

ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО / FOUNDRY

УДК 669.721.5

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-34-46>

Научная статья

Research article



Структура и свойства литейного магниевого сплава GEWZ522K системы Mg–Gd–Nd–Y–Zn–Zr

А.В. Колтыгин, А.В. Павлов, В.Е. Баженов, О.Д. Гнатюк, И.И. Баранов, В.Д. Белов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

119049, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ Вячеслав Евгеньевич Баженов (V.E.Bagenov@gmail.com)

Аннотация: Рассмотрены кристаллизация и фазовый состав литейного сплава (мас.%) Mg–4,8Gd–2,1Nd–1,6Y–0,4Zn–0,6Zr (GEWZ522K). Показано, что в литом состоянии структура сплава состоит из первичных частиц циркония, дендритов магниевого твердого раствора α Mg и эвтектических интерметаллических фаз, находящихся между их ветвями. В результате отжига при $t = 530 \pm 5$ °C сплав переходит в однофазное состояние и после закалки может быть значительно упрочнен в результате искусственного старения. Было предложено проводить старение сплава при $t = 250$ °C длительностью 8–10 ч или при $t = 200$ °C в течение 15–18 ч. При этом достигается максимальное упрочнение сплава, однако лучшие механические свойства были получены для сплава, состаренного при $t = 250$ °C. Независимо от режима старения, предел прочности на растяжение (σ_b) образцов превосходит 300 МПа, что гораздо выше показателей промышленных литейных сплавов по ГОСТ 2856-79. Рассчитанная скорость коррозии для сплава GEWZ522K равна $7,5 \pm 0,4$ мм/год, что несколько больше, чем для менее легированного промышленного сплава МЛ10 (порядка 2,5 мм/год), испытанного в аналогичных условиях. Сплав был также испытан на сопротивление к возгоранию в контакте с воздухом. Установлено, что при непрерывном поступлении воздуха к поверхности образца очаги возгорания появляются при $t = 625$ °C вследствие разрушения оксидной пленки, когда сплав практически полностью расплавляется. Таким образом, сплав GEWZ522K может быть использован в качестве высокопрочного литейного сплава. Однако при эксплуатации литых деталей из него необходимо уделять пристальное внимание защите их поверхности от коррозионного воздействия.

Ключевые слова: магнийевый сплав, литье, Mg–Gd–Nd–Y–Zn–Zr, высокопрочный, коррозия магния, возгорание магния.

Для цитирования: Колтыгин А.В., Павлов А.В., Баженов В.Е., Гнатюк О.Д., Баранов И.И., Белов В.Д. Структура и свойства литейного магниевого сплава GEWZ522K системы Mg–Gd–Nd–Y–Zn–Zr. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(5):34–46. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-34-46>

Microstructure and properties of the GEWZ522K casting magnesium alloy based on the Mg–Gd–Nd–Y–Zn–Zr system

A.V. Koltugin, A.V. Pavlov, V.E. Bazhenov, O.D. Gnatyuk, I.I. Baranov, V.D. Belov

National University of Science and Technology “MISIS”

4 build 1 Leninskiy Prosp., Moscow, 119049, Russia

✉ Viacheslav E. Bazhenov (V.E.Bagenov@gmail.com)

Abstract: The article discusses the solidification and phase composition of the (wt.%) Mg–4.8Gd–2.1Nd–1.6Y–0.4Zn–0.6Zr (GEWZ522K) casting alloy. It is demonstrated that in the as-cast state, the alloy structure comprises primary zirconium particles, dendrites of the magnesium solid solution (α Mg), and eutectic intermetallic phases located between dendritic branches. Following solution heat treatment at $t = 530 \pm 5$ °C, the alloy transitions into a single-phase state and can be significantly strengthened through artificial aging after quenching. It is

recommended to apply alloy aging at $t = 250$ °C for 8–10 h or at $t = 200$ °C for 15–18 h. This approach leads to the maximum strengthening of the alloy, with the best mechanical properties achieved for the alloy aged at $t = 250$ °C. Regardless of the aging method used, the ultimate tensile strength (UTS) of the samples surpasses 300 MPa, which significantly exceeds that of commercial casting alloys according to GOST 2856-79. The measured corrosion rate for the GEWZ522K alloy is 7.5 ± 0.4 mm/year, that slightly higher than that for the less alloyed commercial alloy ML10 (approximately 2.5 mm/year) tested under similar conditions. Furthermore, the alloy was subjected to tests for ignition resistance when in contact with air. It was observed that with continuous airflow over the specimen's surface, ignition centers appear at $t = 625$ °C due to the breakdown of the oxide film, causing the alloy to nearly completely melt. Therefore, the GEWZ522K alloy can be employed as a high-strength casting alloy. However, during the operation of cast parts, particular attention must be paid to safeguarding the surface of these parts against corrosion.

Keywords: magnesium alloy, casting, Mg–Gd–Nd–Y–Zn–Zr, high strength alloy, magnesium corrosion, magnesium ignition.

For citation: Koltygin A.V., Pavlov A.V., Bazhenov V.E., Gnatyuk O.D., Baranov I.I., Belov V.D. Microstructure and properties of the GEWZ522K casting magnesium alloy based on the Mg–Gd–Nd–Y–Zn–Zr system. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(5):34–46. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-34-46>

Введение

Сплавы магния рассматриваются как одни из наиболее перспективных материалов для деталей аэрокосмической и автомобильной отраслей промышленности из-за их низкой плотности, высокой удельной прочности и простоты механической обработки [1–3]. Тем не менее, несмотря на значительные усилия, предпринятые в последние десятилетия для совершенствования Mg-сплавов [4], их использование остается весьма ограниченным. Одна из причин этого — недостаточно высокая температура эксплуатации наиболее распространенных промышленных магниевых сплавов и опасность их возгорания на воздухе [5; 6]. Также, ввиду высокой химической активности магния, Mg-сплавы имеют пониженную коррозионную стойкость [7].

Известно, что добавки редкоземельных элементов (РЗЭ (RE)) в сплавы на основе Mg могут значительно улучшить их механические свойства при комнатной и повышенных температурах эксплуатации за счет упрочнения вследствие искусственного старения пересыщенного твердого раствора легирующих элементов в магнии [3]. Неодим — один из самых распространенных РЗЭ, применяемых для легирования магниевых сплавов. Он содержится в значительном количестве в промышленно используемых магниевых сплавах с РЗЭ, упрочняемых старением. Его растворимость весьма заметно падает от ~2,1 мас.% при эвтектической температуре до очень малых величин при комнатной [7; 8]. Иттрий имеет достаточно большую растворимость в магнии (~10 мас.%) и также часто применяется в качестве легирующего компонента при создании сплавов, в том числе работающих при повышенной температуре [5; 8–10]. Тяжелый редкоземельный элемент гадолиний

обладает высокой растворимостью в твердом магнии (~24 мас.%) при температуре, близкой к эвтектической, но она резко падает (3,8 мас.%) при снижении температуры до 200 °C, что вызывает значительное упрочнение при старении [10; 11]. Использование этих РЗЭ для упрочнения сплавов на основе магния и повышения предельной температуры их эксплуатации весьма перспективно.

