

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВОГО СПЛАВА ZK51A (МЛ12)

© 2018 г. А.В. Колтыгин, В.Е. Баженов

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 20.04.17 г., доработана 30.10.17 г., подписана в печать 31.10.17 г.*

Объектом исследования были образцы сплава ZK51A (МЛ12), содержащие от 3,5 до 5,5 мас.% Zn и 0,5–0,8 мас.% Zr. С помощью расчета диаграмм состояния в программе «Thermo-Calc» установлено влияние концентраций Zn и Zr на температуры фазовых превращений и фазовый состав в равновесных условиях и при использовании модели полностью неравновесной кристаллизации Шейла–Гулливера. Показано, что при доле циркония в сплаве более 0,8–0,9 мас.% происходит значительное повышение температуры ликвидуса сплава и требуется увеличение температуры плавки выше 800 °С, что нежелательно при использовании стальных плавильных тиглей. Рассчитано равновесное содержание легирующих компонентов в твердом растворе на основе магния при различных температурах. С помощью электронной микроскопии изучены микроструктуры сплавов с различными концентрациями легирующих компонентов в литом и термообработанном состояниях. Исследовано распределение Zn и Zr в дендритной ячейке сплава в литом и термообработанном состояниях. В литом состоянии цинк концентрируется по границам дендритных ячеек, однако после термообработки его концентрация в их центре становится выше, чем по границам. Цирконий концентрируется в центре дендритных ячеек. Установлено влияние режимов закалки сплавов на их твердость. Показано, что наибольший прирост этого показателя дает двухступенчатый режим закалки: 330 °С, 5 ч + 400 °С, 5 ч. Изучено влияние температуры старения (150 и 200 °С) на твердость образцов – выявлено, что она выше в случае старения при 200 °С, причем ее максимум наблюдался при выдержке 8–10 ч. Термообработка сплава, включающая изотермическую выдержку (330 °С, 5 ч + 400 °С, 5 ч) с последующей закалкой и старение (200 °С, 8 ч), позволила достичь предела прочности сплава  $285 \pm 13,5$  МПа и относительного удлинения  $11,4 \pm 1$  %.

**Ключевые слова:** литейные магниевые сплавы, ZK51A, МЛ12, Mg–Zn–Zr, кристаллизация, термообработка, фазовый состав, Thermo-Calc.

**Колтыгин А.В.** – канд. техн. наук, доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр., 4). E-mail: misistlp@mail.ru.

**Баженов В.Е.** – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

**Для цитирования:** Колтыгин А.В., Баженов В.Е. Влияние химического состава и режимов термической обработки на фазовый состав и механические свойства магниевого сплава ZK51A (МЛ12) // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 1. С. 64–74. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-1-64-74.

*Koltygin A.V., Bazhenov V.E.*

### **Effect of alloy composition and heat treatment on ZK51A (ML12) magnesium alloy phase composition and mechanical properties**

This paper examines the ZK51A (ML12) alloy samples with the content of Zn from 3.5 to 5.5 wt.% and Zr from 0.5 to 0.8 wt.%. The influence of the Zn and Zr content on phase transition temperatures and phase composition in equilibrium conditions and with the Scheil-Gulliver solidification model was determined using the phase diagram calculation in Thermo-Calc software. It is shown that the Zr content of 0.8–0.9 wt.% leads to a significant increase in the alloy liquidus temperature and requires raising the melting temperature over 800 °C. This is undesirable when using steel crucibles. The equilibrium content of alloying elements in the magnesium solid solution was calculated at different temperatures. Scanning electron microscopy was used to study the microstructures of as-cast and heat-treated alloys with different alloying elements content. The distribution of Zn and Zr in a dendritic cell of the alloy in as-cast and heat-treated conditions was investigated. Zinc in an as-cast condition is accumulated on the dendritic cell boundary, but after the heat treatment its concentration in the center of the dendritic cell became higher than concentration on the cell boundary. Zirconium is accumulated in the center of the dendritic cell. We determined the effect of the solution heat treatment conditions on the alloy hardness. The maximum hardness gain was achieved using a two-step treatment at 330 °C for 5 h and then at 400 °C for 5 h. We studied the effect of aging heat treatment (150 and 200 °C) on the alloy hardness. The better hardness was achieved after aging at 200 °C. The maximum value was reached after 8–10 h of aging. The tensile strength  $285 \pm 13.5$  MPa and elongation  $11.4 \pm 1$  %

were achieved after the two-step heat treatment consisting of isothermal holding at 330 °C for 5 h and then at 400 °C for 5 h with quenching and aging at 200 °C for 8 h.

**Keywords:** magnesium casting alloys, ZK51A, ML12, Mg–Zn–Zr, solidification, heat treatment, phase composition, Thermo-Calc.

**Koltygin A.V.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of foundry technologies and material art working (FT&MAW), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).  
E-mail: misistlp@mail.com.

**Bazhenov V.E.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

**Citation:** Koltygin A.V., Bazhenov V.E. Vliyanie khimicheskogo sostava i rezhimov termicheskoi obrabotki na fazovyi sostav i mekhanicheskie svoystva magnievogo splava ZK51A (ML12). *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 1. P. 64–74.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-1-64-74.

## Введение

Сплав ZK51A (ML12) относится к сплавам системы Mg–Zn–Zr. Его используют для получения отливок простой конфигурации в песчаные и металлические формы. Он применяется для изготовления деталей, длительно работающих при температурах до 200 °C и кратковременно — до 250 °C [1, 2]. Литейные свойства сплава ZK51A удовлетворительные. Он обладает хорошими характеристиками усталостной прочности и умеренной устойчивостью к коррозии, что позволяет использовать его в авиационной [1–4]. Тем не менее этот сплав восприимчив к образованию микропористости и плохо сваривается [3, 5]. Герметичность получаемых отливок выше, чем отливок из сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn (AZ91) [5]. Аналогичные

ZK51A сплавы применяются в разных странах под марками ML12, MAG4, MC6. В табл. 1 представлены химический состав и механические свойства сплава ZK51A в сравнении с аналогами. Обозначения режимов термической обработки (ТО) указаны в соответствии с принятыми в приведенных стандартах: T1 — низкотемпературный отжиг; T5 — искусственное старение [2].

