

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВА МЛ5 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ МОДИФИЦИРОВАНИЯ

© 2019 г. Б.Л. Бобрышев, В.С. Моисеев, И.А. Кипин, И.А. Петров

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ НИУ)

Статья поступила в редакцию 03.12.18 г., доработана 10.03.19 г., подписана в печать 21.03.19 г.

При производстве отливок из широкоинтервальных магниевых сплавов фактором, имеющим решающее влияние на комплекс механических, технологических и эксплуатационных свойств, является их структура. Получение заданной структуры сплавов системы Mg–Al–Zn невозможно без использования в технологическом процессе плавки операции модифицирования расплава. В настоящей работе приведены результаты исследования процесса модифицирования магниевого сплава МЛ5 различными веществами. Изучалось влияние введения магнезита в расплав в количестве 0,4–0,45 мас.% при температуре 720–740 °С, а также влияние продувки расплава бескислородными углеродсодержащими газами при той же температуре на структуру получаемого сплава и длительность сохранения эффекта модифицирования. Последнее особенно важно при крупносерийном и массовом производстве небольших отливок из сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn, когда процесс разлива расплава по формам занимает значительное время. Показано, что использование бескислородных углеродсодержащих газов для модифицирования сплава МЛ5 обеспечивает получение повышенного на 15–20 % уровня механических свойств отливок по сравнению со стандартным по ГОСТ 2856-79. Выполнено сравнение эффективности сохранения длительности эффекта модифицирования традиционным способом (магнезит) и с применением бескислородных углеродсодержащих газов. Показано, что эффект модифицирования магнезитом сохраняется в течение не более 30–40 мин, а при использовании бескислородного углеродсодержащего газа — не менее 4 ч, что позволяет производить длительную разливку сплава по формам.

Ключевые слова: модифицирование, механические свойства, магнезит, бескислородный углеродсодержащий газ, эффект модифицирования.

Бобрышев Б.Л. — канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургического производства» (ТиСАПР МП) МАИ (НИУ) (125993, г. Москва, А-80, Волоколамское шоссе, 4). E-mail: superbober@mail.ru.

Моисеев В.С. — докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой ТиСАПР МП МАИ (НИУ). E-mail: moiseevvs@mail.ru.

Кипин И.А. — аспирант кафедры ТиСАПРМП МАИ (НИУ). E-mail: smallville.hi@mail.ru.

Петров И.А. — канд. техн. наук, зав. лабораторией кафедры ТиСАПР МП МАИ (НИУ). E-mail: lumen-2007g@mail.ru.

Для цитирования: Бобрышев Б.Л., Моисеев В.С., Кипин И.А., Петров И.А. Структура и свойства сплава МЛ5 при различных способах модифицирования. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 4. С. 23–29. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-23-29.

Bobryshev B.L., Moiseev V.S., Kipin I.A., Petrov I.A.

ML5 alloy structure and properties at different modification methods

A factor exerting a decisive influence on the complex of mechanical, technological and operational properties when making castings of magnesium alloys with a wide crystallization range is the casting structure. It is impossible to obtain a required structure of Mg–Al–Zn alloys without melt modification in the melting process. The paper provides the results obtained when studying the process of ML5 magnesium alloy modification with various substances. The influence of 0,4–0,45 wt.% magnesite introduced in the melt at a temperature of 720–740 °C was studied, as well as the influence of melt purging with oxygen-free carboniferous gases at the same temperature on the structure of the obtained alloy and the time of modification effect retention. The latter is especially important in large-lot and mass production of small Mg–Al–Zn–Mn alloy castings for a long time when melt pouring into molds takes considerable time. It is shown that oxygen-free carboniferous gases used for ML5 alloy modification ensure mechanical properties of castings 15–20 % higher than the standard level according to GOST 2856-79. The efficiency of retaining the effect of modification using the standard method (magnesite) and with oxygen-free carboniferous gases is compared. It is shown that the effect of modification with magnesite remains within no more than 30–40 minutes, while the effect of modification with oxygen-free carboniferous gas remains not less than 4 hours that enables long pouring of alloy into molds.

