

INVESTIGATION OF MG-AL-CA-ZN-MN CASTING ALLOYS

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ MG-AL-CA-ZN-MN ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФАСОННЫХ ОТЛИВОК

Никитина А.А., Колтыгин А.В., Баженов В.Е.

НИТУ «МИСиС», кафедра технологии литейных процессов, Москва, Российская Федерация

E-mail: echinus@valar.ru, misistlp@mail.ru

Резюме: Исследованы литейные, механические и коррозионные свойства сплавов Mg-7,9%Al-1,4%Ca-0,6%Zn-0,2%Mn и Mg-10,8%Al-1,2%Ca-0,6%Zn-0,2%Mn. Сплавы обладают удовлетворительной склонностью к горячеломкости и хорошей жидкотекучестью, высокой коррозионной стойкостью и прочностью на разрыв 120-130 МПа в термообработанном состоянии. Произведено сравнение свойств этих сплавов со свойствами сплава МЛ5. Изученные составы сплавов могут быть использованы в качестве основы для разработки промышленных литейных сплавов, предназначенных для использования при повышенных температурах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ЛИТЕЙНЫЙ МАГНИЕВЫЙ СПЛАВ, ЛИТЕЙНЫЕ СВОЙСТВА, MG-AL-CA-ZN-MN, THERMO-CALC

1. Введение

Растущая потребность в магниевых отливках для самых разных отраслей промышленности требует разработки недорогих литейных сплавов с достаточными прочностными характеристиками. Одной из систем, подходящей для решения данной задачи является система Mg-Al-Ca-Zn-Mn благодаря тому, что сплавам этой системы присущи хорошие показатели сопротивляемости ползучести и длительной прочности при повышенных температурах [1-3]. Кроме того, легирующие компоненты, используемые для приготовления этих сплавов, имеют низкую стоимость. В работе рассмотрено влияние кальция на структуру и свойства сплавов системы Mg-Al-Ca-Zn-Mn.

2. Материалы и методики исследований

Были исследованы сплавы Mg-7,9%Al-1,4%Ca и Mg-10,8%Al-1,2%Ca (полный состав сплавов по результатам химического анализа представлен в таблице 1). Расчет фазового состава проводился в программе Thermo-Calc (термодинамическая база TTMG3). Выплавка сплавов производилась в стальном тигле в печи сопротивления под флюсом состава 25% MgCl₂, 25% KCl, 10% BaCl₂, 20% CaF₂, 20% MgF₂, 0,5% B₂O₃. Температура заливки сплава составила 740°C. Жидкотекучесть сплавов определяли при помощи пробы, представленной на рисунке 1, а. Определяли длину залитой спирали. Горячеломкость – при помощи пробы, представленной на рисунке 1, б. Проба представляет собой стержок с боковыми столбиками различной длины сечением 5x5 мм. При этом определяли максимальную длину, при которой в столбиках не наблюдалось образование трещин. Для определения прочностных характеристик были отлиты образцы по ГОСТ 1497-84. Для получения образцов использовали разовые формы из холодно-твердеющей смеси (ХТС). В форме была предусмотрено фильтрование заливаемого расплава через сетчатый фильтр. Термическая обработка образцов проводилась в печи Snol 8,2/1100. Для предотвращения возгорания термообработка проводилась в атмосфере, содержащей сернистый газ. Отжиг проводился в течении 20 часов при температуре 420 °С с последующим охлаждением на воздухе при комнатной температуре. Механические испытания проводились на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z250. Скорость испытаний составила 4 мм/мин. Микроструктуру литых и термообработанных сплавов изучали на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH. Исследование состава сплава и отдельных фаз проводилось с помощью системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy. Испытания на коррозионную стойкость сплавов проводилось по ГОСТ 9.913-90.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых сплавов

Сплав	Содержание элементов, %				
	Mg	Al	Ca	Zn	Mn
Mg-7,9%Al-1,4%Ca	осн.	7,90	1,43	0,61	0,18
Mg-10,8%Al-1,2%Ca	осн.	10,76	1,19	0,61	0,21

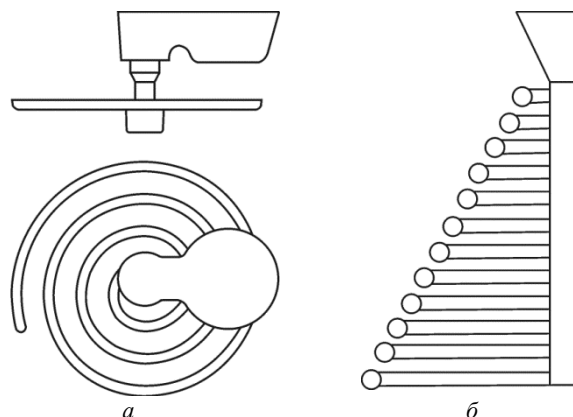


Рис. 1 – Пробы для определения жидкотекучести (а) и склонности к образованию горячих трещин (б)

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рисунке 2 представлен политермический разрез диаграммы состояния системы Mg-Al-Ca-Zn-Mn (при постоянном содержании 1,3% Ca, 0,2% Mn, 0,6% Zn) составы исследуемых сплавов обозначены пунктирной линией.

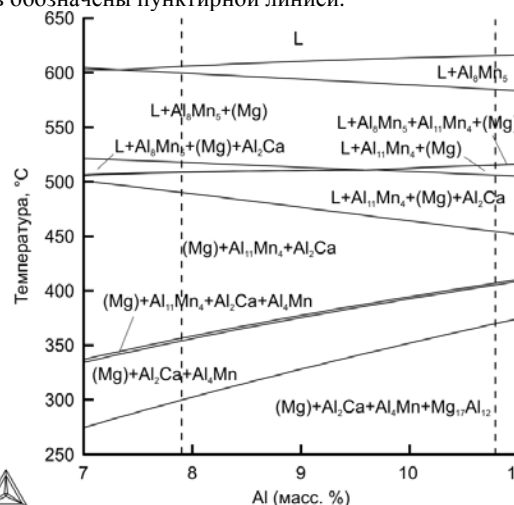


Рисунок 2 – Политермический разрез диаграммы состояния системы Mg-Al-Ca-Zn-Mn (при постоянном содержании 1,3% Ca, 0,2% Mn, 0,6% Zn)

Видно, что равновесная кристаллизация сплава начинается с выпадения марганцовистой фазы Al_8Mn_5 , которая может быть различима на фотографиях микроструктуры образцов в литом состоянии в виде отдельных включений компактной формы (рис. 3). В случае равновесной кристаллизации сплава практически весь марганец, при комнатной температуре будет находиться в соединении Al_4Mn . При понижении температуры примерно до 520 °С из расплава по эвтектической реакции начнет выпадать фаза Al_2Ca , которая будет концентрироваться по границам зерен твердого раствора (Mg). В конце процесса кристаллизации будет образовываться γ -фаза $Mg_{17}Al_{12}$, которая является основной фазой – упрочнителем в традиционных высокопрочных алюминиевых сплавах системы Mg-Al-Zn-Mn, типа AZ91, MJ15 и т.п. [4]. Однако, из-за невысокой термостойкости данного соединения жаропрочность таких сплавов низка [5]. Присутствие в структуре изучаемых сплавов как упрочняющей фазы Al_2Ca , так и высокотемпературной фазы Al_2Ca , позволяет предположить, что сплавы системы Mg-Al-Ca-Zn-Mn наряду с удовлетворительными прочностными свойствами при комнатной температуре, будут иметь лучшие свойства и при повышенной температуре. Часть алюминия, расходуемого в сплавах системы Mg-Al-Zn-Mn на получение γ -фазы, в исследуемых сплавах уйдет на формирование фазы Al_2Ca . Она, хотя и обладает переменной растворимостью в твердом растворе (Mg) при изменении температуры, тем не менее, не обладает выраженным упрочняющим действием [6, 7], поэтому, следует ожидать, что сплавы системы Mg-Al-Ca-Zn-Mn будут иметь прочностные свойства ниже, чем традиционные высокопрочные сплавы. Тем не менее, наличие эвтектических реакций в процессе кристаллизации сплавов этой системы (рисунок 2) позволяет предполагать, что новые сплавы будут иметь лучшие литейные свойства по сравнению с традиционными.

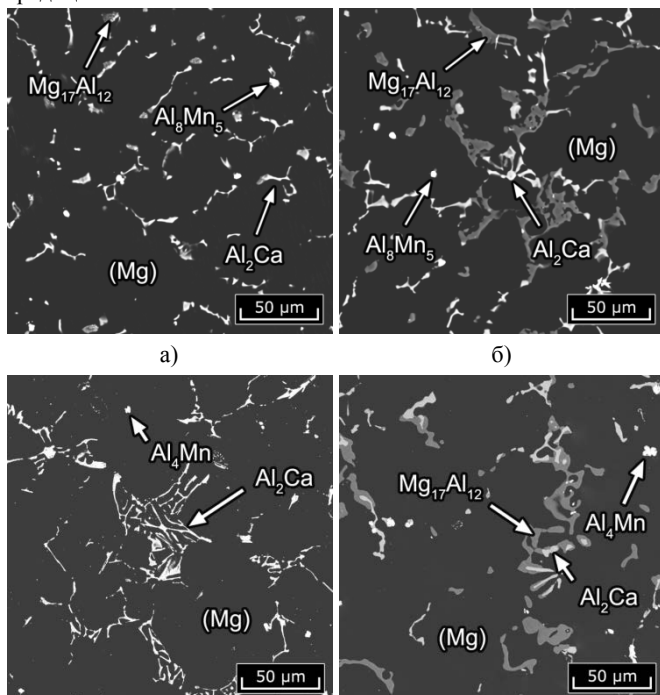


Таблица 2 – Механические и литейные свойства сплавов Mg-7,9%Al-1,4%Ca и Mg-10,8%Al-1,2%Ca

Сплав	E, ГПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	Скорость коррозии, г/(м ² ·сут)	Горячеломкость, мм	Жидкотекучесть, мм
Mg-7,9%Al-1,4%Ca	42,7	75,6	137	1,9	-	35	600
Mg-10,8%Al-1,2%Ca	44,7	91,4	118	0,5	2,8	45	650
MJ15	43	90-120	250	4-9	8	-	350

В микроструктуре литого сплава, содержащего 8% Al, присутствуют первичные кристаллы твердого раствора на основе магния (Mg), эвтектические выделения фазы Al_2Ca и

фазы γ - $Mg_{17}Al_{12}$, а так же небольшое количество фазы Al_8Mn_5 (рисунок 3, а). Сплав, содержащий 11% Al, отличается большим количеством фазы γ - $Mg_{17}Al_{12}$, характерной для сплавов типа MJ15 (рисунок 3, б).

Внешний вид проб на жидкотекучесть сплавов системы Mg-Al-Ca-Zn-Mn представлен на рис. 4. Видно (табл. 2), что жидкотекучесть изученных сплавов выше, чем у сплава MJ15. Известно, что большой проблемой при получении магниевых отливок сложной конфигурации, имеющих тонкую стенку, является заполняемость формы металлом [8]. Для обеспечения заполнения формы, часто приходится прибегать к конструированию сложных, массивных литниковых систем, металлоемкость которых часто превышает металлоемкость самой отливки. Очевидно, что применение новых сплавов, имеющих лучшую жидкотекучесть, позволит улучшить заполняемость формы расплавом, и сократить металлоемкость литниковой системы.

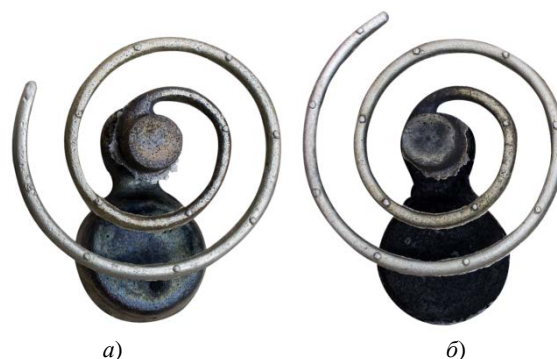


Рисунок 4 – Внешний вид проб на жидкотекучесть по спиральной пробе сплава Mg-7,9%Al-1,4%Ca (а) и сплава Mg-10,8%Al-1,2%Ca (б)

Механические свойства сплавов после термообработки представлены в таблице 2. Видно, что σ_B экспериментальных сплавов ниже, чем у традиционного сплава MJ15. Это связано не только с недостатком в структуре упрочняющей γ -фазы, но и с некоторыми технологическими особенностями плавки и литья новых сплавов, приводящим к повышенному загрязнению расплава неметаллическими включениями при использовании традиционной технологии плавки. Нужно отметить, что в новых сплавах увеличение содержания алюминия и, соответственно γ -фазы выше определенного предела, ведет не к улучшению, а к ухудшению механических свойств. Так для сплава, содержащего 11% алюминия, прочностные свойства были ниже, чем у сплава с 8% алюминия.

В термообработанном состоянии (рис. 3 в, г) микроструктура изучаемых сплавов представлена твердым раствором на основе магния (Mg), в котором встречаются выделения марганцовистой фазы и частицы фазы Al_2Ca , сосредоточенной по границам зерен твердого раствора. У сплава, содержащего 11% Al, кроме того, наблюдается присутствие фазы γ , залегающей там-же, где и фаза с кальцием. Не полное растворение фазы γ при термообработке не характерно для традиционных сплавов типа МЛ5. Наличие фазы γ в структуре экспериментальных сплавов подтверждает снижение диффузии в магниевом твердом растворе в присутствии кальция [9].

Была исследована коррозионная стойкость сплава, содержащего 11% Al. Отмечено, что полученный результат оказался в три раза выше по сравнению со сплавом МЛ5.

4. Заключение

1. Сплавы Mg-7,9%Al-1,4%Ca и Mg-10,8%Al-1,2%Ca обладают жидкотекучестью порядка 600-650 мм по спиральной пробе и прочностью на разрыв 120-130 МПа в термообработанном состоянии. В сочетании с высокой коррозионной стойкостью это позволяет считать их пригодными для использования в качестве основы для разработки промышленных литейных сплавов.

2. С повышением содержания алюминия с 8 до 11 % жидкотекучесть сплава возрастает на 50 мм, а показатель горячеломкости – на 10 мм, при этом относительное удлинение снижается.

3. Для повышения эксплуатационных свойств получаемых сплавов требуется принятие дополнительных мер, направленных на упрочнение магниевом твердого раствора в процессе термообработки и оказывающих положительное влияние на морфологию эвтектических выделений фазы Al_2Ca .

5. Литература

1. S. Xu, K. Oh-ishi, S. Kamado, H. Takahashi и Т. Homma, «Effects of different cooling rates during two casting processes on the,» *Materials Science and Engineering A*, № 542, pp. 71-78, 2012.
2. J.R. Terbush, N.D. Saddock, J.W. Jones, T.M. Pollock. Partitioning of Solute to the Primary α -Mg Phase in Creep-Resistant Mg-Al-Ca-Based Cast Alloys,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, Т. 41A., № 9, pp. 2435-2442, 2010.
3. L. L. Rokhlin, T. V. Dobatkina, N. I. Nikitina, I. E. Tarytina Calcium-alloyed magnesium alloys//*Metal Science and Heat Treatment*, 2009, Vol. 51, Iss. 3-4, pp 164-169
4. G. M. Bamberger, «Trends in the Development of New Mg Alloys,» *Annual Review of Material Research*, т. 38, pp. 505-533, 2008.
5. A. Meshinchi, «Improving the Properties of Magnesium Alloys for High Temperature Applications,» в *Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties*, F. Czerwinski, InTech, 2011.
6. A.Luo, M. Pekguleyuz, «Cast magnesium alloys for elevated temperature applications,» *Journal of material science*, № 29, pp. 5259-5271, 1994.
7. A.V. Koltygin, V.E. Bazhenov, E.A. Belova, A.A. Nikitina Development of a magnesium alloy with good casting characteristics on the basis of Mg-Al-Ca-Mn system, having Mg- Al_2Ca structure// *Journal of Magnesium and Alloys*, Volume 1, Issue 3, September 2013, Pages 224-229
8. I.J. Polmear. *Light Alloys*. – Elsevier. – 2005
9. A. Kielbus, G. M. Tomasz Rzychon. «The Thermal Diffusivity of Mg-Al-Sr and Mg-Al-Ca-Sr Sand Casting,» *Defect and Diffusion Forum*, Т. 1 из %2249-254, № 326-328, pp. 326-328, 2012.