В настоящее время известно довольно много экспериментальных сплавов на основе системы Mg–Gd–Y–Zn–Zr [12–14]. Однако все они имеют высокое содержание Gd (более 8 мас.%). Это связано с широкой областью растворимости гадолиния в твердом магнии. Тем не менее, за счет совместного использования в составе сплава других РЗЭ, например неодима, можно снизить растворимость Gd и Y в магнии и тем самым уменьшить их количество в сплаве, необходимое для того, чтобы достигнуть эффекта упрочнения. Целью настоящей работы являлось изучение экспериментального высокопрочного литейного магниевого сплава, содержащего в качестве основной легирующей добавки, наряду с традиционными для отечественных литейных сплавов неодимом и иттрием, значительное количество гадолиния. В настоящем исследовании рассматривается формирование литой и термообработанной микроstructures и фазового состава нового литейного магниевого сплава [15] на основе системы Mg–Gd–Nd–Y–Zn–Zr, который за счет совместного применения легких (Nd, Y) и тяжелого (Gd) РЗЭ демонстрирует хорошие прочностные свойства при относительно небольшой концентрации Gd и Y. Также рассмотрено влияние РЗЭ на коррозионную стойкость сплава и его склонность к возгоранию на воздухе.

Материалы и методики исследований

Для приготовления сплава Mg–4,8Gd–2,1Nd–1,6Y–0,4Zn–0,6Zr (мас.%) (GEWZ522K) использовали магний Мг90, цинк Ц0, лигатуры Mg–15Zr (ООО «СОМЗ», г. Соликамск), Mg–20Y и Mg–20Nd (ПК «Метагран», г. Москва), а также лигатуру Mg–36Gd (мас.%) собственного производства.

Лигатуру Mg–Gd готовили в печи сопротивления по методу бесфлюсовой плавки. В чистый стальной тигель помещали магний промышленной чистоты марки Мг95 (ГОСТ 804-93). После полного расплавления магния в расплав добавляли кусковой гадолиний марки ГдМ-1 (ТУ 48-4-210-72). Плавку вели до полного растворения гадолиния. Полученный расплав сливали в изложницу при температуре $t = 740^\circ\text{C}$.

Сплав готовили в печи сопротивления по методу бесфлюсовой плавки. Плавку проводили в печи РТ 90/13 (ЛАС, Чехия) в стальном тигле в защитной атмосфере смеси аргона с 2 об.% 6-фтористой серы (SF_6). В очищенный стальной тигель сначала загружали магний, а затем, по мере его расплавления, добавляли цинк, лигатуры Mg–Zr, Mg–Nd, Mg–Gd и Mg–Y. После достижения расплавом температуры 780°C он тщательно перемешивался с помощью стального инструмента. Масса выплавляемого сплава составляла 2 кг. Разливку расплава в литейные формы проводили после выдержки в печи в течение 15 мин при $t = 760^\circ\text{C}$. Затем тигель вынимали из печи и по достижении металлом температуры 740°C разливали сплав в металлические и графитовые формы. Температура форм составляла $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Для изучения микроструктуры сплавов, коррозионных испытаний, испытаний на возгорание отливали цилиндрические слитки диаметром 35 и высотой 150 мм в стальную изложницу. Для определения механических свойств слитки были отлиты в графитовую изложницу. После термообработки, заключающейся в высокотемпературном отжиге на твердый раствор с последующими закалкой и искусственным старением (режим Т6), из них были вырезаны цилиндрические пропорциональные образцы диаметром 5 мм (тип III, номер 7 по ГОСТ 1497-84). Размеры графитовой изложницы и схема вырезки образцов описаны в работе [16].

Микроструктуру сплава и его фазовый состав исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Vega SBH3» (Tescan, Чехия) с приставкой энергодисперсионного микроанализа «Oxford» и оптического микроскопа (ОМ)

«Axio Observer.D1m» (Carl Zeiss, Германия). Для выявления структуры сплава использовали травитель, состоящий из 11 г пикриновой кислоты, 11 мл уксусной кислоты и 100 мл этилового спирта. Для оценки химического состава полученных сплавов использовали микрорентгеноспектральный анализ (EDS) на площади 1×1 мм.

Твердость по Бринеллю определяли на универсальном твердомере NEMESIS 9001 (INNOVATEST, Нидерланды). Применяли следующие параметры испытания: диаметр шарика — 2,5 мм, нагрузка — 62,5 кгс (≈ 613 Н), время выдержки под нагрузкой — 10 с. Проводилось не менее 5 измерений для каждого образца.

Механические свойства при растяжении изучали с помощью универсальной испытательной машины 5569 (Instron, США) с бесконтактным видеоэкстензометром типа AVE (Instron, США). Из заготовок вытачивали цилиндрические образцы диаметром 5 мм (тип III, № 7 по ГОСТ 1497-84). Скорость растяжения составляла 5 мм/мин. Определение механических свойств осуществлялось на не менее чем 3 образцах для каждой серии измерений.

Электропроводность исследовали, применяя вихретоковый структуроскоп ВЭ-27НЦ/4-5 (НПП «Сигма», г. Екатеринбург) с пределами измерения 5–37 МСм/м. Проводилось не менее 5 измерений для каждого образца.

Поли- и изотермические разрезы диаграмм состояния, фазовый состав сплавов и кристаллизацию сплавов по модели Шейла–Гулливера рассчитывали с помощью программы «Thermo-Calc 2016a» [17]. Использовали термодинамическую базу TCMG4 (Magnesium alloys database, version 4) [18].

Образцы в виде кубиков примерно $12 \times 12 \times 12$ мм с площадью поверхности ~ 9 см² для коррозионных испытаний вырезали из слитков после термической обработки по режиму Т6. Скорость коррозии определяли объемным методом, основанным на измерении количества образующегося водорода. Испытания проводили в водном растворе 3 мас.% NaCl при комнатной температуре в течение 48 ч на не менее чем 5 образцах для каждой серии измерений. Объем раствора составлял 500 мл. Перед погружением в раствор поверхность образцов зачищали на наждачной бумаге с зернистостью Р320 и обезжиривали этиловым спиртом. Количество выделившегося водорода пересчитывали в потерю массы образца в соответствии с соотношением $1 \text{ мл } \text{H}_2 = 1 \text{ мг Mg}$ [19] и вычисляли скорость коррозии в мм/год по стандартной методике [20].

Для определения температуры возгорания вырезались образцы размерами 25×25×60 мм. Их поверхность зачищалась на наждачной бумаге P320. При проведении испытаний образец из сплава помещали в герметичный стальной тигель. В пространстве тигля обеспечивался постоянный ток воздуха с объемным расходом, равным 1 л/мин, контролируемым с помощью ротаметра. В печи сопротивления нагревали тигель с образцом до заданной температуры (600, 625 и 650 °С) с дальнейшей выдержкой в течение 2 ч при этой температуре. Запись температуры велась с помощью 12-канального термоизмерителя ВТМ-4208SD (Lutron, Израиль).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена микроструктура сплава в литом состоянии. Видно, что она состоит преимущественно из дендритов твердого раствора на основе магния, по границам которого расположены выделения второй фазы, образовавшейся по эвтектической реакции. Кроме того, в твердом растворе встречаются точечные выделения, идентифицируемые на микроструктуре в ОМ после травления и также сильно отличающиеся от окружающего фона в СЭМ по контрасту. Для расшифровки фазового состава сплава была рассмотрена его кристаллизация с помощью рассчитанных в программе «Thermo-Calc» сечений многокомпонентной диаграммы состояния в области суще-

ствования данного сплава. При этом в расчете не учитывали цинк, поскольку он находится в сплаве в незначительном количестве и существенного влияния на ход кристаллизации не оказывает.

На рис. 2 представлены политермические разрез диаграммы состояния в области состава сплава GEWZ522K. Можно видеть, что равновесная кристаллизация сплава начинается с выпадения из жидкости, при $t \sim 820$ °С, первичных кристаллов фазы на основе циркония. Расчет в программе «Thermo-Calc» показал, что это практически чистый цирконий. Затем, по достижении сплавом температуры ~ 640 °С, начинается перитектическая реакция, в результате которой весь цирконий переходит в твердый раствор на основе магния (αMg). При уменьшении температуры до ~ 520 °С цирконий опять выделяется из пересыщенного αMg и образует собственную фазу. Таким образом, равновесный эффективный интервал кристаллизации сплава (без учета области первичной кристаллизации циркония) составляет около 120 °С. Также при дальнейшем понижении температуры из αMg выпадает переменная по составу фаза $\text{Mg}_{41}\text{RE}_5$, где RE, в основном, представляет собой смесь Nd и Y, примесь Gd в этой фазе невелика. Кроме того, по достижении $t \sim 300$ °С начинает формироваться фаза, богатая гадолинием GdMg_5 . Можно видеть, что увеличение содержания Y более 2 мас.% и снижение содержания Nd менее

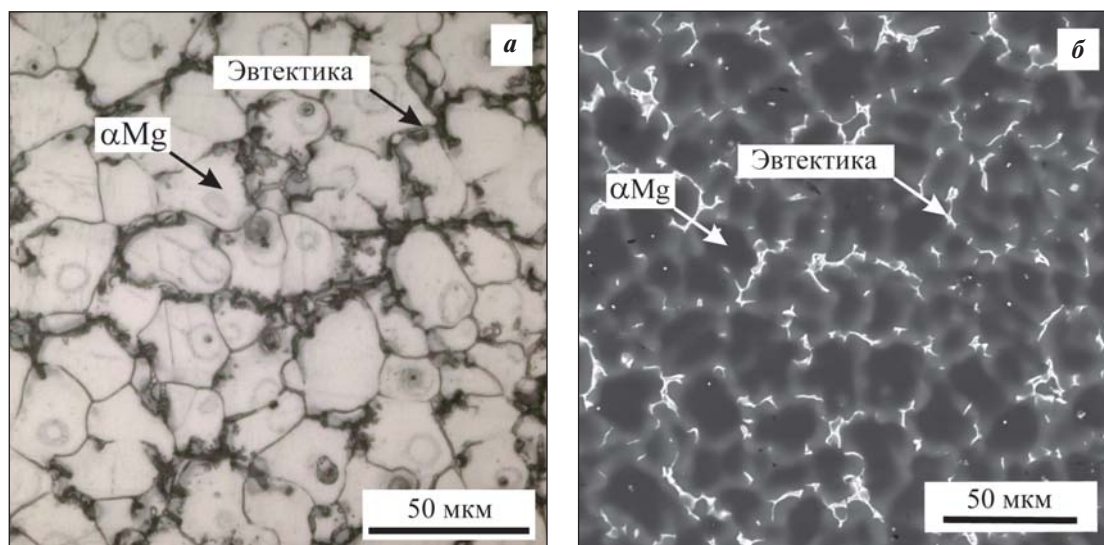


Рис. 1. Микроструктура сплава GEWZ522K в литом состоянии

a – ОМ, травлено; *б* – СЭМ

Fig. 1. Microstructure of the GEWZ522K alloy in the as-cast state

a – OM, etched; *б* – SEM

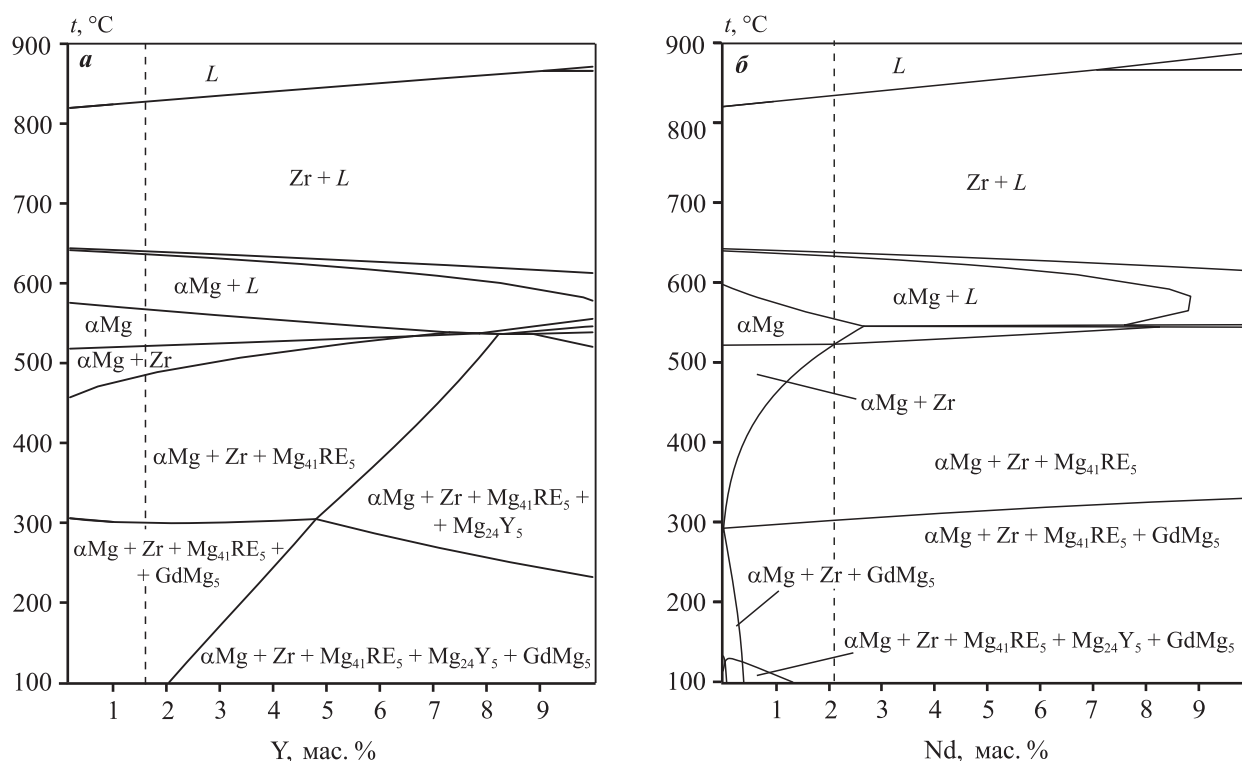


Рис. 2. Политермические сечения диаграммы состояния для сплавов (мас.%) Mg–5Gd–2Nd–0,6Zr–Y (*a*) и Mg–5Gd–2Y–0,6Zr–Nd (*б*)

Пунктирной линией показано содержание легирующего компонента сплава GEWZ522K

Fig. 2. Polythermal sections of the (wt.%) Mg–5Gd–2Nd–0.6Zr–Y (*a*) and Mg–5Gd–2Y–0.6Zr–Nd (*б*) phase diagrams
The dashed line shows the alloying components content in the GEWZ522K alloy

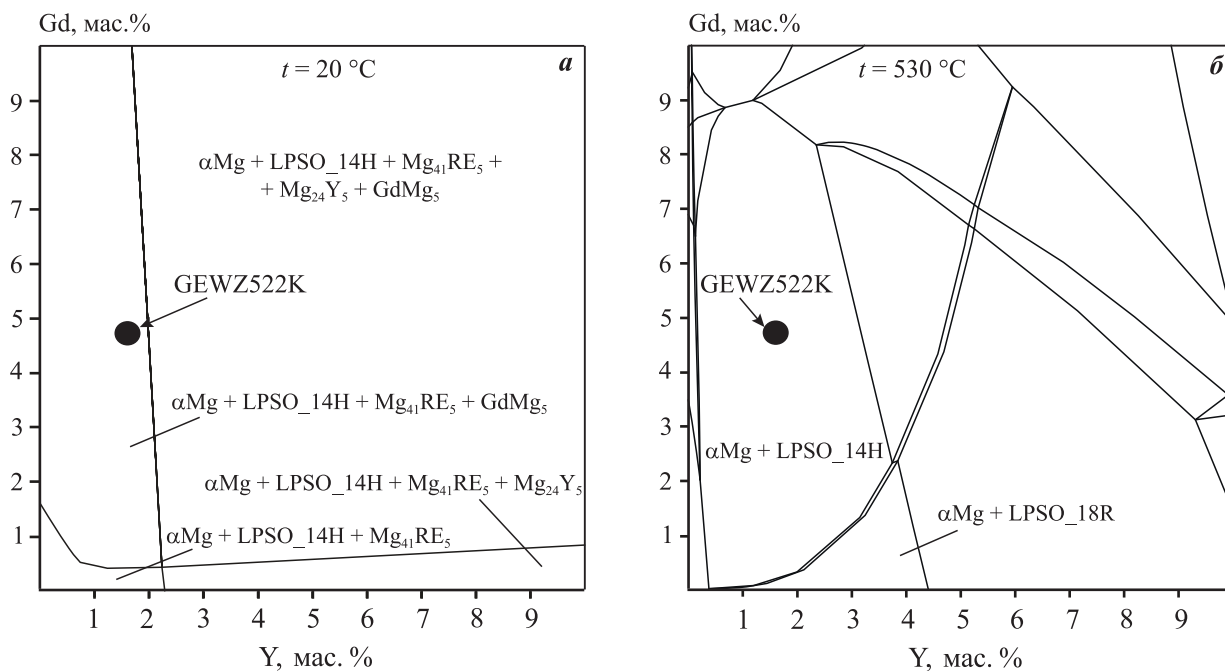


Рис. 3. Изотермические сечения диаграммы состояния сплава (мас.%) Mg–2Nd–0,5Zn–Y–Gd при температурах 20 °C (*a*) и 530 °C (*б*)

Fig. 3. Isothermal sections of the (wt.%) Mg–2Nd–0.5Zn–Y–Gd phase diagram at 20 °C (*a*) and 530 °C (*б*)

1,5 мас.% изменяют путь кристаллизации сплава и он попадает в область образования двойного соединения $Mg_{24}Y_5$. Таким образом, можно предположить, что сплав GEWZ522K не может длительно работать при температуре 300 °C и более, поскольку при этой температуре упрочняющие частицы на основе гадолиния растворяются в твердом растворе αMg . Очевидно, что реальная предельная рабочая температура этого сплава ниже.

На рис. 3 показаны изотермические сечения многокомпонентной диаграммы состояния сплава $Mg-2Nd-0,5Zn-Y-Gd$ (мас.%) при комнатной температуре (20 °C) и температуре 530 °C, которая ниже температуры солидуса сплава примерно на 20 °C (см. рис. 2). В данном расчете учитывался цинк (0,5 %) и, для упрощения восприятия результатов, не учитывался цирконий. Видно, что при $t = 530$ °C равновесная структура сплава практически однофазная, с незначительным количеством фазы LPSO. При изучении литой микроструктуры сплава характерной для LPSO полосчатой структуры выявлено не было. Скорее всего, она либо совсем отсутствует, либо присутствует в незначительном количестве.

Перед проведением термической обработки необходимо убедиться, что сплав при неравновесной кристаллизации не образует легкоплавких структурных составляющих или фаз. Для этого был проведен расчет кристаллизации сплава (мас.%) $Mg-5,5Gd-2,0Nd-2,0Y-0,4Zn-0,6Zr$. Немного большее количество легирующих элементов, взятое для расчета, обеспечит гарантированное нахождение возможного неравновесного солидуса. Как видно из расчета по модели Шейла–Гулливера (рис. 4), неравновесный солидус находится при $t = 520$ °C. Однако количество неравновесных фаз, выделяющееся при этой температуре, ничтожно. Тем не менее, во избежание оплавления неравновесной эвтектики, желательно выходить на температуру термообработки 530 °C постепенно, чтобы неравновесная эвтектика успела раствориться в αMg .

При комнатной температуре в сплаве в равновесии с твердым раствором αMg находятся фазы $Mg_{41}RE_5$ и $GdMg_5$. Возможно присутствие незначительного количества LPSO. Таким образом, сплав имеет перспективу к упрочнению в ходе термической обработки, поскольку может быть термообработан на твердый раствор при температуре немного ниже температуры солидуса, например при $t = 530$ °C, после чего подвергнут закалке твердого раствора с последующим старением, в результате которого будут выделены упрочняющие

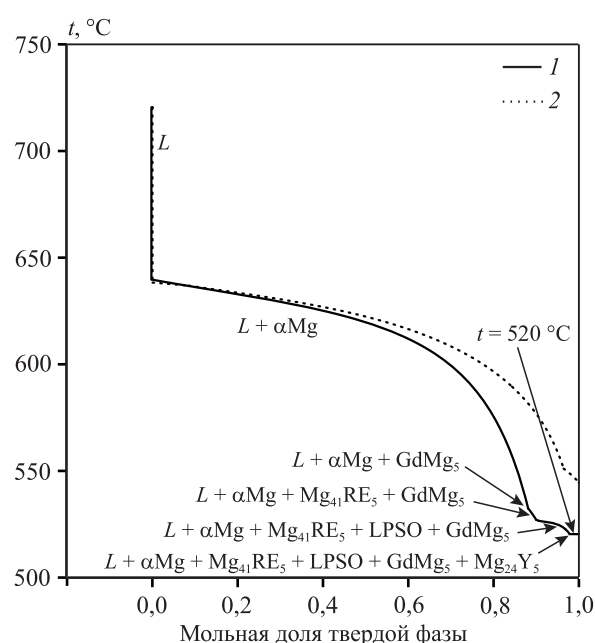


Рис. 4. Результаты расчета зависимости количества твердой фазы от температуры для сплава (мас.%) $Mg-5,5Gd-2,0Nd-2,0Y-0,4Zn-0,6Zr$ при неравновесной кристаллизации по модели Шейла–Гулливера (1) и для равновесных условий кристаллизации (2)

Fig. 4. Results of calculation of the solid phase fraction dependence on temperature for the $Mg-5.5Gd-2.0Nd-2.0Y-0.4Zn-0.6Zr$ alloy at non-equilibrium solidification as per the Schell–Gulliver model (1) and for equilibrium solidification conditions (2)

частицы с РЗЭ. Склонность сплавов с Gd к искусственному старению известна [10; 13]. С помощью полученного политермического сечения диаграммы состояния (см. рис. 2) можно определить температуру старения сплава в диапазоне $t = 200 \div 250$ °C. При этой температуре сплав находится в области, где из пересыщенного раствора αMg должны образовываться упрочняющие частицы, содержащие РЗЭ. Также, при выборе температуры старения, принималась во внимание предполагаемая предельная рабочая температура литой детали.

Образец сплава был подвергнут высокотемпературному отжигу на твердый раствор при $t = 530$ °C в течение 8 ч, после чего закален в горячую воду и состарен при $t = 200$ и 250 °C. Время высокотемпературного отжига на твердый раствор подбирали, ориентируясь на микроструктуру образцов. Достаточным считалось время, за которое растворяются все эвтектические интерметаллические фазы по границам дендритов αMg . Полученная структура сплава после термообработки, включающей в себя закалку после отжига на твердый рас-

твор при $t = 530\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 8 ч с последующим старением при $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 9 ч, представлена на рис. 5. Видно, что все интерметаллические фазы, присутствовавшие в литой структуре по границам дендритов αMg , полностью растворились. Внутри зерен αMg можно наблюдать точечные включения циркониевой фазы. Таким образом, можно считать, что структура сплава после термической обработки однофазная. Однако при большем увеличении можно заметить наличие выделений микрочастиц упрочняющей фазы, образующихся в результате распада пересыщенного твердого раствора αMg в процессе старения (см. рис. 5, б). Наиболее крупные и контрастные частицы выделяются вокруг включений циркония.

Режим старения для сплава GEWZ522K подбирался исходя из необходимости получения высоких механических свойств после старения. Известно, что в процессе старения в сплавах с Gd и Y при распаде пересыщенного твердого раствора αMg последовательно образуются следующие упрочняющие выделения: пересыщенный твердый раствор $\alpha\text{Mg} \rightarrow$ метастабильные β'' (D019) $\rightarrow$ метастабильные β' (cbco — base-centered orthorhombic lattice — базоцентрированная орторомбическая решетка) $\rightarrow$ метастабильные β_1 (fcc — ГЦК) $\rightarrow$ стабильные β (fcc) [21; 22]. Причем наибольшее упрочнение обеспечивают частицы, кристаллическая ре-

шетка которых когерентна или частично когерентна решетке магниевого твердого раствора αMg . Таким образом, наибольшее упрочнение достигается, когда таких частиц выделяется максимальное количество. Поскольку они метастабильны, то по мере выдержки при повышенной температуре в процессе старения они постепенно переходят в стабильную форму, и эффект упрочнения снижается. Наблюдается так называемый эффект перестаривания. Поэтому для определения необходимого времени старения сплава его образцы после закалки выдерживали при температуре старения, измеряя через равные промежутки времени их твердость. Твердость связана с прочностью магниевого сплава: чем она выше, тем прочнее сплав. Очевидно, что максимум твердости будет соответствовать максимальному упрочнению сплава, а время, за которое эта твердость достигается, и будет оптимальным временем старения при этой температуре.

На рис. 6 представлена зависимость твердости закаленного сплава от времени выдержки при старении при $t = 200$ и $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Измерения проводили каждые 3 ч. Видно, что при $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ максимальная твердость достигается после выдержки 8–10 ч, а после $\tau = 12$ ч она начинает снижаться. В случае старения при $t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ максимальная твердость достигается при выдержке $\tau = 15\div 18$ ч. Можно

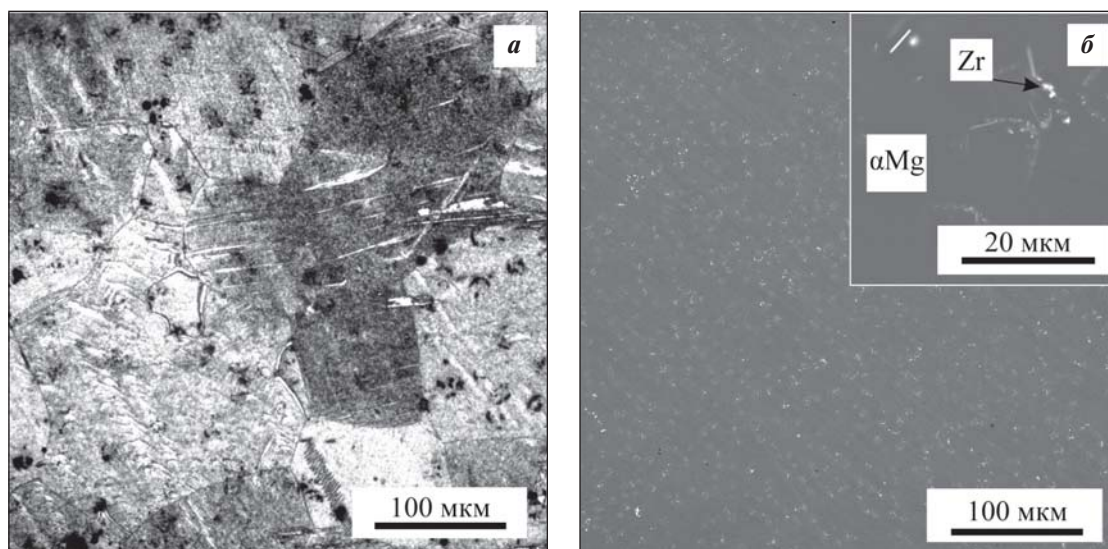


Рис. 5. Микроструктура сплава после термической обработки (закалка после отжига на твердый раствор при $t = 530\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 8 ч с последующим старением при $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 9 ч)

a — ОМ, травлено; *б* — СЭМ

Fig. 5. Microstructure of the alloy after heat treatment (after solid solution treatment at $t = 530\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 8 h with quenching, followed by aging at $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 9 h)

a — OM, etched; *b* — SEM

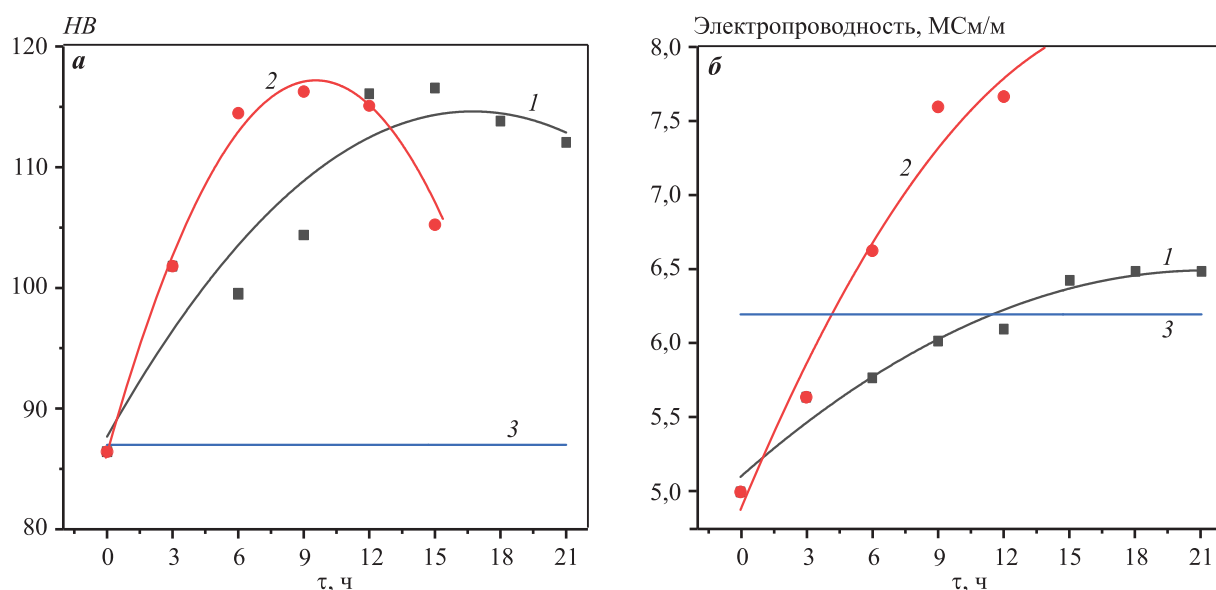


Рис. 6. Изменение твердости (а) и электропроводности (б) сплава в процессе старения при $t = 200\text{ °C}$ (1) и 250 °C (2). Для сравнения даны значения для литого состояния (3).

Fig. 6. Changes in hardness (a) and electrical conductivity (b) of the alloy during aging at $t = 200\text{ °C}$ (1) and 250 °C (2). The values for the as-cast state are given for comparison (3).

считать эти значения времени выдержки при старении оптимальными для данного сплава. Постепенный распад пересыщенного твердого раствора в процессе старения сплава ведет к снижению концентрации атомов легирующих компонентов в магнии. Это, в свою очередь, приводит к повышению электропроводности сплавов в процессе старения. Поэтому увеличение электропроводности является косвенным признаком полноты распада пересыщенного твердого раствора в процессе старения. Изменение электропроводности достаточно хорошо коррелирует с изменением твердости образцов в процессе термообработки и может служить дополнительным показателем процесса старения сплавов.

Были проведены испытания на растяжение сплава после термической обработки (рис. 7). Видно, что сплав демонстрирует хорошие механические свойства по сравнению с литейными сплавами, используемыми отечественной промышленностью (ГОСТ 2856-79). Независимо от режима термообработки предел прочности на растяжение (σ_B) сплава оказался выше 300 МПа (для сплава, состаренного при $t = 250\text{ °C}$, $\sigma_B = 325 \pm 11$ МПа, при $t = 200\text{ °C}$ $\sigma_B = 324 \pm 4$ МПа), что является хорошим результатом для магниевых сплавов и превосходит показатели сплавов, предлагаемых ГОСТ 2856-79. Условный предел текучести сплава после термообработки также достаточно высок

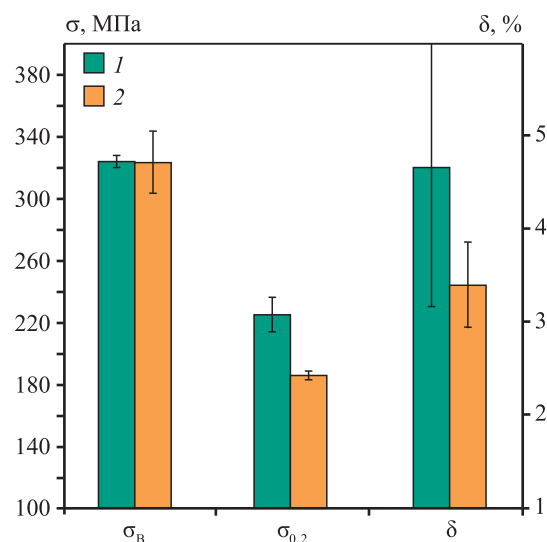


Рис. 7. Механические свойства сплава после термической обработки

1 – отжиг на твердый раствор (530 °C, 8 ч) + закалка + старение (250 °C, 9 ч); 2 – отжиг на твердый раствор (530 °C, 8 ч) + закалка + старение (200 °C, 16 ч)

Fig. 7. Mechanical properties of the alloy after heat treatment 1 – solid solution treatment at 530 °C for 8 h + quenching + aging at 250 °C for 9 h; 2 – solid solution treatment at 530 °C for 8 h + quenching + aging at 200 °C for 16 h

и составляет 227 ± 6.5 и 185 ± 21 МПа для сплавов, подвергавшихся старению при $t = 250$ и 200 °C соответственно. Относительное удлинение (δ) для исследуемых образцов, подвергавшихся старению при

$t = 250$ и 200 °С, равнялось $4,7 \pm 1,6$ и $3,3 \pm 0,4$ % соответственно. Таким образом, лучшие механические свойства были получены для сплава, состаренного при $t = 250$ °С. Очевидно, что старение при $t = 200$ °С не позволяет сплаву набрать высокие механические свойства за разумное время. Большой доверительный интервал, наблюдаемый для значений δ исследованных сплавов, является следствием попадания в образцы оксидных плен, прежде всего на основе Y и Gd. Защищая сплав от контакта с атмосферой, эти пленки также могут замешиваться в расплав и оставаться в отливке, что надо учитывать при разработке технологии их производства, особенно при использовании бесфлюсовой плавки, когда рафинирующие флюсы для обработки расплава не применяются.

Исследование коррозионного поведения сплава в растворе NaCl проводили с целью оценки коррозионной стойкости нового материала. Были испытаны 5 образцов в одинаковых условиях. На рис. 8, а представлено количество выделившегося в ходе испытаний водорода. Видно, что образцы ведут себя очень похоже. Рассчитанная скорость коррозии для сплава GEWZ522K равна $7,5 \pm 0,4$ мм/год, что оказывается несколько больше, чем для промышленного сплава МЛ10 (порядка 2,5 мм/год), менее легированного РЗЭ, испытанного в аналогичных условиях [23]. Причиной этому может быть

большое количество упрочняющих частиц, выделяющихся в твердом растворе магния в процессе старения и являющихся катодами по отношению к нему. В результате возникает множество микро-электропар, наличие которых приводит к интенсификации гальванической коррозии [23; 24]. На рис. 8, б представлено поперечное сечение образца после проведения коррозионных испытаний. Видно, что наибольшие очаги коррозионного разрушения сплава находятся в местах скопления выделений интерметаллических фаз и циркония (белые точки). Это указывает на то, что их наличие в структуре сплава является фактором, интенсифицирующим коррозию. В промышленном сплаве МЛ10 содержится до 2,8 мас.% Nd, тогда как в исследуемом сплаве GEWZ522K сумма РЗЭ составляет 8,5 мас.%. Увеличение суммарного содержания РЗЭ в исследуемом сплаве в 3 раза привело к тройному повышению скорости коррозии относительно сплава МЛ10. Это подтверждает вывод о практически линейной зависимости скорости гальванической коррозии термообработанного сплава с РЗЭ и Zr от суммарного содержания РЗЭ и Zr [23]. Таким образом, увеличение скорости коррозии в богато легированных РЗЭ сплавах является неизбежной платой за повышение механических свойств сплава. Добавление элементов, образующих в коррозионной среде более плотный

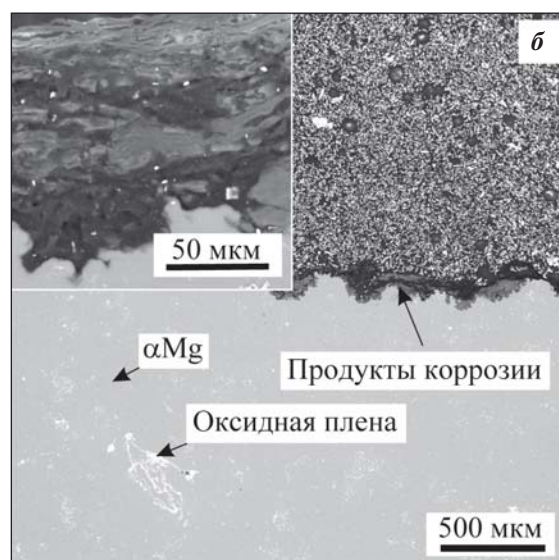
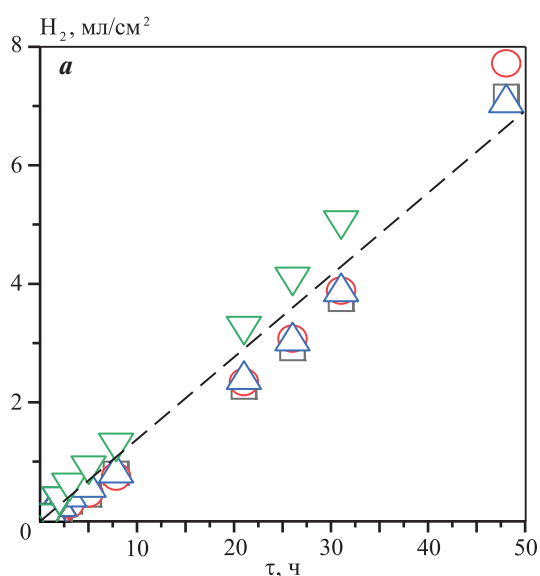


Рис. 8. Зависимость выделения водорода от времени коррозионных испытаний образцов сплава в водном растворе 3 мас.% NaCl при комнатной температуре в течение 48 ч (штриховая линия — усредненная зависимость) (а) и поперечное сечение образца после коррозионных испытаний (б)

Fig. 8. Dependence of hydrogen evolution on the corrosion test time of alloy samples in 3 wt. % NaCl aqueous solution at room temperature for 48 h (the dashed line shows the averaged dependence) (а) and cross-section of the sample after corrosion tests (б)

слой продуктов коррозии на поверхности сплава, возможно, приведет к снижению скорости коррозии, но это требует дополнительных исследований.

Важное значение для литейного магниевого сплава имеет его склонность к возгоранию на воздухе. Ожидалось, что добавки иттрия и гадолиния повысят температуру, при которой исследуемый сплав возгорается. Были проведены испытания образцов сплава на возгорание. Примененная в данном исследовании методика позволяет в какой-то степени имитировать реальные условия возгорания магниевых деталей, поскольку образцы сплава постоянно контактируют с обдувающим их поверхность воздухом. Установлено, что сплав стоек к возгоранию до полного расплавления, когда нарушается поверхностная оксидная пленка. В созданных условиях нагрева образцов при температуре 625 °С появлялись отдельные очаги возгорания, при этом на температурной кривой наблюдались сильные отклонения, свидетельствующие о значительном тепловыделении (рис. 9). Такое поведение является следствием нарушения геометрии образцов и разрушения защитной оксидной пленки на их поверхности. Иттрий и гадолиний, содержащиеся в сплаве, образуют достаточно плотную поверхностную оксидную пленку, защищающую сплав от окисления [25; 26]. При плавлении образцов и изменении их геометрии оксидная пленка, существующая на поверхности сплава, теряет сплошность

и не успевает восстановиться в условиях проводимого эксперимента, что ведет к появлению очагов возгорания. Таким образом, сплав достаточно стоек к возгоранию, вплоть до расплавления.

Выводы

1. Структура литого сплава GEWZ522K состоит из дендритов твердого раствора на основе магния αMg и эвтектических интерметаллических фаз, находящихся между их ветвями. Также в структуре сплава присутствуют точечные выделения циркония, образующегося сразу после снижения температуры сплава ниже ликвидуса. При этом сплав имеет равновесный интервал кристаллизации около 120 °С, что меньше, чем для большинства промышленных литейных магниевых сплавов по ГОСТ 2856-79. В структуре сплава присутствуют два типа интерметаллидов с РЗЭ: $\text{Mg}_{41}\text{RE}_5$, где RE, в основном, представляет собой смесь Nd и Y, и соединение GdMg_5 , содержащее в основном гадолиний.

2. Определена оптимальная температура высокотемпературного отжига сплава на твердый раствор, равная 530 ± 5 °С, при которой в αMg практически полностью растворяются все фазы, кроме Zr. Время высокотемпературного отжига зависит от толщины стенки отливки и составляет около 8–10 ч. После закалки такой сплав может быть подвергнут старению, при котором будут выделяться метастабильные и стабильные упрочняющие частицы, содержащие РЗЭ. Однако расчет полностью неравновесной кристаллизации по модели Шейла—Гулливера дает температуру неравновесного солидуса в 520 °С. Это надо учитывать при составлении программы термообработки во избежание подплавления неравновесной эвтектики.

3. В результате термической обработки по режиму Т6 достигается значительное упрочнение сплава. Наилучшие показатели упрочнения достигаются при температуре старения, равной 250 °С. При этом условный предел текучести сплава после термообработки достаточно высок и составляет $\sigma_{0,2} = 227 \pm 6,5$ МПа. Относительное удлинение $\delta = 4,7 \pm 1,6$ %. Предел прочности на растяжение сплава в настоящем исследовании составил $\sigma_b \sim 325$ МПа, независимо от температуры старения. Твердость сплава после старения находится в районе 110 НВ.

4. Структура сплава после термической обработки практически однофазная и представляет собой твердый раствор, в котором в результате ста-

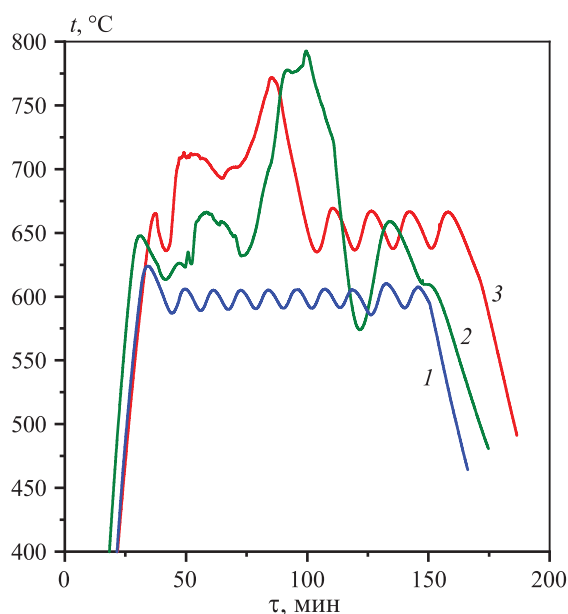


Рис. 9. Испытание на возгорание для сплава GEWZ522K на воздухе при $t = 600$ °С (1), 625 °С (2), 650 °С (3)

Fig. 9. Ignition test for the GEWZ522K alloy in air at $t = 600$ °С (1), 625 °С (2), 650 °С (3)

рения образовались микроскопические частицы-упрочнители. Скопления таких частиц, имеющих больший размер, чем в других местах, наблюдаются вокруг первичных кристаллов Zr. Предсказанная расчетом фаза LPSO в заметных количествах в структуре сплава обнаружена не была.

5. Скорость коррозии сплава после термообработки выше, чем у промышленного сплава МЛ10, полученного и испытанного в аналогичных условиях. Это связано с тройным увеличением суммарного содержания РЗЭ в исследуемом сплаве относительно сплава МЛ10 и, как следствие, с большим количеством катодных частиц, образующихся в результате старения сплава и обладающих большей суммарной поверхностью. Они формируют электропары с твердым раствором на основе магния, где протекает гальваническая коррозия в среде электролита.

6. При непрерывном поступлении воздуха к поверхности образца очаги возгорания появляются при $t = 625^\circ\text{C}$. При этом иттрий и гадолиний в составе сплава расходуются на образование плотной оксидной пленки на поверхности металла.