Keywords: modification, mechanical properties, magnesite, oxygen-free carboniferous gas, modification effect.

Bobryshev B.L. — Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of technologies and computer-aided design of metallurgical production (TCAD MP), MAI (National Research University) (125993, Russia, Moscow, A-80, Volokolamskoye shosse, 4). E-mail: superbober@mail.ru.

Moiseev V.S. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Head of the Department TCAD MP, MAI (NRU). E-mail: moiseevvs@mail.ru.

Kipin I.A. — Postgraduate student, Department TCADMP, MAI (NRU). E-mail: smallville.hi@mail.ru.

Petrov I.A. — Cand. Sci. (Tech.), Head of laboratory, Department TCAD MP, MAI (NRU). E-mail: lumen-2007g@mail.ru.

Citation: Bobryshev B.L., Moiseev V.S., Kipin I.A., Petrov I.A. ML5 alloy structure and properties at different modification methods. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 4. P. 23–29 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-23-29.

Введение

Широкое применение в цветной металлургии получили самые легкие металлические конструкционные материалы — литейные магниевые сплавы системы Mg—Al—Zn—Mn. Благодаря малой плотности, высокой прочности, способности поглощения энергии удара и вибрационных колебаний, отличной обрабатываемости резанием, они широко используются в авиа-, ракето- и автомобилестроении [1–4]. В связи с возрастающими требованиями к эксплуатационным свойствам изделий из магниевых сплавов особо актуальной становится разработка технологий, повышающих уровень механических свойств фасонных отливок. Одним из таких методов является модифицирование.

Для повышения технологичности процесса литья магниевых сплавов необходимо обеспечить сохранение эффекта модифицирования в течение длительного времени. Поэтому определение гарантированного времени выдержки расплава с сохранением эффекта модифицирования весьма актуально.

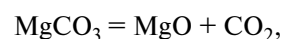
Цель настоящей работы состояла в исследовании длительности сохранения модифицирующей способности магниевых расплава после обработки углеродсодержащими материалами.

Теоретическое обоснование

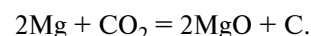
Анализ многочисленных экспериментальных работ по измельчению зерна сплавов системы Mg—Al—Zn—Mn с помощью обработки углеродсодержащими добавками показал, что все теории и предположения о природе измельчения зерна базируются на затравочном или прививочном действии углеродных соединений [5–8].

В производстве для модифицирования магниевых сплавов широко используется легирование некоторыми элементами (например, Ca, Y, Ce) [9–11]

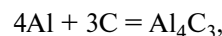
или введение в расплав углеродсодержащих материалов, в частности мела или магнезита [12]. При этом происходит его диссоциация с образованием оксида магния и углекислого газа:



и взаимодействие магния с углекислым газом с формированием дополнительного оксида магния и чистого углерода:



Взаимодействие чистого углерода в расплаве МЛ5 (состав сплава соответствует ГОСТ 2856-79) с алюминием приводит к образованию карбида алюминия:



структурно соответствующего гексагональной плоскости металлического магния и являющегося источником дополнительных центров кристаллизации [13–15].

Количество магнезита, при котором происходит максимальное измельчение зерна, составляет 0,4–0,45 % от массы плавки. Однако в производственных условиях эффект модифицирования магнезитом сохраняется не более 40 мин, после чего при продолжительной разливке расплава в формы необходимо повторное модифицирование.

Образование значительного количества оксида магния является основной причиной необходимости проведения флюсового рафинирования, что, в свою очередь, не только усложняет технологический процесс, но и может стать причиной флюсовой коррозии. В процессе модифицирования магнезитом также происходит сильное бурление расплава, приводящее к его повышенной окисляемости и дополнительному загрязнению оксидами [5].

