. The Influence of Composition and Heat Treatment on the Phase Composition and Mechanical Properties of ML19 Magnesium Alloy // *Russ. J. Non-ferrous Metals* 59, 32-41 (2018). <https://doi.org/10.3103/S1067821218010091>

8. 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.

Koltygin, A.V., Bazhenov, V.E., Plisetskaya, I.V. et al. Susceptibility of Mg–REM–Zn–Zr Magnesium Alloys to Casting Unsoundness // *Russ. Metall.* 2021, 821-829 (2021). <https://doi.org/10.1134/S0036029521070053>

9. 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. DOI: 10.17580/tsm.2017.08.14

10. Колтыгин А.В., Баженов В.Е. Структура и свойства магниевого сплава МЛ10 (NZ30K), используемого в качестве шихты для производства отливок. *Цветные металлы*. 2017. № 7. С. 68–72. DOI: 10.17580/tsm.2017.07.11

11. Баженов В.Е., Колтыгин А.В., Титов А.Ю., Исследование состава плен, образующихся на поверхности магниевого сплава МЛ19 при плавке в защитных газовых атмосферах // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 2019. – № 5. – С. 56-66. – DOI 10.17073/0021-3438-2019-5-56-66.

Bazhenov, V.E., Koltygin, A.V., Titov, A.Y. et al. Investigation into the Surface Layer Composition Formed on the ML19 (Mg–Nd–Y–Zn–Zr) Magnesium Alloy during Melting under Protective Gas Atmospheres // *Russ. J. Non-ferrous Metals* 60, 652-661 (2019). <https://doi.org/10.3103/S106782121906004X>

12. 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. *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия*. 2023; 1(1):39-55. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-39-55>

Bazhenov V.E., Baranov I.I., Lyskovich V.V., Koltygin A.V., Sannikov A.V.,

Kyaramyan K.A., Belov V.D., Pavlinich S.P. Investigation of castability, mechanical, corrosion properties and flammability of ML-OPB and EWZ43 magnesium alloys. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;1(1):39-55. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-39-55>

13. 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.

14. 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.

Koltygin, A.V., Bazlova, T.A. Effect of low additives of calcium on corrosion resistance of alloys of the Mg-Al-Zn-Mn system. *Met Sci Heat Treat* 53, 584-588 (2012). <https://doi.org/10.1007/s11041-012-9438-y>

15. 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.

Koltygin, A.V., Belov, V.D. & Bazhenov, V.E. Effect of the specific features of solidification of an ML10 magnesium alloy on the zirconium segregation during melting. *Russ. Metall.* 2013, 66-70 (2013) <https://doi.org/10.1134/S0036029513010060>

Публикации в научных изданиях из Перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ

1. 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. № 12. С. 13-18

2. 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

3. 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.

4. 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.

5. Колтыгин, А. В. Повышение стойкости Mg-сплавов к окислению малыми добавками кальция // *Литейное производство*. – 2012. – № 2. – С. 10-13.

6. 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. № 5. С. 8-14.

Патенты на изобретения и полезные модели, свидетельства на базы данных и программы для ЭВМ

1. Патент № 2757572 С1 Российская Федерация, МПК С22С 23/06. Магний-алюминиевый 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»

2. Патент № 2763844 С1 Российская Федерация, МПК С22С 1/02, С22С 23/00, В22Д 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»

3. 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».

4. 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».

5. 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».

6. 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».

7. Патент № 2738170 С1 Российская Федерация, МПК В22С 9/08. Литниковая система для заливки крупногабаритных тонкостенных отливок, представляющих собой тела вращения из магниевых сплавов в атмосфере защитного газа, в формы из ХТС: № 2019142023: заявл. 18.12.2019: опубл. 09.12.2020 / В. Д. Белов, А. В. Колтыгин, В. Е. Баженов [и др.]; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС».