

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО- ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи

Леонов Александр Андреевич

**ЛИТЕЙНЫЕ МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Mg-PЗЭ-Zr
С ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ**

2.6.1. – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук,
Дуюнова В.А.

г. Москва – 2023 г.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Теоретические предпосылки к разработке жаропрочных литейных магниевых сплавов с повышенной температурой воспламенения	10
1.1.1 Твердые растворы и интерметаллические соединения	10
1.1.2 Размерный фактор – атомный радиус	11
1.1.3 Электроотрицательность	11
1.1.4 Валентность и ионизационные потенциалы	12
1.1.5 Одновременное влияние размерного фактора и электроотрицательности	14
1.1.6 Влияние относительной валентности	14
1.1.7 Промежуточные фазы в металлических системах	15
1.1.8 Основные характеристики редкоземельных элементов	17
1.1.9 Энергетическое состояние кристаллической решетки	19
1.1.10 Сила межатомной связи и электронной концентрации	22
1.1.11 Влияние дефектов	22
1.1.12 Влияние размера зерна	23
1.1.13 Распад пересыщенного твердого раствора	25
1.2 Классификация литейных магниевых сплавов	25
1.2.1 Высокопрочные литейные магниевые сплавы	25
1.2.2 Коррозионностойкие литейные магниевые сплавы	29
1.2.3 Жаропрочные литейные магниевые сплавы	30
1.3 Влияние легирования различными элементами на свойства магния и его сплавов	31
1.4 Технический уровень и тенденции развития в области создания литейных жаропрочных магниевых сплавов с повышенной температурой воспламенения	35
1.5 Результаты анализа литературных данных и постановка цели и задач исследования	40
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	42
2.1 Исследуемые материалы	42
2.2 Методы испытаний	42
2.2.1 Методика моделирования фазовых превращений	42
2.2.2 Методика проведения дифференциальной сканирующей калориметрии	43
2.2.3 Методика проведения исследования структуры на растровом электронном микроскопе	43
2.2.4 Методика проведения исследования структуры на просвечивающем электронном микроскопе	43
2.2.5 Методика проведения рентгеноструктурного анализа	44
2.2.6 Методика проведения испытаний физико-механических характеристик при комнатной и повышенных температурах	44
2.2.7 Методика проведения коррозионных испытаний	45

2.2.8 Методика проведения огневых испытаний	45
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРИ КОМПЛЕКСНОМ ЛЕГИРОВАНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg-P3Э-Zr С ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ	46
3.1 Исследование и выбор системы легирования литейного магниевого сплава системы Mg-P3Э-Zr с повышенной температурой воспламенения	46
3.2 Разработка экспериментальной математической модели прогнозирования свойств магневых сплавов Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr	63
3.3 Разработка режимов термической обработки литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr	74
3.4 Исследование влияния параметров закалки на прочностные свойства литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr	78
3.5 Исследование влияния параметров старения на механические характеристики и твердость литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr	81
3.6 Исследование влияния режимов термической обработки на микроструктуру литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr	83
3.7 Разработка методик проведения огневых испытаний	101
3.8 Опробование разработанных сплавов в промышленных условиях	105
ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВОВ ВМЛ26, ВМЛ25	107
4.1 Перспективы применения новых литейных магневых сплавов	109
ВЫВОДЫ	111
Список литературы	113

ВВЕДЕНИЕ

С развитием авиакосмической и машиностроительной промышленности перед Конструкторскими бюро (КБ) стоит задача облегчения массы изделий и повышения весовой эффективности конструкции. Одним из наиболее перспективных направлений является возврат к применению магниевых сплавов. В постсоветское время ввиду закрытия магниевых цехов конструкторами была произведена замена магния на алюминий.

Магниевые сплавы являются самым легким ($\gamma \approx 1,8 \text{ г/см}^3$) конструкционным материалом и имеют сравнительно высокие механические свойства, высокую химическую стойкость по отношению к щелочам, керосину, бензину и минеральным маслам, способны воспринимать большие ударные нагрузки, а также хорошо обрабатываться режущими инструментами [1].

Для отливки фасонных деталей из магниевых сплавов не требуется сложного технологического оборудования, отделочные операции магниевых деталей (шлифовка, полировка) проводятся легко.

Недостатками магниевых сплавов являются низкая коррозионная стойкость и невысокие механические характеристики при повышенных температурах.

Актуальность работы

Одним из ключевых требований Конструкторских Бюро в настоящее время является повышение весовой эффективности планера, которое достигается за счет применения материалов с пониженной плотностью, таких как магниевые сплавы. Именно поэтому магниевые сплавы нашли свое применение не только в условиях эксплуатации при нормальных температурах, но и в конструкциях, работающих при повышенных температурах. Для таких условий эксплуатации разработаны жаропрочные литейные магниевые сплавы системы Mg-P3Э-Zr. Данная система легирования в отличие от других систем легирования (Mg-Al-Zn, Mg-Zn-Zr) обладает значительными преимуществами при эксплуатации в условиях повышенных температур. Так, рабочей температурой эксплуатации серийного жаропрочного сплава МЛ19 является 300 °С длительно и 400 °С кратковременно,

в то время как высокопрочный сплав МЛ5 эксплуатируется при температурах до 150 °С длительно и 175 °С кратковременно.

В настоящее время в данной отрасли нашли применение жаропрочные магниевые сплавы МЛ10, МЛ19 с температурой эксплуатации кратковременно 300-350 °С. Нерешенной проблемой является то, что они не обеспечивают современные требования по выдержке нагрузок при повышенных рабочих температурах. Данные сплавы обладают относительно высокими жаропрочными характеристиками при недостаточно высоких прочностных свойствах при нормальных температурах. Кроме того, пониженный порог воспламеняемости, а также требование к повышению рабочих температур свыше 400 °С ограничивает дальнейшее распространение магниевых сплавов и влияет на безопасность их эксплуатации. Это связано с тем, что образующаяся тонкая оксидная пленка, защищающая металл при дальнейшем повышении температуры, становится неустойчивой и начинает разрушаться. Процесс загорания в значительной мере зависит от состояния структуры и фазового состава сплава [2-4].

Указанные проблемы определили постановку и решение научной задачи по исследованию и разработке новых литейных магниевых сплавов, обладающих высокими прочностными, жаропрочными свойствами и повышенной температурой воспламенения в сравнении с серийно применяющимися жаропрочными и высокопрочными магниевыми сплавами.

Объект исследований – многокомпонентные композиции сплавов на основе магния, легированные цинком, цирконием, редкоземельными элементами (иттрий, неодим и гадолиний).

Цель работы – разработка нового поколения литейных магниевых сплавов, легированных редкоземельными элементами (иттрием, неодимом и гадолинием), обладающих стабильными прочностными (временным сопротивлением при 20, 250 и 300 °С, пределом текучести) и жаропрочными (пределом длительной прочности при температурах 200, 250 и 300 °С) характеристиками, а также повышенным порогом воспламеняемости.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие задачи:

1. Исследование влияния металлохимических свойств (размерный фактор, электроотрицательность) редкоземельных элементов на растворимость в магнии.
2. Исследование закономерностей формирования структуры, прочностных (временное сопротивление при 20, 250 и 300 °С, предел текучести, относительное удлинение) и жаропрочных (предел длительной прочности при 200, 250 и 300 °С) свойств при легировании редкоземельными элементами (иттрием, неодимом и гадолинием) магниевых сплавов с повышенной температурой воспламенения.
3. Исследование влияния температурно-временных параметров термической обработки на характер формирования структуры и прочностные (временное сопротивление при 20, 250 и 300 °С, предел текучести, относительное удлинение) характеристики магниевых сплавов с повышенной температурой воспламенения.