В настоящее время известны два способа модифицирования магниевых сплавов системы Mg—Al—Zn: с помощью углеродсодержащих газов [5,16] или, что более эффективно, — смесью газов (бескислородный углеродсодержащий газ + нейтральный газ) [17]. При использовании фреона в качестве углеродсодержащего газа происходит его взаимодействие с расплавом по реакции



В результате образуется фторид магния, который, адсорбируясь на поверхности оксидных включений, осаждает их, а хлорид магния, смачивая неметаллические включения, увеличивает их размеры и способствует осаждению или всплыванию включений на поверхность расплава, что облегчает выделение водорода из жидкого металла. Результаты работы [18] свидетельствуют о высокой рафинирующей способности этого газа. Также образуется свободный углерод, необходимый для создания множества дополнительных центров кристаллизации.

Материалы и методика эксперимента

В результате изучения литературных источников [5, 16, 17] для проведения исследований по определению длительности сохранения эффекта модифицирования был выбран фреон R12 и для сравнения — магнезит.

Расчетное количество углерода, вводимого в сплав МЛ5 с использованием магнезита, составляет 0,04–0,07 %, а с помощью фреона R12 — 0,02–0,07 % от массы плавки.

Экспериментальные плавки проводили в электрической печи сопротивления без применения флюса в газовой защитной среде (воздух — 3 % элегаз) [19, 20]. Магнезит сушили при температуре 150–200 °С в течение 10–20 мин, затем вводили в расплав при 720–740 °С с помощью колокольчика. После обработки магнезитом расплав выдерживали 70 мин при $t = 735 \div 740$ °С.

Обработку расплава фреоном R12 проводили также при $t = 720 \div 740$ °С в течение 8 мин с расходом газа 30–40 л/ч [17], после чего расплав выдерживали при 735–740 °С в атмосфере смеси воздуха с 3 % элегаза до 240 мин. Использовали традиционную методику продувки, применяемую при дегазации расплавов инертными газами. В процессе выдержки расплава через 40, 70, 100, 160 и 240 мин

после обработки осуществляли заливку образцов для механических испытаний.

Механические свойства определяли с помощью испытательной машины Inspekt 250 kN на отдельно отлитых образцах по ГОСТ 2856-79 после термической обработки (ТО) по режимам Т4 и Т6. Микроструктуру изучали на микроскопе Olympus GX-41 после травления образцов реактивами № 1 и 2 согласно ОСТ 1 90360-85.

Результаты исследований

Результаты механических испытаний сплава МЛ5 после ТО по режимам Т4 и Т6, модифицированного магнезитом, показали, что по мере увеличения времени выдержки расплава в атмосфере смеси воздуха с 3 % элегаза его механические свойства непрерывно понижаются. Из рис. 1 видно, что предел прочности уменьшается до уровня литого сплава после выдержки $\tau = 70$ мин, а относитель-

