

УДК 669.018.28:669.721.5

А.А. Леонов¹, Н.В. Трофимов¹, В.А. Дуюнова¹, З.П. Уридия¹**ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ЛИТЕЙНЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-2-3-9

Представлены тенденции развития литейных магниевых сплавов с повышенной температурой воспламенения и огнестойкостью. Приведены основные мировые компании и институты – разработчики литейных магниевых сплавов. Рассмотрены разработанные сплавы с указанием их химических составов, механических характеристик при комнатной и повышенных температурах и коррозионной стойкости, а также области применения в изделиях и конструкциях различных отраслей промышленности. Представленные разработки магниевых сплавов с повышенной температурой воспламенения позволяют расширить сферу их использования.

Ключевые слова: обзор, температура воспламенения, огнестойкость, жаропрочность, магниевые сплавы, легирующие элементы.

А.А. Leonov¹, N.V. Trofimov¹, V.A. Duyunova¹, Z.P. Uridiya¹**TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF CAST MAGNESIUM ALLOYS WITH AN INCREASED IGNITION TEMPERATURE (review)**

Trends in the development of cast magnesium alloys with increased temperature, ignition and fire resistance are presented. The main world companies and institutions - developers of casting magnesium alloys are presented. The developed alloys are considered, indicating their chemical characteristics, mechanical characteristics at high and high temperatures and corrosion resistance, as well as the use of materials and design aspects of industry. The presented magnesium alloys with an increased ignition temperature allow expanding the scope of their use.

Keywords: overview, ignition temperature, fire resistance, thermal stability, magnesium alloys, alloying elements.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время в странах Европейского союза и США признано экономически и технологически выгодным расширение применения пожаробезопасных высокопрочных магниевых сплавов нового поколения в конструкциях авиационных изделий при условии, что они прошли комплекс испытаний в соответствии с требованиями Aircraft Materials Fire Test Handbook-DOT/FAA/AR-00/12 (Справочник по тестам на воспламеняемость для авиационных материалов Федерального управления гражданской авиации США). В США разработаны новые пожаробезопасные сплавы на основе магния, содержащие редкоземельные металлы (РЗМ), кальций и другие элементы, значительно повышающие «опасную» температуру воспламенения магниевых сплавов до 850 °С.

Совершенствование магниевых сплавов и их применение в отраслях авиационной и автомобильной промышленности является актуальной задачей.

К изделиям из магния предъявляются очень высокие требования ввиду его специфики – он подвержен окислению на воздухе при воздействии высоких температур.

Для создания нового поколения изделий авиационно-космической техники требуются сплавы с повышенными прочностными эксплуатационными характеристиками, не уступающие по своим показателям серийным сплавам, используемым в России и за рубежом, а именно сплавы с высокими механическими свойствами при комнатной и повышенных температурах.

С целью увеличения температуры воспламенения магниевых сплавов разработчики применяют комплексное легирование различными элементами – как тугоплавкими, так и РЗМ.

Для оценки мирового уровня и тенденций развития литейных магниевых сплавов проведен анализ опубликованной научно-технической литературы. Предметом поиска являлись пожаробезопасные сплавы с высокой температурой воспламенения и повышенными механическими характеристиками, по сравнению с серийными магниевыми сплавами [1–10].

Отечественные сплавы

После анализа научно-технической литературы, а также патентов российских разработчиков установлено, что для увеличения температуры воспламенения магниевых сплавов с одновременным повышением механических характеристик в качестве легирующих элементов используют РЗМ, а в качестве добавки – дополнительно кальций для измельчения структуры.

Российским институтом металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) разработан сплав на магниевой основе с РЗМ. При общем содержании РЗМ до 14% сплав состоит из следующих компонентов, % (по массе): 3–6 иттрия; 5–7 гадолия; 1–5 самария и 0,2–0,6 циркония. Сплав обладает высокими механическими характеристиками при комнатной и повышенной температурах, что свидетельствует о его возможном сопротивлении при воздействии прямого огня. Такие характеристики сплава достижимы при соблюдении определенного количества легирующих элементов и термической обработки [10].

Корпорация ВСМПО-АВИСМА предлагает два литейных магниевых сплава. Один из них обладает повышенной сопротивляемостью ползучести благодаря его оптимально подобранному составу. Так, пониженное содержание алюминия (2,6–3,4% (по массе)) повышает жаропрочность сплава. При его изготовлении также используется лигатура системы Al–Zn–Mg–Si, которая, по мнению разработчиков, лучше усваивается магнием [11]. Состав второго сплава отличается наличием кальция, введение которого в количестве 0,05–0,1% (по массе) положительно влияет на его механические свойства, так как кальций в магниевых сплавах способствует дополнительному измельчению структуры, оказывая модифицирующий эффект [12].