Отливки из сплава ZK51A обладают высокими механическими свойствами за счет его однородной мелкозернистой структуры, которая обеспечивается присутствием в сплаве циркония [7, 8]. Цирконий является одним из самых эффективных измельчителей зерна магния в сплавах, не содержащих алюминий [9–13]. Причины этого носят

Таблица 1

**Химический состав и механические свойства сплава ZK51A в сравнении с аналогами [1, 6]**

Сплав	Страна	Стандарт	Легирующие компоненты, мас. %		Режим ТО	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
			Zn	Zr				
ZK51A	США	ASTM B80-97	3,6–5,5	0,50–1,0	T5 (177 °C, 2 ч + + 220 °C, 6 ч)	275	180	8
					T5 после заварки (330 °C, 2 ч + + 175 °C, 16 ч)	–	–	–
ML12 (ОСТ 190121-90)	Россия	ГОСТ 2856-79	4,0–5,0	0,60–1,1	После литья	200	90	6
					T1 (300 °C, 4–6 ч)	230	130	5
MAG4	Великобритания	BS 2970	3,5–5,5	0,40–1,0	T5 (металл. форма)	245	154	7
					T5 (песч. форма)	230	145	5
MC6	Япония	JIS H5203	3,6–5,5	0,50–1,0	T5	235	137	5

двойкий характер: во-первых, параметры ГП-решетки у частиц (Zr) очень близки к таковым у магниевого твердого раствора (Mg), также имеющего ГП-решетку, поэтому частицы (Zr) действуют в качестве гетерогенных центров кристаллизации (Mg) [3, 14]; во-вторых, цирконий растворяется в жидком магнии и ограничивает рост зерен твердого раствора на основе магния при его кристаллизации [4, 15].

Структура литого сплава представляет собой твердый раствор цинка и циркония в магнии (Mg), по границам зерен которого располагаются включения интерметаллической фазы MgZn [16].

В результате ТО [6] соединение MgZn и твердый раствор на основе циркония (Zr) выделяются из пересыщенного твердого раствора, упрочняя его. Различные режимы ТО, предлагаемые для сплава различными стандартами, представлены в табл. 1.

В данной работе исследовали влияние состава сплава ZK51A (MЛ12) на ход кристаллизации, структуру и фазовый состав в литом состоянии и после термообработки как по рекомендуемым, так и по более сложным режимам.

## Материалы и методики исследования

В качестве шихты использовали чистые шихтовые материалы: магний Mg90 (99,9 %<sup>1</sup> Mg) производства Соликамского магниевого завода, цинк Ц0 (99,98 % Zn) и лигатуру Mg—15 % Zr (производство Соликамского опытно-металлургического завода). Плавку вели в высокочастотной индукционной печи в стальных тиглях под флюсом на основе карналлита (KCl·MgCl<sub>2</sub>). Масса сплава для каждой плавки составляла 300 г. После добавления лигатуры Mg—Zr расплав выдерживали в течение 15 мин при температуре  $t = 760 \pm 780$  °С. При  $t = 760$  °С его заливали в металлическую форму. Получали слитки диаметром 35 мм и высотой 140 мм.

Полученные слитки разрезали и приготавливали образцы для определения твердости и металлографические шлифы. Шихтовку сплавов проводили на предельные по содержанию цинка составы 3,5 и 5,5 %. Также были отлиты образцы промежуточного состава (шихтовка проводилась на 4,0 % Zn). Содержание циркония рассчитывалось

<sup>1</sup> Здесь и далее, если не указано иное, содержание элементов приводится в мас. %.

Таблица 2  
Химический состав выплавленных сплавов

Обозначение сплава	Содержание элементов, мас. %		
	Mg	Zn	Zr
4,0Zn	Осн.	4,0	0,8
3,5Zn	Осн.	3,6	0,5
5,5Zn	Осн.	5,3	0,7

на 1 %. Химический состав выплавленных сплавов определяли методом микрорентгеноспектрально-го анализа (МРСА) на площади 1×1 мм (табл. 2).

Микроструктуру сплавов и содержание элементов в фазах исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Tescan Vega SBH3» (Tescan, Чехия) с приставкой энерго-дисперсионного микроанализа «Oxford».

Твердость по Бринеллю оценивали на универсальном твердомере NEMESIS 9001 фирмы INNOVATEST (Нидерланды). Использовались следующие параметры испытания: шарик диаметром 2,5 мм, нагрузка 62,5 кгс (≈61,3 кН), время выдержки под нагрузкой 30 с.

Образцы изучали в литом и термообработанном состоянии. Для определения механических свойств сплава проводили отдельную плавку по технологии, описанной выше, в печи сопротивления с использованием стального тигля большей вместимости и получением литых заготовок для вырезки образцов по ГОСТ 1583-93. Механические свойства исследовали на цилиндрических образцах диаметром 5 мм, выточенных из литых заготовок после их термообработки. Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине «Instron 5569» (Instron, США).

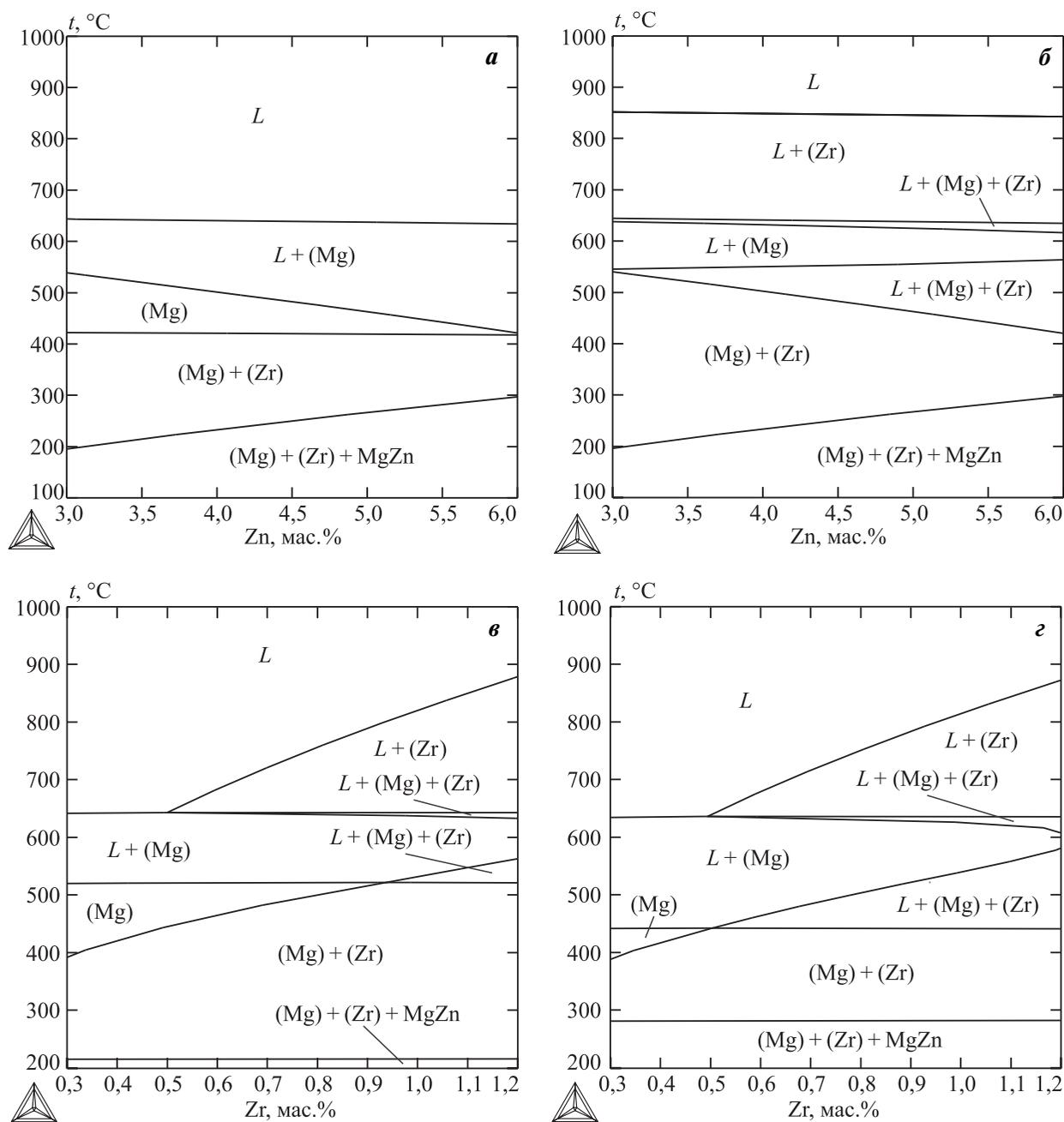
Политермические разрезы диаграмм состояния рассчитывали с применением программы «Thermo-Calc» [17]. Использовали термодинамическую базу TTMG3 (Magnesium alloys database version 3) [18].

## Результаты и их обсуждение

### Равновесная кристаллизация сплава

На рис. 1 представлены политермические разрезы тройной диаграммы состояния системы Mg—Zn—Zr в области 3—6 % Zn и 0,3—1,2 % Zr.

При низком содержании циркония равновесная кристаллизация сплава начинается с выпадения из жидкости первичных кристаллов магниевого твердого раствора (Mg) при  $t \sim 650$  °С как при



**Рис. 1.** Политермические разрезы диаграммы состояния  $\text{Mg}-(3\div 6)\% \text{Zn}-Y\% \text{Zr}$  и  $\text{Mg}-X\% \text{Zn}-(0,3\div 1,2)\% \text{Zr}$   
 $Y=0,4$  (а) и  $1,1$  (б);  $X=3,5$  (в) и  $5,5$  (г)

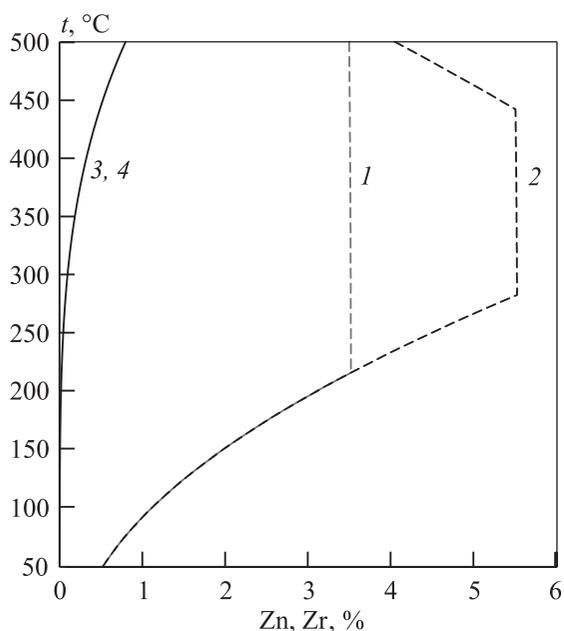
минимальном количестве цинка, равном 3,5 %, так и при максимальном его содержании 5,5 % (рис. 1, а). С увеличением доли циркония в сплаве до 1,1 % характер кристаллизации меняется (рис. 1, б). Первыми из расплава начинают выделяться кристаллы твердого раствора на основе циркония (Zr) с очень малым содержанием растворенных компонентов, т.е. практически чистый цирконий, причем температура ликвидус возрастает примерно до 850 °C (рис. 1, а, б). Переход от первичной кристал-

лизации (Mg) к первичной кристаллизации (Zr) в рассматриваемых сплавах происходит при содержании циркония 0,5 % независимо от содержания цинка (рис. 1, в, г). Затем, по мере уменьшения температуры сплава, из расплава по перитектической реакции начинают формироваться кристаллы твердого раствора на основе магния (Mg), при этом первичные кристаллы циркония исчезают.

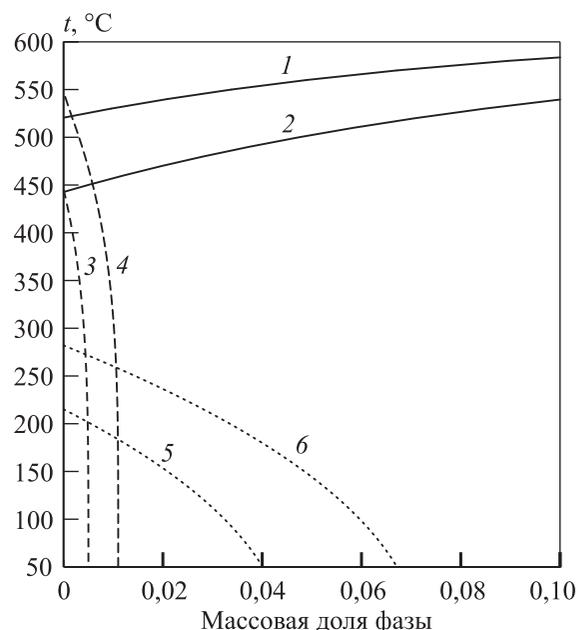
Понижение доли циркония в сплаве ниже 0,5 % исключает образование первичных кристал-

лов (Zr) при любом содержании цинка (рис. 1, в, з). Это нежелательно, так как частицы (Zr) служат центрами кристаллизации твердого раствора (Mg) [3, 14]. При этом при содержании в сплаве 0,9 % Zr температура ликвидус повышается до 800 °С независимо от содержания цинка. Проведение плавки при такой температуре приводит к интенсивному растворению железа, которое попадает в сплав из стенок плавильного тигля, изготавливаемого из стали. Это влечет большие потери циркония, образующего с железом стойкие соединения [3]. Поэтому содержание циркония в сплаве в интервале 0,5–0,9 % можно считать технологически оправданным пределом для данного сплава при плавке в стальном тигле.

Способность сплава к упрочнению в результате термической обработки зависит от изменения растворимости основных легирующих компонентов в магниевом твердом растворе (Mg) при различных температурах. Рассчитанные растворимости цинка и циркония в растворе (Mg) сплава ZK51A представлены на рис. 2. Видно, что в равновесном состоянии максимальное количество цинка в твердом растворе (Mg) уменьшается на 5 % — от 5,5 % при температуре, близкой к солидусу, до 0,54 % при  $t = 50$  °С. Содержание циркония в твердом растворе (Mg) при  $t = 500$  °С составляет 0,8 %, а при  $t = 50$  °С снижается до  $1,5 \cdot 10^{-4}$  %.



**Рис. 2.** Содержание цинка (1, 2) и циркония (3, 4) в магниевом твердом растворе сплавов Mg–3,5%Zn–0,8%Zr (1, 3) и Mg–5,5%Zn–0,8%Zr (2, 4)



**Рис. 3.** Изменение массовой доли фаз: L (1, 2) и MgZn (5, 6) в сплавах Mg–X%Zn–(0,5+1,1)%Zr и фазы (Zr) (3, 4) в сплавах Mg–(3,5+5,5)%Zn–Y%Zr в зависимости от температуры X = 3,5 % (1, 5) и 5,5 % (2, 6); Y = 0,5 % (3) и 1,1 % (4)

На рис. 3 приведены графики изменения равновесной доли фаз в зависимости от температуры в сплавах Mg–Zn–Zr, содержащих 3,5–5,5 % Zn и 0,5–1,1 % Zr. С понижением температуры из твердого раствора (Mg) начинает выделяться цирконий (Zr) в качестве самостоятельной фазы. Количество выделившегося циркония увеличивается с ростом его содержания в сплаве. При более низкой температуре из твердого раствора появляется фаза MgZn, причем с повышением содержания цинка от 3,5 до 5,5 % температура начала ее появления увеличивается с 215 до 282 °С, при этом количество фазы MgZn с повышением доли цинка также растет (см. рис. 3). Таким образом равновесный фазовый состав сплава при комнатной температуре представляет собой твердый раствор на основе магния (Mg), цирконий (Zr) и соединение MgZn.

С увеличением содержания цинка от 3,5 до 5,5 % температура равновесного солидуса сплава снижается от 520 до 443 °С независимо от доли циркония в сплаве (см. рис. 3).

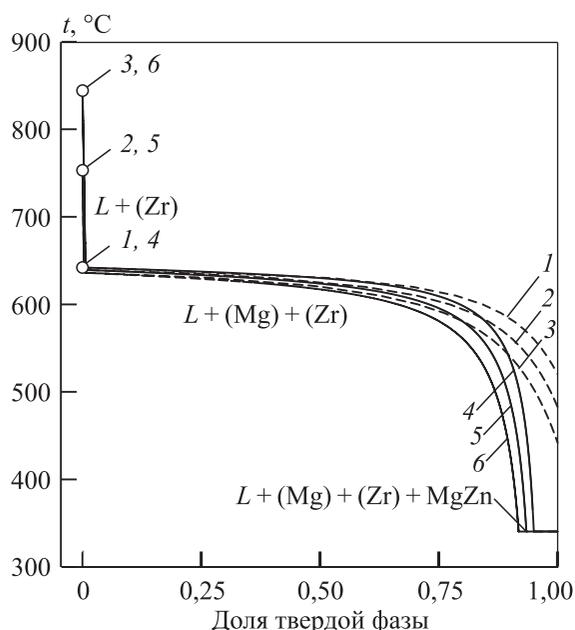
### Неравновесная кристаллизация

Неравновесная кристаллизация была рассмотрена с использованием расчетов по модели Шейла–Гулливера в программе «Thermo-Calc» [19, 20]. Поскольку в соответствии с этой моделью отсут-

Таблица 3

**Режимы термической обработки экспериментальных сплавов  
и содержание элементов в центре и на границе дендритных ячеек**

Обозначение сплава	Режим ТО		Содержание элементов, %			
	Номер	Условия	В центре дендритной ячейки		На границе дендритной ячейки	
			Zn	Zr	Zn	Zr
3,5Zn	1	Литой	1,3	0,7	5,0	0,3
	2	450 °С, 5 ч	4,0	0,6	3,1	0,1
	3	450 °С, 10 ч	3,8	0,8	2,9	0,2
5,5Zn	4	Литой	1,7	0,8	6,8	0,2
	5	330 °С, 5 ч	6,1	0,7	4,4	0,1
	6	330 °С, 5 ч + 400 °С, 5 ч	6,3	0,7	4,9	0,2
	7	330 °С, 5 ч + 400 °С, 10 ч	6,8	0,7	4,6	0,1



**Рис. 4.** Зависимость доли твердой фазы от температуры при равновесной кристаллизации (1–3) и неравновесной по модели Шейла–Гулливера (4–6) сплавов Mg–3,5%Zn–0,5%Zr (1, 4), Mg–4,5%Zn–0,8%Zr (2, 5) и Mg–5,5%Zn–1,1%Zr (3, 6). Кружками показаны температуры ликвидуса сплавов

ствует диффузия в твердой фазе, результат расчета может не соответствовать реальному процессу, однако может давать представление о неравновесных фазах и температуре неравновесного солидуса, что важно для определения возможной температуры термообработки.

На рис. 4 представлена зависимость доли твердой фазы от температуры при равновесной и неравновесной кристаллизациях сплавов Mg–3,5%Zn–

0,5%Zr, Mg–4,5%Zn–0,8%Zr и Mg–5,5%Zn–1,1%Zr.

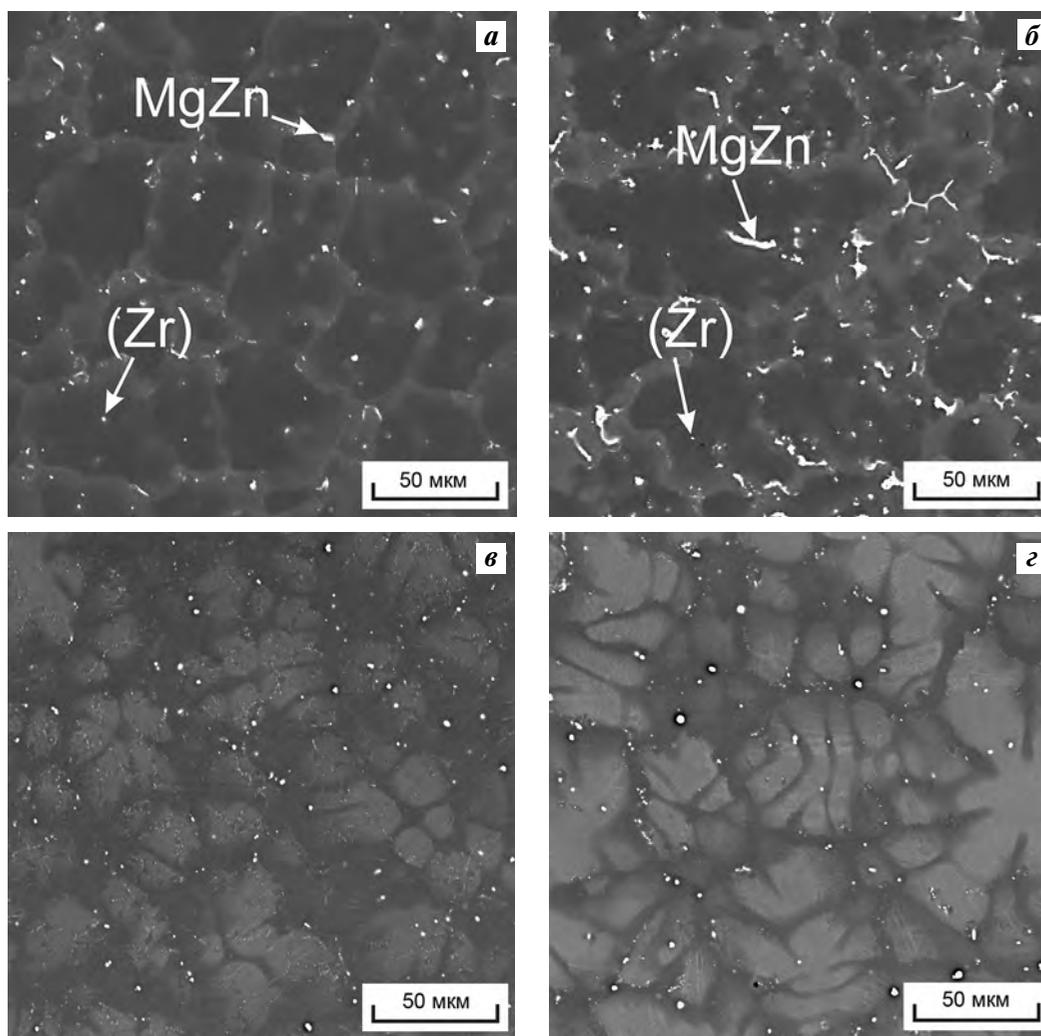
Неравновесная кристаллизация, как и равновесная, начинается с выпадения первичных кристаллов циркония (Zr). Затем из жидкости выделяется твердый раствор на основе магния (Mg). Заканчивается кристаллизация при постоянной температуре выпадением фазы MgZn по эвтектической реакции. Характер кристаллизации не меняется при изменении содержания Zn в сплаве от 3,5 до 5,5 %. Кристаллизация заканчивается при  $t = 341$  °С.

Таким образом, при полностью неравновесной кристаллизации температура солидуса на 170 и 80 °С (при 3,5 и 5,5 % Zn соответственно) ниже, чем в равновесных условиях. Это необходимо учитывать при термообработке сплавов в литом состоянии во избежание оплавления неравновесной эвтектики.

Исходя из рассмотренных особенностей равновесной и неравновесной кристаллизаций сплавов с минимальным (сплав 3,5Zn) и максимальным (сплав 5,5Zn) содержаниями цинка было предложено несколько режимов термической обработки сплавов с целью выявления их влияния на структуру и свойства сплава (табл. 3).

### Анализ микроструктуры сплавов

Микроструктура сплавов 3,5Zn и 5,5Zn в литом состоянии представлена на рис. 5. Видно, что структура сплава в литом состоянии состоит из дендритов твердого раствора цинка и циркония в магнии (Mg), а также фаз белого цвета, располагающихся по границам и в центре дендритных ячеек. С помощью МРСА было определено содержание



**Рис. 5.** Микроструктура сплавов 3,5Zn (а, в) и 5,5Zn (б, г) в литом (а, б) и термообработанном (см. табл. 3) по режимам 2 (в) и б (г) состояниях

цинка и циркония в центре и по границам дендритных ячеек в литом состоянии и после ТО (см. табл. 3). Было обнаружено, что в образцах 3,5Zn и 5,5Zn в литом состоянии концентрация цинка в центре дендритной ячейки значительно меньше, чем по ее границам, и наоборот, количество циркония значительно выше в центре дендритной ячейки. После термообработки по режимам 2 и б, соответственно, для сплавов 3,5Zn и 5,5 Zn содержание циркония в центре и по границам дендритных ячеек остается прежним, а доля цинка в центре дендритной ячейки становится выше, чем на ее границе. Увеличение времени ТО не оказывает значительного влияния на содержание элементов в дендритной ячейке.

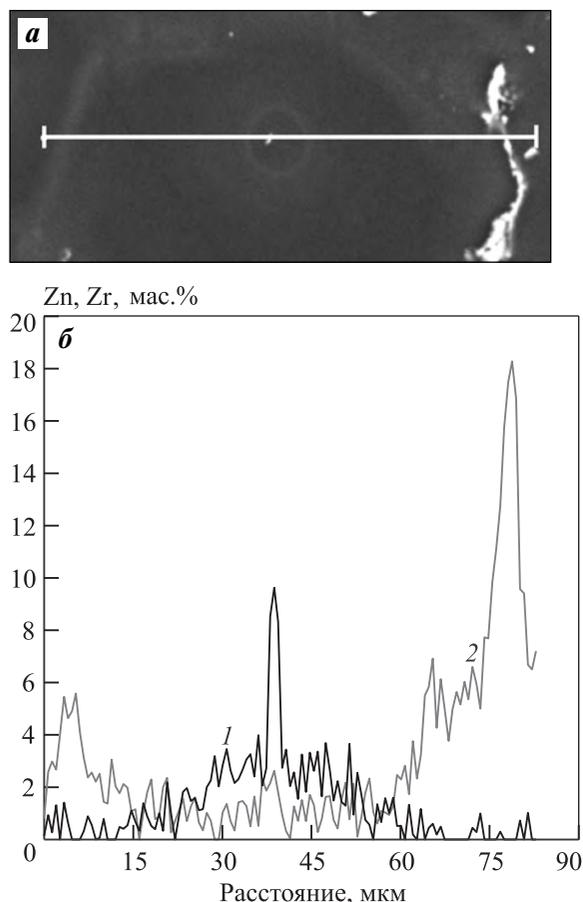
В центре и по границам дендритных ячеек встречаются частицы циркония (Zr), чаще всего связанные с железом, кремнием, марганцем и, ре-

же, другими примесями. По границам ячеек расположены прослойки интерметаллической фазы. В соответствии с расчетами в программе «Thermo-Calc» ею является фаза MgZn. По результатам МРСА эта фаза больше соответствует соединению  $Mg_7Zn_3$ , имеющемуся на двойной диаграмме состояния Mg—Zn в высокотемпературной области [21].

В качестве режима ТО для сплавов ZK51A обычно используется искусственное старение без предварительной закалки при повышенной температуре (см. табл. 1). Анализ распределения легирующих элементов в дендритной ячейке сплава 4,0Zn, термообработанного по режиму T1, показал, что ТО не устранила ликвацию растворенных элементов в твердом растворе на основе магния (Mg). Наблюдаются две зоны повышенной концентрации легирующих элементов — по границам дендритных ячеек и в их центре (вокруг частиц циркония).

Согласно результатам МРС-анализа распределения легирующих компонентов внутри дендритной ячейки (Mg), на границе ячейки повышено содержание цинка, а в ее центре — циркония (рис. 6). На рис. 6 видно, что включение (Zr) содержит в себе цинк, что можно объяснить растворением цинка в твердом растворе на основе циркония при повышенной температуре [22]. Поскольку очевидно, что ТО сплава по режиму Т5 (см. табл. 1) приведет к таким же результатам, как и Т1, можно считать утверждение о том [6], что зерна твердого раствора магния являются по существу однородными, не совсем верным.

Предварительную закалку при температуре, близкой к солидусу сплава, с последующим старением (режим Т6) или без такового (режим Т4) обычно проводят для максимального растворения легирующих элементов в магниевом твердом растворе (Mg), чтобы потом достичь его максимального упрочнения за счет большего количества

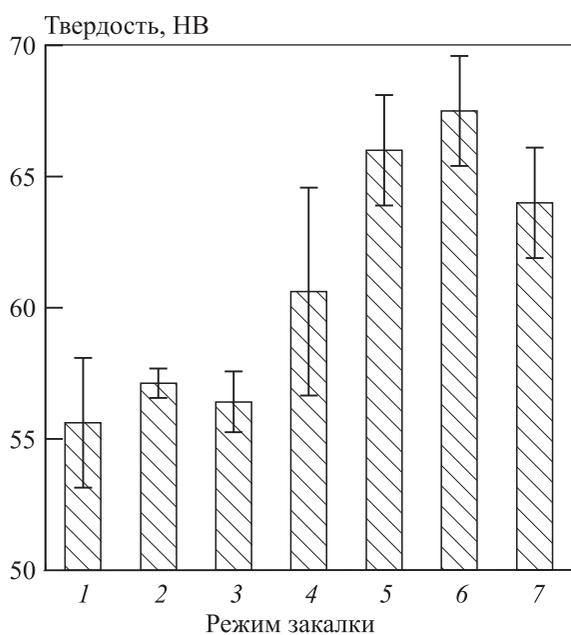


**Рис. 6.** Дендритная ячейка магниевом твердого раствора (а) и распределение элементов (б) в сплаве, термообработанном по режиму Т1  
1 — содержание циркония, 2 — цинка

выделившихся при искусственном старении частиц упрочняющей фазы. Термическая обработка по режиму Т1, Т5 (см. табл. 1) повышает механические свойства литого сплава в основном за счет распада пересыщенного твердого раствора цинка и циркония в магнии, формирующегося в результате неравновесной кристаллизации сплава в естественных условиях получения отливки. Такая термическая обработка, возможно, не обеспечивает максимальных механических свойств сплавов, однако увеличение температуры ТО выше 340 °С затруднено из-за опасности оплавления неравновесных эвтектических фаз, образующихся при неравновесной кристаллизации сплавов, особенно в сплавах с большим содержанием цинка (см. рис. 4), поэтому более сложные схемы ТО в промышленных условиях не используют. Тем не менее более равномерное распределение легирующих компонентов в структуре сплава за счет устранения ликвации, вероятно, должно обуславливать более высокие механические свойства сплава. Это возможно при увеличении температуры и длительности термической обработки.

Повышение температуры ТО сплава 3,5Zn до 450 °С в случае, когда количество интерметаллической фазы MgZn в литом состоянии минимально (см. рис. 5, а), приводит к полному ее растворению. Микроструктура сплава становится практически однофазной с мелкими вкраплениями фазы, содержащей большое количество циркония, уже после 5-часовой выдержки (рис. 5, в), причем последующее увеличение длительности ТО до 10 ч практически не влияет на структуру и фазовый состав сплава. При большем содержании цинка количество интерметаллической фазы по границам зерен в литом состоянии возрастает (рис. 5, б), а солидус сплава снижается (см. рис. 3), что не позволяет термообработать сплав 5,5Zn при столь же высокой температуре. Однако выдержка сплава при  $t = 330$  °С уменьшает количество выделений интерметаллической фазы по границам зерен до минимума. Дальнейшая термическая обработка, для ускорения процесса, может проводиться при большей температуре (400 °С) без опасения оплавления неравновесных фаз, при этом происходит полное растворение интерметаллической фазы с цинком (рис. 5, г).

Было установлено, что повышение температуры ТО для сплава 5,5Zn можно проводить уже после 5 ч выдержки при  $t = 330$  °С, т.е. на 10 °С ниже неравновесного солидуса (см. рис. 4), из-за уменьше-



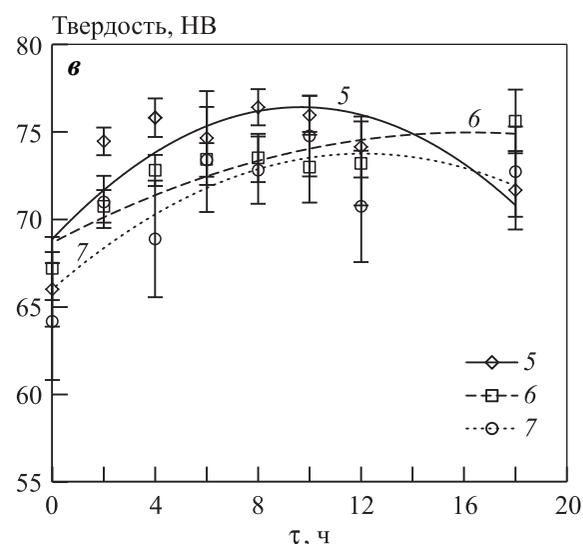
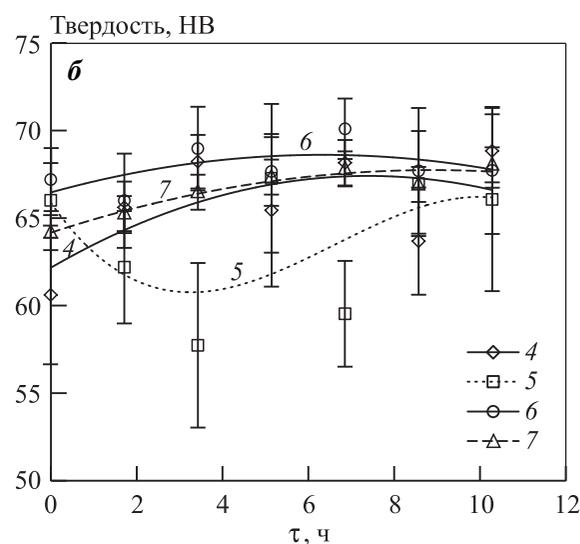
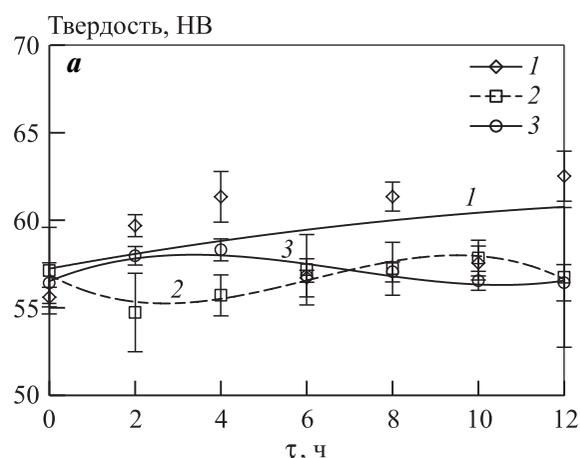
**Рис. 7.** Изменение твердости сплавов 3,5Zn и 5,5Zn (см. табл. 2) в закаленном состоянии по различным режимам (см. табл. 3)

ния количества остаточной интерметаллической фазы по границам зерен твердого раствора (Mg).

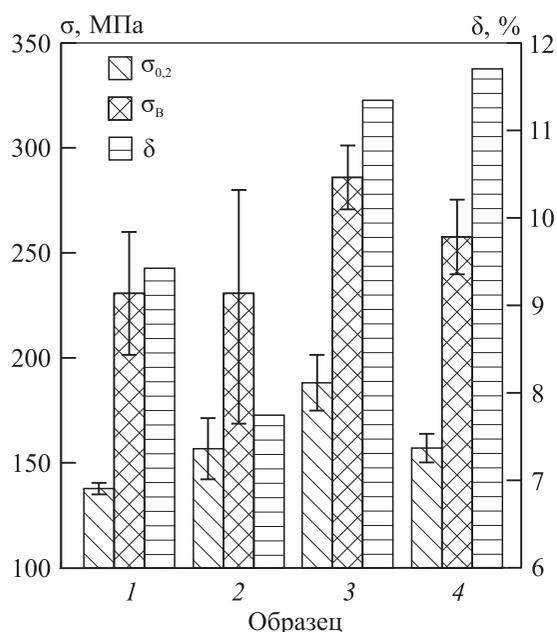
Косвенно ход термической обработки сплавов можно оценить по изменению их твердости. На рис. 7 представлены результаты измерения твердости образцов сплавов после различных режимов термообработки, заключающейся в изотермической выдержке с последующей закалкой (см. табл. 3).

Видно, что с увеличением содержания цинка твердость сплава в литом и термообработанном состояниях возрастает. В процессе ТО снижается неоднородность структуры сплавов, о чем говорит уменьшающийся, относительно литого состояния, доверительный интервал для значений твердости. Установлено (см. рис. 7), что при термической обработке сплава 3,5Zn при температуре 450 °С по режимам 2, 3 (см. табл. 3) значение твердости остается практически неизменным относительно литого состояния (режим 1 в табл. 3) по причине практически полного растворения цинка в твердом растворе (Mg). При большем содержании цинка (сплав 5,5Zn) повышение твердости в результате ТО (режимы 5–7 в табл. 3) относительно литого состояния (режим 4 в табл. 3) более значительно (см. рис. 7).

Прочность образцов может быть увеличена путем искусственного старения. Оно было проведено при  $t = 150$  и  $200$  °С. При этом твердость образцов измерялась через каждые 2 ч (рис. 8).



**Рис. 8.** Изменение твердости образцов сплавов 3,5Zn (а) и 5,5Zn (б, в) (см. табл. 2) в зависимости от времени старения ( $\tau$ ) при температурах 150 (а, б) и 200 (в) °С. Старению предшествовала термообработка по режимам (1)–(7) (см. табл. 3)



**Рис. 9.** Результаты механических испытаний на растяжение образцов сплава 5,5Zn в литом состоянии (1) и после термической обработки (2–4) Условия ТО: 220 °С, 8 ч (2); 330 °С, 5 ч + 200 °С, 8 ч (3); 330 °С, 5 ч + 400 °С, 5 ч + 200 °С, 8 ч (4)

Видно, что при температуре старения 150 °С (рис. 8, а, б) повышение твердости сплавов незначительно, — это свидетельствует об отсутствии упрочнения сплава в данном случае, вне зависимости от содержания в нем цинка.

При температуре старения 200 °С твердость возрастает в большей степени, чем при 150 °С (см. рис. 8, в), достигая максимума после 8–12 ч изотермической выдержки. Подвергнутые такой термообработке сплавы должны обладать большей прочностью.

Были проведены механические испытания сплава 5,5Zn в литом и термообработанном по разным режимам состояниях. Старение сплава осуществляли при  $t = 200$  °С в течение 8 ч для достижения наилучшей прочности. Результаты механических испытаний на растяжение образцов сплава 5,5Zn представлены на рис. 9.

Видно, что максимальная прочность наблюдается при термической обработке сплава по двухступенчатому режиму, состоящему из выдержки длительностью 5 ч при  $t = 330$  °С с последующими закалкой и старением в течение 8 ч при  $t = 200$  °С. При этом достигается прочность на уровне  $285 \pm 13,5$  МПа при относительном удлинении  $11,4 \pm 1$  %. Дальнейшее повышение температуры и времени

ТО приводит к небольшому снижению прочности и незначительному увеличению относительного удлинения сплава.

## Выводы

1. По результатам расчета в программе «Thermo-Calc» сплав ZK51A состоит из магниевого твердого раствора (Mg), богатой цирконием и практически лишенной примесей фазы (Zr) и интерметаллической фазы MgZn. Реальный фазовый состав сплава включает магниевый твердый раствор (Mg), циркониевую фазу (Zr) и неравновесную эвтектическую фазу Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub>.

2. Повышение содержания циркония в сплаве сверх 0,8–0,9 % требует увеличения температуры плавки выше 800 °С, что нежелательно с технологической точки зрения при плавке сплава в стальном тигле, поэтому в промышленных условиях такая мера нецелесообразна.

3. Неравновесный солидус сплава составляет 341 °С, что на 170 и 80 °С (при 3,5 и 5,5 % Zn соответственно) ниже, чем температура солидуса по результатам расчета равновесной кристаллизации. Это необходимо учитывать при термообработке сплава во избежание оплавления неравновесной эвтектики. Однако установлено, что повышение температуры ТО возможно уже после 5 ч выдержки при  $t = 330$  °С (ниже неравновесного солидуса) из-за уменьшения количества неравновесной интерметаллической фазы MgZn.

4. Наибольшее увеличение твердости после закалки достигнуто в сплаве с максимальным содержанием цинка (5,5Zn) при использовании режимов 330 °С, 5 ч ( $66,0 \pm 2,1$  НВ) и 330 °С, 5 ч + 400 °С, 5 ч ( $67,2 \pm 1,8$  НВ). Дальнейшее увеличение времени ТО ведет к уменьшению твердости после закалки. Последующее старение сплава при  $t = 200$  °С в течение 8 ч повышает максимальную твердость сплава до  $76,4 \pm 1,3$  НВ. Дальнейшее увеличение времени выдержки обуславливает снижение этого показателя. Старение при  $t = 150$  °С не ведет к существенному росту твердости сплава.

5. Наибольшее упрочнение сплава было достигнуто при термической обработке по двухступенчатому режиму, состоящему в выдержке в течение 5 ч при  $t = 330$  °С с последующей закалкой и старении в течение 8 ч при  $t = 200$  °С. При этом максимальная прочность находится на уровне  $285 \pm 13,5$  МПа при относительном удлинении  $11,4 \pm 1$  %. Увеличение температуры и длительности термической

обработки не способствует повышению прочности сплава, а, наоборот, приводит к ее уменьшению.

## Литература/References

1. Hussey B., Wilson J. Light Alloys. Boston: Springer US, 1998.
2. Avedesian M., Baker H. ASM specialty handbook: Magnesium and magnesium alloys. Ohio: ASM International, 1999.
3. Polmear I.J. Magnesium alloys and applications. *Mater. Sci. Technol.* 1994. Vol. 10. P. 1–16.
4. Campbell F.C. Elements of metallurgy and engineering alloys. Ohio: ASM International, 2008.
5. ASM International handbook committee. ASM Handbook. Vol. 2: Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials. Ohio: ASM International, 1990.
6. Chandler H. (Ed.) Heat treater's guide: practices and procedures for nonferrous alloys. Ohio: ASM International, 1996.
7. Vinotha D., Raghukandan K., Pillai U.T.S., Pai B.C. Grain refining mechanisms in magnesium alloys: An overview. *Trans. Indian Inst. Met.* 2009. Vol. 62. P. 521–532.
8. Changjiang S., Qingyou H., Qijie Z. Review of grain refinement methods for as-cast microstructure of magnesium alloy. *China Foundry.* 2009. Vol. 6. P. 93–103.
9. Arroyave R., Shin D., Liu Z.K. Modification of the thermodynamic model for the Mg–Zr system. *CALPHAD.* 2005. Vol. 29. P. 230–238.
10. Bamberger M. Structural refinement of cast magnesium alloys. *Mater. Sci. Technol.* 2001. Vol. 17. P. 15–24.
11. Lee Y.C., Dahle A.K., StJohn D.H. The role of solute in grain refinement of magnesium. *Metall. Mater. Trans. A.* 2000. Vol. 31. P. 2895–2906.
12. Qian M., Das A. Grain refinement of magnesium alloys by zirconium: Formation of equiaxed grains. *Scr. Mater.* 2006. Vol. 54. P. 881–886.
13. Vinotha D., Raghukandan K., Pillai U.T., Pai B.C. Grain refining mechanisms in magnesium alloys: An overview. *Trans. Indian Inst. Met.* 2009. Vol. 62. P. 521–532.
14. Yang W., Liu L., Zhang J., Ji S., Fan Z. Heterogeneous nucleation in Mg–Zr alloy under die casting condition. *Mater. Lett.* 2015. Vol. 160. P. 263–267.
15. St. John D.H., Qian M.A., Easton M.A., Cao P., Hildebrand Z. Grain refinement of magnesium alloys. *Metall. Mater. Trans. A.* 2005. Vol. 36. P. 1669–1679.
16. Ren Y.P., Guo Y., Chen D., Li S., Pei W.L., Qin G.W. Isothermal section of Mg–Zn–Zr ternary system at 345 °C. *CALPHAD.* 2011. Vol. 35. P. 411–415.
17. Andersson J.O., Helander T., Höglund L., Shi P.F., Sundman B. Thermo-Calc and DICTRA: Computational tools for materials science. *CALPHAD.* 2002. Vol. 26. P. 273–312.
18. Thermo-Calc Software TTMG3. Magnesium alloys. Database version 3. URL: <http://www.thermocalc.com/products-services/databases/thermodynamic/> (accessed: 01.03.2017).
19. Gulliver G.H. The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys. *J. Inst. Met.* 1913. Vol. 9. P. 120–157.
20. Scheil E. Bemerkungen zur schichtkristallbildung. *Z. Metallkd.* 1942. Vol. 34. P. 70–72.
21. Liu S., Yang G., Xiao L., Luo S., Jie W. Effects of the growth rate on microstructures and room temperature mechanical properties of directionally solidified Mg–5.2Zn alloy. *J. Miner., Met. Mater. Soc.* 2016. Vol. 68. No. 12. P. 3214–3223.
22. Williams M.E., Boettinger W.J., Kattner U.R. Contribution to the Zr-rich part of the Zn–Zr phase diagram. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2004. Vol. 25. No. 4. P. 355–363.