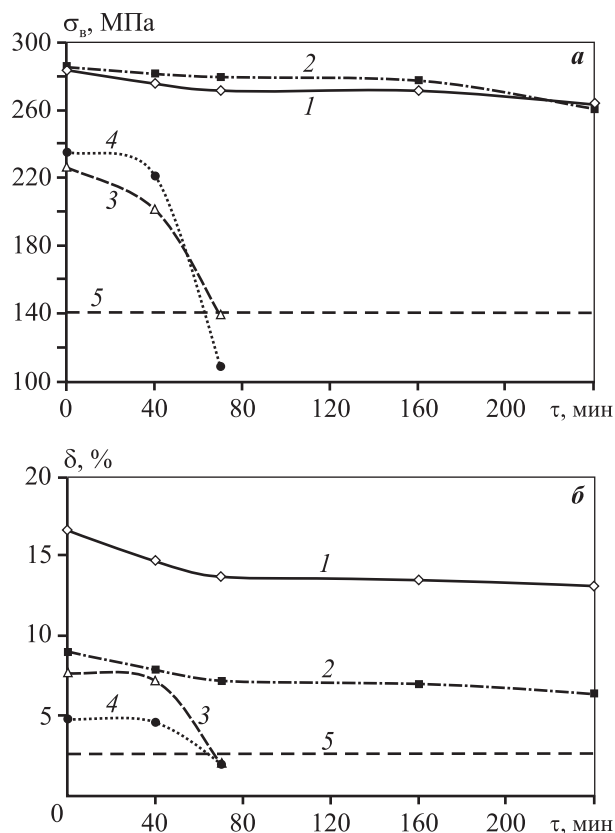


Рис. 1. Влияние времени выдержки расплава после модифицирования сплава МЛ5 на предел прочности (**а**) и относительное удлинение (**б**)
1 — термообработка по режиму Т4, фреон; 2 — режим Т6, фреон; 3 — режим Т4, магнезит; 4 — режим Т6, магнезит; 5 — литое состояние

ное удлинение при $\tau > 40$ мин. Наиболее резкое снижение обоих показателей происходит после 40 мин выстаивания расплава. Эти данные свидетельствуют о том, что эффект модифицирования сохраняется не более 40 мин и согласуются с ранее выполненными исследованиями [12].

Обработка расплава фреоном приводит также к увеличению продолжительности сохранения эффекта модифицирования сплава. В течение первых 70 мин после обработки значения предела прочности близки к первоначальным показателям: 272 и 280 МПа соответственно для режимов Т4 и Т6, оставаясь на уровне, превосходящем требования ГОСТ, и, тем более, аналогичные значения σ_b сплава МЛ5, модифицированного магнезитом.

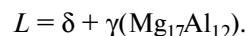
Предел прочности сплава МЛ5 в интервале $\tau = 70 \div 160$ мин практически не меняется, а последующая выдержка расплава до 240 мин приводит к его плавному незначительному понижению.

За счет более равномерного распределения дополнительных центров кристаллизации по всему объему при обработке расплава фреоном с одновременным рафинированием относительное удлинение сплава более чем в 2 раза превышает соответствующие показатели при модифицировании магнезитом. В течение первых 70 мин после обработки расплава фреоном пластичность падает с 16,7 до 13,8 % и с 9,1 до 7,3 % по режимам Т4 и Т6 соответственно. При последующей выдержке расплава значения относительного удлинения стабилизируются и незначительно снижаются вплоть до выдержки 240 мин.

Структура сплава МЛ5 состоит из δ -твердого раствора с наличием эвтектики типа $\delta + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$, располагающейся по границам зерен, интерметаллида $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ и марганцовистой фазы. Зерна δ -твердого раствора в литом состоянии не имеют четких границ (рис. 2, а) [21].

Термообработка образцов по режиму Т4 приводит к растворению алюминия и цинка в твердом растворе; выделения интерметаллического соединения $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ по границам зерен почти полностью исчезают; границы между зернами δ -твердого раствора становятся четкими (рис. 2, б).

При использовании ТО по режиму Т6 размер зерен увеличивается, а по их границам наблюдается выделение фазы $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, образовавшейся по эвтектической реакции



Она не полностью растворяется при термической обработке и расположена по границам зерен δ -твердого раствора (рис. 2, в). Интерметаллидная γ -фаза выделялась в виде частиц глобулярной формы [22].

Изменение числа структурных составляющих связано с тем, что при измельчении зерна увеличивается количество выделений $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ без изменения содержания этой фазы в структуре. Расчетное уменьшение концентрации алюминия после модифицирования не превышает 0,015–0,02 мас.%, что позволяет считать химический состав сплава неизменным.

Модифицирование магнезитом приводит к измельчению зерна δ -твердого раствора (рис. 3). При выдержке расплава в течение 40 мин происходит незначительное укрупнение зерна, а дальнейшее увеличение τ приводит к росту зерна, сопоставимому с немодифицированной структурой, и резко к снижению механических свойств.

Модифицирование магнезитом и термообработка сплава по режиму Т6 приводят к измельчению зерна δ -твердого раствора и уменьшению объема структурных составляющих фаз. При $\tau > 40$ мин наблюдается увеличение зерна и количества структурных составляющих $\delta + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ и

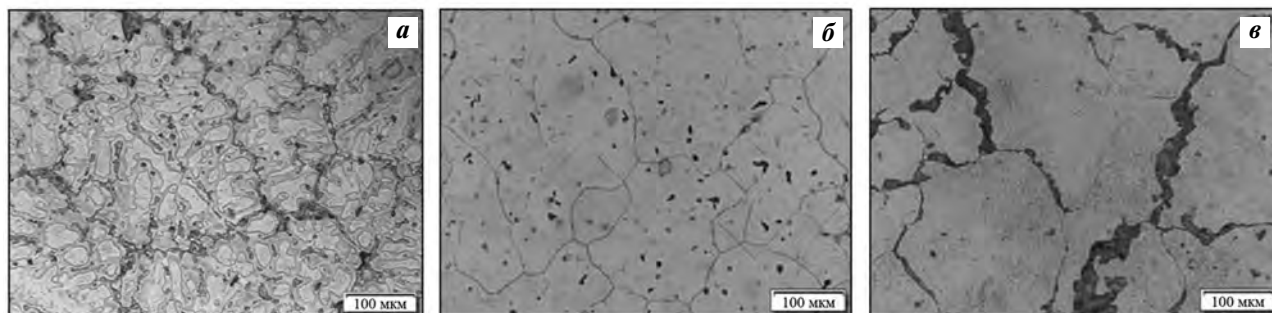


Рис. 2. Микроструктура сплава МЛ5 без обработки модификатором ($\times 200$)

а – литое состояние, б – термообработка по режиму Т4, в – по режиму Т6

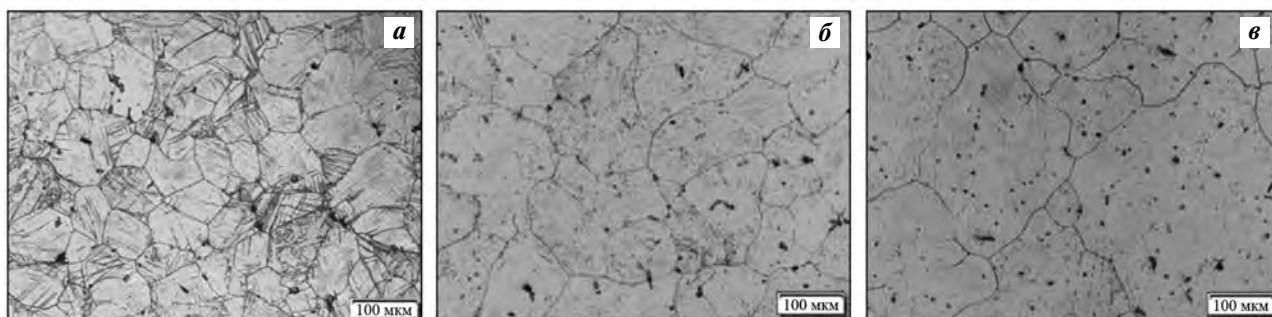


Рис. 3. Микроструктура сплава МЛ5 ($\times 200$)