Список литературы/References

- Weiler J.P. A review of magnesium die-castings for closure applications. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2019;7(2):297–304. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.02.005>
- Kulekci M.K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2008;39:851–865. <https://doi.org/10.1007/s00170-007-1279-2>
- Zhang J., Liu S., Wu R., Hou L., Zhang M. Recent developments in high-strength Mg–RE-based alloys: Focusing on Mg–Gd and Mg–Y systems. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2018;6(3):277–291. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.08.001>
- Yang Y., Xiong X., Chen J., Peng X., Chen D., Pan F. Research advances in magnesium and magnesium alloys worldwide in 2020. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021;9(3):705–747. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.04.001>
- Fan J.F., Yang Ch.L., Han G., Fang S., Yang W.D., Xu B.S. Oxidation behavior of ignition-proof magnesium alloys with rare earth addition. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509(5):2137–2142. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.168>
- Aydin D.S., Bayindir Z., Hoseini M., Pekguleriyuz M.O. The high temperature oxidation and ignition behavior of Mg–Nd alloys. Part I: The oxidation of dilute alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;569:35–44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.130>
- Морозова Г.И. Фазовый состав и коррозионная стойкость магниевых сплавов. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2008;3(633):8–12. Morozova G.I. Phase composition and corrosion resistance of magnesium alloys. *Metal Science and Heat Treatment*. 2008;50:100–104. <https://doi.org/10.1007/s11041-008-9020-9>
- Rokhlin L.L., Dobatkina T.V., Tarytina I.E., Timofeev V.N., Balakhchi E.E. Peculiarities of the phase relations in Mg-rich alloys of the Mg–Nd–Y system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004;367(1–2):17–19. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.004>
- Rokhlin L.L. Magnesium alloys containing rare earth metals: Structure and properties. 1st ed. London: CRC Press, 2003. 256 p. <https://doi.org/10.1201/9781482265163>
- Gao L., Chen R.S., Han E.H. Effects of rare-earth elements Gd and Y on the solid solution strengthening of Mg alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;481(1–2):379–384. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.131>
- Stulikova I., Smola B., Cizek J., Kekule T., Melikhova O., Kudrnova H. Natural and artificial aging in Mg–Gd binary alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;738:173–181. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.026>
- Wei X., Jin L., Dong S., Wang F., Dong J. Effect of Zn/(Gd + Y) ratio on the microstructure evolution and mechanical properties of Mg–Gd–Y–Zn–Zr alloy. *Materials Characterization*. 2020;169:110670. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110670>
- Zheng J., Yan Z., Ji J., Shi Y., Zhang H., Zhang Z., Xue Y. Effect of heat treatment on mechanical properties and microstructure evolution of Mg–9.5Gd–4Y–2.2Zn–0.5Zr alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022;10(4):1124–1132. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.018>
- Liu W., Zhou B., Wu G., Zhang L., Peng X., Cao L. High temperature mechanical behavior of low-pressure sand-cast Mg–Gd–Y–Zr magnesium alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2019;7(4):597–604. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.07.006>
- Колтыгин А.В., Павлов А.В., Баженов В.Е., Белов В.Д. Высокопрочный литейный магниевый сплав: Патент 2786785 (РФ). 2022.
- Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Sung M.C., Park S.H., Tselovalnik Yu.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;9(5):1567–1577. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.11.020>
- Andersson J.O., Helander T., Höglund L., Shi P.F.,

- Sundman B. Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science. *CALPHAD*. 2002;26(2): 273–312.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00037-8)
18. Thermo-Calc software TCMG4: TCS Mg-based alloys database. Version 4. <https://thermocalc.com/products/databases/magnesium-based-alloys/> (accessed: 01.05.2022).
 19. Kirkland N.T., Birbilis N., Staiger M.P. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: a critical review of current methodologies and their limitations. *Acta Biomaterialia*. 2012;8(3):925–936.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.014>
 20. ASTM Standard G1-03. Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. West Conshohocken: ASTM International, 2011.
 21. Zhou B., Liu W., Wu G., Zhang L., Zhang X., Ji H., Ding W. Microstructure and mechanical properties of sand-cast Mg–6Gd–3Y–0.5Zr alloy subject to thermal cycling treatment. *Journal of Materials Science & Technology*. 2020;43:208–219.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.013>
 22. He S.M., Zeng X.Q., Peng L.M., Gao X., Nie J.F., Ding W.J. Precipitation in a Mg–10Gd–3Y–0.4Zr (wt.%) alloy during isothermal ageing at 250 °C. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006;421(1–2):309–313.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.046>
 23. 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):13–18.
 Bazhenov V.E., Sannikov A.V., Saidov S.S., Rizhskii A.A., Koltygin A.V., Belov V.D., Yudin V.A. Effect of alloying elements content and cooling rate on corrosion resistance of ML10. *Liteinoe proizvodstvo*. 2020;(12): 13–18. (In Russ.).
 24. Kubásek J., Vojtěch D. Structural and corrosion characterization of biodegradable Mg–RE (RE = Gd, Y, Nd) alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2013;23(5):1215–1225.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62586-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62586-8)
 25. 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. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(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;29(1):39–55. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-39-55>
 26. Tekumalla S., Gupta M. An insight into ignition factors and mechanisms of magnesium based materials: A review. *Materials & Design*. 2017;113:84–98.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.103>

Информация об авторах

Андрей Вадимович Колтыгин — к.т.н., доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТиХОМ) Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (НИТУ МИСИС).

<https://orcid.org/0000-0002-8376-0480>

E-mail: misistlp@mail.ru

Александр Валерьевич Павлов — аспирант кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.

<https://orcid.org/0009-0001-1934-0107>

E-mail: pavloveone@mail.ru

Вячеслав Евгеньевич Баженов — к.т.н., доцент кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.

<https://orcid.org/0000-0003-3214-1935>

E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com

Олеся Дмитриевна Гнатюк — студент кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.

<https://orcid.org/0009-0005-5881-5135>

E-mail: olessya1234@mail.ru

Information about the authors

Andrei V. Koltygin — Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof., Department of Foundry Technologies and Material Art Working (FT&MAW), National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS).

<https://orcid.org/0000-0002-8376-0480>

E-mail: misistlp@mail.com

Aleksandr V. Pavlov — Postgraduate Student, Department of FT&MAW, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0009-0001-1934-0107>

E-mail: pavloveone@mail.ru

Viacheslav E. Bazhenov — Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof., Department of FT&MAW, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0000-0003-3214-1935>

E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com

Olesya D. Gnatyuk — Student, Department of FT&MAW, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0009-0005-5881-5135>

E-mail: olessya1234@mail.ru

Иван Ильич Баранов — студент кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.

<https://orcid.org/0000-0002-0465-7865>

E-mail: baranov.wania@yandex.ru

Владимир Дмитриевич Белов — д.т.н., заведующий кафедрой ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.

<https://orcid.org/0000-0003-3607-8144>

E-mail: vdbelov@mail.ru

Ivan I. Baranov — Student, Department of FT&MAW, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0000-0002-0465-7865>

E-mail: baranov.wania@yandex.ru

Vladimir D. Belov — Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of FT&MAW, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0000-0003-3607-8144>

E-mail: vdbelov@mail.ru

Вклад авторов

А.В. Колтыгин — формирование основной концепции, обработка результатов исследований, написание текста статьи.

А.В. Павлов — проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

В.Е. Баженов — обработка результатов исследований, редактирование текста статьи.

О.Д. Гнатыук — подготовка образцов, проведение экспериментов.

И.И. Баранов — проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

В.Д. Белов — общее руководство, редактирование текста статьи.

Contribution of the authors

A.V. Koltygin — conceptualization, experimental data analysis, manuscript writing.

A.V. Pavlov — conducted experiments, analyzed experimental data.

V.E. Bazhenov — analyzed experimental data, edited the manuscript.

O.D. Gnatyuk — prepared samples, performed experiments.

I.I. Baranov — conducted experiments, analyzed experimental data.

V.D. Belov — supervision, manuscript editing.

Статья поступила в редакцию 03.04.2023, доработана 19.06.2023, подписана в печать 23.06.2023

The article was submitted 03.04.2023, revised 19.06.2023, accepted for publication 23.06.2023