Национальным исследовательским технологическим университетом «МИСиС» разработан магниевый сплав с указанными легирующими элементами, % (по массе): 3–4 иттрия; 3–4,5 неодима; 0,15–0,8 цинка и 0,4–1,0 циркония. Сплав термически обрабатывается по режиму T6 и рекомендуется для использования в авиационной промышленности в деталях, эксплуатируемых при повышенных температурах [13].

Зарубежные сплавы

Среди зарубежных разработчиков ряда сплавов на магниевой основе можно отметить компанию Magnesium Electron (Великобритания). Первый состав сплава содержит следующие легирующие компоненты, % (по массе): 2–6 иттрия; 0,05–4,0 неодима; до 1 гадолия; до 1 диспрозия; до 1 эрбия; 0,05–1 циркония; 0,1 легкоплавких цинка и марганца; не более 0,3 алюминия и лития; 0–0,02 иттербия и 0–0,04 самария; остальное –

магний и примеси. Общее содержание редкоземельных элементов (РЗЭ) гадолиния, диспрозия и эрбия составляет 0,3–12% (по массе). Скорость коррозии сплава 0,8 мг/см²/день). Сплав содержит РЗМ и позиционируется как огнестойкий сплав, обладающий хорошей жидкотекучестью, пластичностью и обрабатываемостью резанием [14].

Компанией Magnesium Electron также представлен ряд сплавов, насыщенных РЗМ. В составе разработанного магниевое сплава, помимо стандартных легкоплавких элементов, таких как цинк, цирконий и алюминий, в различных процентных соотношениях содержатся ~15 элементов из группы РЗМ. Сплав с высоким насыщением РЗЭ эрбия (до 7,35% (по массе)) имеет предел кратковременной прочности 348 МПа, предел текучести 276 МПа и предел длительной прочности 100 МПа при температуре 250 °С. Однако ввиду высокого содержания в составе сплава элемента эрбия, плотность которого составляет ~9 г/см³, сплав также обладает высокой плотностью и является самым дорогостоящим [15].

Компанией Dead Sea Magnesium (Израиль) разработан состав сплава на магниевой основе с повышенными механическими свойствами при температурах до 250 °С и хорошей коррозионной стойкостью при воздействии солевого тумана. В состав сплава входят следующие легирующие компоненты, % (по массе): 2,5–3,5 неодима; до 2,6 иттрия; до 0,8 цинка; до 0,25 кальция и до 0,8 циркония. Разработчиками выявлена закономерность влияния цинка на относительное удлинение: при содержании в составе сплава 0,6% (по массе) цинка его относительное удлинение увеличивается до 5% при сохранении кратковременной прочности относительно сплава без содержания цинка. Сплав на магниевой основе содержит мелкозернистую структуру за счет модифицирования цирконием. Введение в расплав циркония ограничено 1% (по массе) ввиду его недостаточной усвояемости и осаждения в технологическом процессе выплавки сплава при температуре 720–800 °С. Для представленного сплава оптимальным является содержание циркония в диапазоне от 0,6 до 0,8% (по массе). Патентообладатели заверяют, что при легировании сплава в указанном диапазоне его структура – мелкозернистая и цирконий полностью растворяется в магнии. Содержание в составе неодима увеличивает прочность сплава в результате его последующей термической обработки, а цинк положительно влияет на коррозионную стойкость. В сплаве отсутствуют дорогостоящие РЗМ, что делает возможным его использование в широком спектре различных номенклатур деталей из литых сплавов. Разработанный сплав – стойкий к окислению, поэтому не требует содержания в литейных формах ингибиторов горения при изготовлении малогабаритных отливок. Сплав обрабатывается термическим путем – с высокой температурой закалки типа Т61 (при температуре 525–530 °С в течение 7–10 ч) с последующим охлаждением в горячей воде либо в потоке воздуха. Для получения необходимых высоких механических свойств при повышенных температурах необходимо искусственное старение сплава: в течение 9–10 ч – при температуре от 200 до 250 °С и в течение до 20 ч – при температуре до 200 °С. Данный сплав обладает следующими механическими характеристиками на вырезанных образцах: предел кратковременной прочности 275 МПа, относительное удлинение не менее 5% и предел текучести 200 МПа [16].

Второй сплав, представленный компанией Dead Sea Magnesium, предназначен для эксплуатации в температурном диапазоне 175–250 °С. Повышения температуры воспламенения сплава до 700 °С и его жаропрочных свойств достигают путем комплексного легирования РЗМ (Nd, Y). По сравнению с предыдущим сплавом, данный сплав обладает повышенными пластичностью (относительное удлинение 10%), коррозионной стойкостью (скорость коррозии 0,17 мг/см²/день) и пределом прочности до 285 МПа [17].

Активно разрабатывают сплавы и в Азиатских странах, в основном в Китае. Китайскими разработчиками представлено несколько магниевых сплавов, позиционируемых как пожаробезопасные. Представлен сплав, в состав которого входят следующие

компоненты, % (по массе): 8,0–10,0 гадолия; 2,0–4,0 иттрия и 0,4–0,6 циркония. Сплав воспламеняется при температуре ~700 °С и предназначен для эксплуатации при повышенных температурах. Одним из его недостатков является длительная высокотемпературная обработка [18].

Следует также отметить сплав на магниевой основе китайского университета Henan Polytechnic University, имеющий предел кратковременной прочности до 180 МПа при температуре 300 °С. Повышенные механические свойства сплава обеспечиваются благодаря наличию в его составе дорогостоящего элемента гольмия из группы РЗМ (8–12% (по массе)), а также он содержит 3–6% (по массе) неодима. Разработанный сплав находит ограниченное применение из-за высокой стоимости [19].

Китайской компанией Jiangsu Favour Automotive New Stuff Sci Tech Co, Ltd разработаны сплавы на магниевой основе с высокими механическими характеристиками при комнатной и повышенных температурах. Сплав системы Mg–Re–Y, предназначенный для гравитационного литья, содержит в своем составе следующие компоненты, % (по массе): 4,0–10,0 рения; 2,0–6,0 цинка; 0,5–1,2 алюминия и 0,1–0,3 марганца, а также добавки титана и бора в количестве 0,01–0,08% (по массе). Сплав имеет механические характеристики: при комнатной температуре предел прочности при растяжении составляет 298 МПа, относительное удлинение 16%; при температуре 200 °С предел прочности при растяжении составляет 216 МПа, относительное удлинение 22%. Сплав системы Mg–Er получают из следующих химических компонентов, % (по массе): 4,0–8,5 эрбия; 1,2–5,1 цинка; 0,5–1,2 алюминия и 0,1–0,3 марганца. Способ получения включает стадию предварительного приготовления лигатуры Mg–Er. Технология изготовления заключается в следующей последовательности введения элементов: добавление в чистый магний при температуре 700 °С чистого цинка, лигатур Mg–Er и Mg–Mn, а затем дальнейшее перемешивание; после этого нагрев до температуры 730 °С и добавление промышленного чистого алюминиевого слитка, а также лигатур Al–Ti, Al–Ti–B и Al–B. Сплав подвергается рафинированию в среде флюса и обладает следующими характеристиками: при комнатной температуре предел прочности при растяжении составляет 299 МПа, относительное удлинение 19%; при температуре 200 °С предел прочности при растяжении составляет 210 МПа, относительное удлинение 24%, что удовлетворяет высоким требованиям к изделиям в аэрокосмической отрасли [20].

В разработке специалистов китайского университета Henan University Science and Technology описан сплав на магниевой основе с РЗМ и повышенной температурой воспламенения, содержащий алюминий, а также следующие элементы, % (по массе): 0–2,5 самария; 5,0–6,5 гадолия и 0,7–1,3 цинка; остальное – магний в соответствии с массовым процентом. Сплав обладает механическими характеристиками: предел прочности при растяжении до 288 МПа при комнатной температуре и до 200 МПа при повышенной температуре (300 °С), воспламенение сплава происходит при температуре не менее 700 °С. Другой представленный сплав содержит, % (по массе): 0,5–0,9 сурьмы; 6,5–6,7 самария; 1,5–1,7 гадолия и 1,1–1,3 цинка. При температуре до 680 °С представленный сплав не воспламеняется. Кроме того, обладает превосходными характеристиками прочности: 200 МПа при температуре 300 °С, предел кратковременной прочности составляет до 292 МПа [21].

Группа Фушэн Пэна в Университете Чунцина (Китай) успешно разработала литой магниевый сплав с относительным удлинением >10% следующего состава, % (по массе): 10 гадолия; 2 иттрия; 1 цинка и 0,5 циркония. Сплав с пределом прочности при растяжении 295 МПа и пластичностью 10,2% находится в состоянии максимального старения, но ввиду большого содержания гадолия обладает высокой плотностью. Кроме того, разработан сплав (состав, % (по массе): 10 гадолия; 1 цинка и 0,5 циркония) без содержания Y с пределом кратковременной прочности 303 МПа и пластичностью 6,6% в состоянии пикового старения. Сплав, термически обработанный при

температуре 420 °С в течение 12 ч, демонстрирует высокие механические свойства. Температура воспламенения сплава составляет не менее 700 °С [22, 23].

Разработчик из китайского университета Shanghai Jiao Tong University также представил ряд литейных магниевых сплавов. Высокопрочный сплав состава, % (по массе): 12 гадолия; 0,8 цинка и 0,4 циркония, отлитый в песчаные формы, имеет предел кратковременной прочности 300 МПа и относительное удлинение 2,6%. Наибольшей прочности сплав достигает при его обработке при температуре 530 °С в течение 18 ч с последующим искусственным старением при температуре 225 °С в течение 8 ч. Сплав рекомендуется использовать при повышенных температурах – до 250 °С [24]. Высокопластичный литой сплав состава, % (по массе): 2 цинка; 0,4 циркония; 0,5 неодима и 0,2 иттрия, имеет высокое относительное удлинение разрушения (до 35%) и предел прочности не менее 295±5 МПа. Заявленная пластичность для сплава химического состава, % (по массе): Mg–2Zn–0,2Y–0,5Nd–0,4Zr, в литом состоянии выше, чем для большинства магниевых сплавов в литом состоянии. Термическая обработка проведена по следующему режиму: при температуре 430 °С в течение 12 ч с закалкой в потоке воздуха [25].

Заключения

По результатам анализа мировых тенденций в области развития магниевых сплавов с повышенной температурой воспламенения выявлено следующее:

- повышения температуры воспламенения, прочностных и жаропрочных свойств магниевых сплавов достигают путем комплексного легирования РЗМ;

- в качестве легирующих РЗМ особенно часто используют иттрий, неодим, лантан и церий, а также более дорогостоящие и редкие металлы, такие как гадолиний, диспрозий, иттербий, гольмий, эрбий и самарий;

- для повышения прочностных характеристик сплавов применяют высокотемпературную термическую обработку в диапазоне температур от 500 до 530 °С в течение 7–10 ч с последующей закалкой в горячей воде либо в интенсивном потоке воздуха. Для достижения максимальной прочности сплавов рекомендуется старение в течение до 20 ч с последующим охлаждением на воздухе.

В таблице представлены наиболее значимые иностранные разработки магниевых сплавов.

Физико-механические характеристики зарубежных магниевых сплавов

Свойства	Значения свойств систем сплавов зарубежных компаний			
	Mg–PЗМ–Zn (Henan University Science and Technology)	Mg–Zn–Re (Jiangsu Favour Automotive New Stuff Sci Tech Co, Ltd)	Mg–PЗМ–Zr (Dead Sea Magnesium)	Mg–PЗМ–Zr (Shanghai Jiao Tong University)
Предел прочности при растяжении $\sigma_B^{20^\circ}$, МПа	270	298	285	300
Предел длительной прочности $\sigma_{100}^{250^\circ}$, МПа	110	100	100	–
Температура воспламенения, °С	700	700	700	700

В России активно ведутся разработки сплавов на основе магния с дополнительным легированием РЗМ, в качестве которых в основном используют неодим, иттрий, гадолиний, диспрозий и лантан. Однако применение дорогостоящих РЗМ затрудняет использование сплава в промышленном производстве из-за высокой конечной стоимости

изделия. Добавление в сплав РЗМ позволяет повысить его механические свойства при комнатной и повышенной температурах на 15–20%. В основном российские изобретатели патентуют сплавы на основе систем Mg–Zn–Zr либо Mg–РЗМ–Zr, так как использование систем с цирконием дает возможность получить мелкозернистую структуру, кроме того, цирконий выступает в качестве модификатора, снижающего вредные примеси в расплаве, такие как железо. Зарубежные разработчики патентуют сплавы не только на основе системы Mg–Zn–Zr, но и применяют систему Mg–Al–Zn, а в качестве легирующих элементов, помимо РЗМ, вводят в расплав следующие элементы: кальций, серебро и олово. Такая механическая характеристика разработанных сплавов, как предел прочности при растяжении, достигает 290 МПа при комнатной температуре. Использование РЗМ в сплавах позволяет повысить их температуру воспламенения до 700 °С.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Труды ВИАМ*. 2013. №2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.09.2020).
3. Каблов Е.Н., Морозов Г.А., Крутиков В.Н., Муравская Н.П. Аттестация стандартных образцов состава сложнoleгированных сплавов с применением эталона // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №2. С. 9–11.
4. Каблов Е.Н. *Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2008. №3. С. 2–14.
5. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // *Металлы Евразии*. 2012. №3. С. 10–15.
6. Трофимов Н.В., Леонов А.А. Исследование влияния легирующих элементов (Nb и Ti) на содержание примесей и механические свойства высокопрочного магниевого сплава системы Mg–Zn–Zr // *Металлы*. 2020. №3. С. 14–18.
7. Каблов Е.Н., Акинина М.В., Волкова Е.Ф., Мостяев И.В., Леонов А.А. Исследование особенностей фазового состава и тонкой структуры литейного магниевого сплава МЛ19 в литом и термообработанном состояниях // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. №2 (59). С. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-17-24.
8. Волкова Е.Ф., Мостяев И.В., Акинина М.В. Сравнительный анализ анизотропии механических свойств и микроструктуры деформированных полуфабрикатов из высокопрочных магниевых сплавов с РЗЭ // *Труды ВИАМ*. 2018. №5 (65). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-24-33.
9. Дуюнова В.А., Леонов А.А., Трофимов Н.В. Исследование влияния редкоземельных элементов и термической обработки на структуру и свойства жаропрочного литейного магниевого сплава системы Mg–РЗМ–Zr // *Металлы*. 2020. №5. С. 58–63.
10. Дуюнова В.А., Леонов А.А., Молодцов С.В. Вклад ВИАМ в разработку легких сплавов и борьбу с коррозией изделий ракетно-космической техники // *Труды ВИАМ*. 2020. №2 (86). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-22-30.
11. Литейный магниевый сплав с редкоземельными металлами: пат. RU 2617072 С2; заявл. 06.10.15; опубл. 19.04.17.
12. Сплав на основе магния и способ его получения: пат. RU 2218438 С2; заявл. 26.12.01; опубл. 10.02.03.
13. Сплав на основе магния и способ его получения: пат. RU 2215056 С2; заявл. 26.12.01; опубл. 20.08.03.
14. Литейный магниевый сплав: пат. RU 2687359 С1; заявл. 23.11.18; опубл. 13.05.19.

15. Magnesium alloy containing heavy rare earths: pat. WO 2011117630 A1; filed 23.03.11; publ. 29.09.11.
16. Castable magnesium alloys: pat. WO 2005035811 A8; filed 08.10.04; опубли. 21.04.05.
17. High temperature resistant magnesium alloys: pat. US 6767506; filed 14.03.02; publ. 27.06.04.
18. Creep resistant magnesium alloy with improved ductility and fracture toughness for gravity casting applications: pat. US 20060020596 A1; filed 29.09.06; publ. 01.11.09.
19. Mg–Gd–Y–Zr magnesium alloy and heat treatment method of large-scale complex casting prepared from the Mg–Gd–Y–Zr magnesium alloy: pat. CN 103388095; filed 18.07.13; publ. 26.10.16.
20. High-toughness heat-resistant Mg–Gd–Y alloy and preparation method thereof suitable for gravitational casting: pat. CN 201910251471; filed 29.03.19; publ. 25.06.19.
21. High-toughness heat-resistant Mg–Er alloy and preparation method thereof suitable for low pressure casting: pat. CN 201910250338; filed 29.03.19; publ. 07.06.19.
22. Aluminum-containing rare earth magnesium alloy and preparation method thereof: pat. CN 201910271180; filed 04.04.19; publ. 28.05.19.
23. Wu X., Pan F.S., Cheng R.J., Luo S.Q. Mater Effect of morphology of long period stacking ordered phase on mechanical properties of Mg–10Gd–1Zn–0,5Zr magnesium alloy // *Materials Science and Engineering*. 2018. No. 5. P. 64–68.
24. Wang D., Fu P.H., Peng L.M. et al. Development of high strength sand cast Mg–Gd–Zn alloy by co-precipitation of the prismatic β' and β_1 phases // *Materials Characterization*. 2019. Vol. 153. No. 7. P. 157–168.
25. Wang J., Zhou H., Wang L. et al. Microstructure, mechanical properties and deformation mechanisms of an as-cast Mg–Zn–Y–Nd–Zr alloy for stent applications // *Journal of Materials Science & Technology*. 2019. Vol. 35. Issue 7. P. 1211–1217.