Модифицирование магнезитом, ТО по режиму Т4

a – $\tau = 0$, *б* – 40 мин, *в* – 70 мин

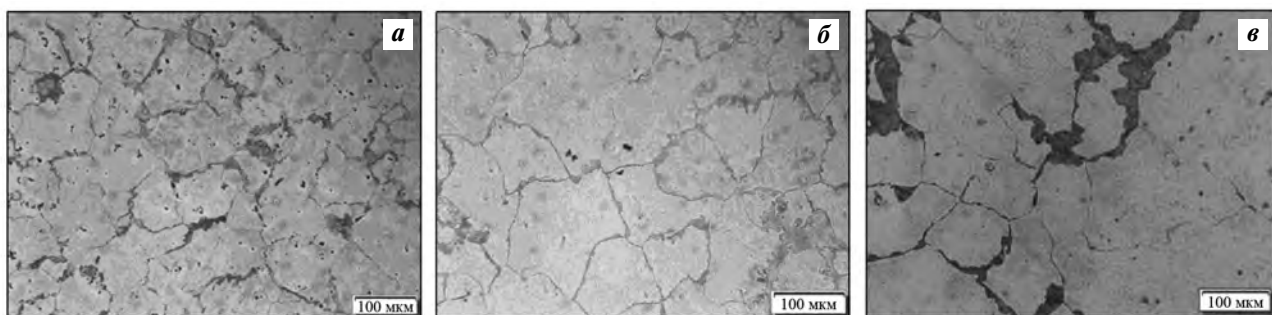


Рис. 4. Микроструктура сплава МЛ5 ($\times 200$)

Модифицирование магнезитом, ТО по режиму Т6

a – $\tau = 0$, *б* – 40 мин, *в* – 70 мин

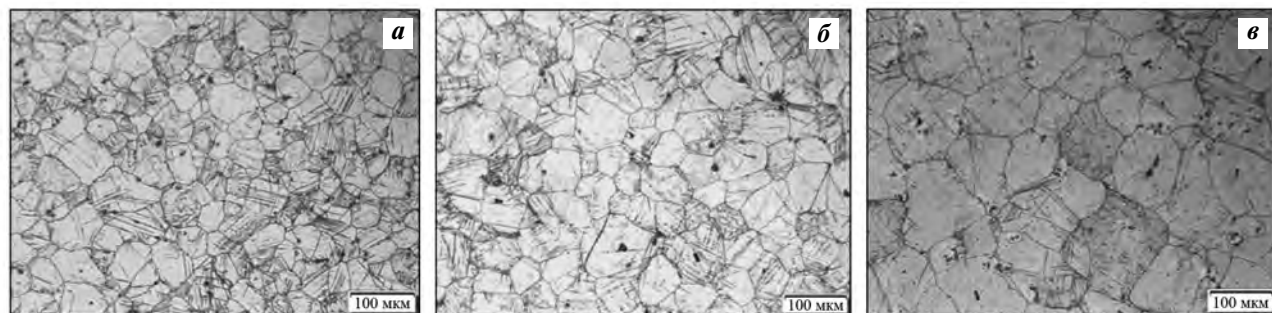


Рис. 5. Микроструктура сплава МЛ5 ($\times 200$)

Модифицирование фреоном R12, ТО по режиму Т4

a – $\tau = 0$, *б* – 70 мин, *в* – 240 мин

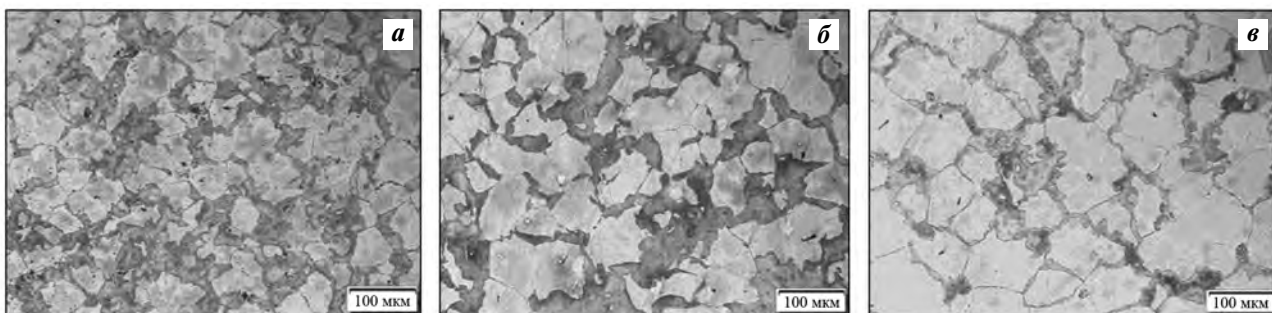


Рис. 6. Микроструктура сплава МЛ5 ($\times 200$)

Модифицирование фреоном R12, ТО по режиму Т6

a – $\tau = 0$, *б* – 70 мин, *в* – 240 мин

$\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$, а структура приобретает немодифицированный вид с негативными последствиями для механических свойств.

В результате модифицирования сплава фреоном (ТО по режиму Т4) зерно δ -твердого раствора измельчается (см. рис. 5, а) по сравнению со структурой сплава, формирующейся при использовании магнетита. После выдержки 240 мин происходят незначительное укрупнение и огрубление зерна (см. рис. 5, в).

При обработке фреоном и ТО по режиму Т6 наблюдается измельчение зерна δ -твердого раствора и более равномерное распределение структурных составляющих $\delta + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ и $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ (см. рис. 6, а). При $\tau = 240$ мин размер зерна увеличивается незначительно (см. рис. 6, в).

Таким образом, даже при столь большом времени выдержки расплава полученную структуру можно охарактеризовать как модифицированную, и механические свойства сплава остаются на уровне, значительно превышающем требования ГОСТ 2856-79.

Выводы

1. При обработке расплава МЛ5 фреоном R12 модифицирующий эффект сохраняется как минимум 4 ч. В течение всего этого времени сплав сохраняет стабильно высокие механические свойства, существенно превышающие требования ГОСТ.

2. Воздействие фреона R12 на расплав приводит к более равномерному распределению дополнительных центров кристаллизации с одновременным рафинированием расплава по всему объему и медленной дезактивацией дополнительных центров кристаллизации.

3. Полученные результаты позволяют рекомендовать способ модифицирования бескислородными углеродсодержащими газами к использованию при литье магниевых сплавов системы Mg—Al—Zn, особенно при ручной заливке мелких и средних по массе отливок из одной плавки.

Литература/References

1. Blawert C., Hort N., Kainer K.V. Automotive applications of magnesium and its alloys. *Trans Indian Inst. Met.* 2004. Vol. 57(4). P. 397—408.
2. Garmo E., Black J.T., Kohser R.A. Magnesium and magnesium alloys. In: *Materials and processes in manufacturing* (8-th ed). USA, Wiley. P. 182—184.
3. Polmear I.J. Magnesium alloys and applications. *Mater. Sci. Technol.* 1994. Vol. 10. No. 1. P. 1—14.
4. Kulekci M.K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. *Inter. J. Adv. Manufactur. Technol.* 2008. Vol. 39. No. 9-10. P. 851—865.
5. Чухров М.В. Модифицирование магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1972.
Chukhrov M.V. Modification of magnesium alloys. Moscow: Metallurgiya, 1972 (In Russ.).
6. Huang Z.H., Guo X.F., Zhang Z.M. Effects of alloying on microstructure and mechanical property of AZ91D magnesium alloy. *Rare Met. Mater. Eng.* 2006. Vol. 35(3). P. 363—366.
7. Haflinger U., Hartig C., Hort N., Günther R. Modification of magnesium alloys by ceramic particles in gravity die casting. *Inter. J. Metal.* 2014. Vol. 2014. Article ID 748595.
8. Tang B., Wang Xs., Li S.S., Zeng D.B., Wu R. Effects of Ca combined with Sr additions on microstructure and mechanical properties of AZ91D. *Mater. Sci. Technol.* 2005. Vol. 21. No. 5. P. 574—578.
9. Колтыгин А.В., Плисецкая И.В. О поведении кальция в литейных магниевых сплавах системы Mg—Al—Zn—Mn. *Литейное пр-во.* 2010. No. 8. С. 2—6.
Koltygin A.V., Plisetskaya I.V. On the behavior of calcium in magnesium casting alloys of Mg—Al—Zn—Mn system. *Liteinoe proizvodstvo.* 2010. No. 8. P. 2—6 (In Russ.).
10. Belov V.D., Koltygin A.V., Belov N. A., Plisetskaya I.V. Innovations in cast magnesium alloys. *Metallurgist.* 2010. Vol. 54. No. 5—6. P. 317—321.
11. Fusheng Pan, Mingbo Yang, Xianhua Chen. A Review on casting magnesium alloys: modification of commercial alloys and development of new alloys. *J. Mater. Sci. Technol.* 2016. Vol. 32. No. 12. P. 1211—1221.
12. Альтман М.Б., Лебедев А.А., Чухров М.В. Плавка и литье легких сплавов. М.: Металлургия, 1969.
Al'tman M.B., Lebedev A.A., Chukhrov M.V. Melting and casting of light alloys. Moscow: Metallurgiya, 1969 (In Russ.).
13. Qinglin Jin, Jeong-Pil Eom, Su-Gun Lim, Won-Wook Park, Bong-Sun You. Grain refining mechanism of a carbon addition method in a Mg—Al magnesium alloy. *Scripta Mater.* 2003. Vol. 49. No. 11. P.1129—1132.
14. Воронов С.М. Избранные труды по легким сплавам. М.: Оборонгиз, 1957.
Voronov S.M. Selected works on light alloys. Moscow: Oborongiz, 1957 (In Russ.).
15. Lichy P., Cagala M. Microstructure and thermomechanical properties of magnesium alloys castings. *Arch. Foundry Eng.* 2012. Vol. 12. No. 2. P. 49—54.
16. Сарычихин Н.А., Альтман Н.Б., Лебедев А.А., Мухом

- на И.Ю., Нейфак Е.В., Гончаров В.В., Табунов С.А., Чистякова Е.И. Способ получения отливок из магниевых-алюминиевых сплавов: А.с. 624701 (СССР). 1978.
- Sarychikhin N.A., Al'tman N.B., Lebedev A.A., Mukhina I.Yu., Neifak E.V., Goncharov V.B., Tabunov S.A., Chistyakova E.I. Method for producing castings from magnesium-aluminum alloys: Authors certificate. 624701 (SSSR). 1978 (In Russ.).
17. Бобрышев Б.Л., Моисеев В.С., Ряховский А.П., Попков Д.В. Способ модифицирования магниевых сплавов системы Mg—Al—Zn—Mn: Пат. 2623965 (РФ). 2017.
Bobryshev B.L., Moiseev V.S., Ryakhovskii A.P., Popkov D.V. Method for modifying magnesium alloys of Mg—Al—Zn—Mn system: Pat. 2623965 (RF). 2017 (In Russ.).
 18. Fruelling J.W. Protective atmospheres for molten magnesium: Abstr. diss. of PhD. University of Michigan, 1970.
 19. Бобрышев Б.Л. О некоторых аспектах плавки сплавов системы Mg—Zn—Zr. *Технология машиностроения*. 2006. No. 11. С. 5—10.
Bobryshev B.L. On some aspects of melting of Mg—Zn—Zr alloys. *Tekhnologiya mashinostroeniya*. 2006. No. 11. P. 5—10 (In Russ.).
 20. Бобрышев Б.Л., Моисеев В.С., Конторович И.В. Защита магниевых сплавов от окисления при заполнении литейных форм. *Технология легких сплавов*. 2010. No. 4. С. 49—54.
Bobryshev B.L., Moiseev V.S., Kontorovich I.V. Protection of magnesium alloys from oxidation when filling molds. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2010. No. 4. P. 49—54 (In Russ.).
 21. Velikiy V.I., Yares'ko K.I., Shalomayev V.A., Tsivirko E.I., Vnukov Y.N. Perspective magnesium alloys with elevated level of properties for the aircraft engine industry. *Met. Sci. Heat Treatment*. 2014. Vol. 55. No. 9-10. P. 492—498.
 22. Шаломеев В.А., Лысенко Н.А., Цивирко Э.И., Лукинов В.В., Клочихин В.В. Структура и свойства магниевых сплавов со скандием. *MuTOM*. 2008. No. 1. С. 37—40.
Shalomayev V.A., Lysenko N.A., Tsivirko E.I., Lukinov V.V., Klochikhin V.V. Structure and properties of magnesium alloys with scandium. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2008. No. 1. P. 37—40 (In Russ.).