Научная новизна

1. Установлено, что легирование иттрием, неодимом и гадолинием в совокупности с разработанным режимом упрочняющей термической обработки приводит к твердорастворному упрочнению и упрочнению за счет дисперсных наноразмерных (менее 10 нм) интерметаллидных частиц, выражающимся в повышении минимальных значений прочностных (временного сопротивления с 170 до 270 МПа, предела текучести с 120 до 170 МПа) и жаропрочных (предела длительной прочности на базе 100 часов при температурах 200 °С с 176 до 215 МПа; 250 °С – с 113 до 135 МПа; 300 °С – с 59 до 65 МПа) характеристик.
2. Установлено влияние температурно-временных параметров термической обработки на последовательность протекания фазовых превращений ($\alpha_{Mg} \rightarrow$ зоны Гинье-Престона/ $\beta_H \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta'/\beta_T \rightarrow \beta_T/\beta' \rightarrow \beta_1/\beta'/\beta_T \rightarrow \beta$) в литейных магниевых сплавах системы Mg-P3Э-Zr с повышенной температурой воспламенения, максимальное упрочнение которых достигается за счет присутствия в структуре β (β_H , β'' , β_T , β' , β_1) и LPSO (представлены как

единичными блоками γ' и γ'' , так и сеткой параллельных друг другу наноразмерных пластин на их основе) фаз.

3. Разработаны регрессионные модели прогнозирования по химическому составу прочностных свойств (временное сопротивление и предел текучести) магниевых сплавов системы Mg-РЗЭ-Zn-Zr, где в качестве РЗЭ выступают иттрий, неодим и гадолиний.

Практическая ценность работы

1. Разработаны составы и режимы термической обработки жаропрочного и пожаробезопасного литейных магниевых сплавов нового поколения, обладающих высокими механическими характеристиками при комнатной и повышенных температурах в сравнении с серийно применяющимися, и имеющих следующий уровень свойств:

- пожаробезопасный литейный магниевый сплав ВМЛ26 (патент РФ № 2753660) $\sigma_b \geq 300$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 190$ МПа, $\sigma_{100}^{250} = 135$ МПа, $\sigma_{100}^{300} = 65$ МПа, $T_{\text{воспл.}} = 800-1000$ °С.

- жаропрочный литейный магниевый сплав ВМЛ25 (патент РФ № 2562190) $\sigma_b \geq 270$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 215$ МПа, $\sigma_{100}^{250} = 100$ МПа, $\sigma_{100}^{300} = 40$ МПа.

Применение сплавов нового поколения позволит расширить область применения магниевых сплавов, повысить безопасность и надежность их эксплуатации в сравнении с серийными магниевыми сплавами-аналогами (МЛ5, МЛ10, МЛ19) за счет повышенных характеристик и температуры воспламенения.

2. Разработаны и освоены в промышленности технологии изготовления литейных магниевых сплавов ВМЛ25 и ВМЛ26 и отливок из них и оформлены технологические инструкция и рекомендации, которым присвоена литера А (литера присваивается по результатам испытаний опытно-промышленной партии при готовности к серийному производству):

- ТР 1.2.2872-2020 «Плавка, литье и термическая обработка литейного магниевых сплава марки ВМЛ26»;

- ТИ 1.595-24-1480-2021 «Изготовление фасонных отливок из магниевых сплава марки ВМЛ26»;

- ТИ 1.595-24-638-2015 «Плавка и литье жаропрочного литейного магниевого сплава, легированного РЗЭ» с литерой А;
- ТИ 1.595-24-737-2015 «Термическая обработка жаропрочного литейного магниевого сплава, легированного РЗЭ» с литерой А;
- Акт изготовления фасонных отливок из жаропрочного литейного магниевого сплава, легированного РЗЭ, в количестве 2500 кг от 31.03.2020 г.

3. Впервые в РФ разработаны методические материалы по проведению огневых испытаний магниевых сплавов:

- ММ 1.2.216-2021 «Определение температуры воспламенения образцов магниевых сплавов»;
- ММ 1.2.217-2021 «Определение времени остаточного горения образцов магниевых сплавов при температуре 1100 °С».

На защиту выносятся:

1. Установленные закономерности влияния редкоземельных элементов (иттрия, неодима и гадолиния) на твердорастворное упрочнение и выделения метастабильных интерметаллидных фаз в литейных магниевых сплавах системы Mg-РЗЭ-Zr с повышенной температурой воспламенения.

2. Разработанные регрессионные математические модели прогнозирования по химическому составу прочностных свойств (временное сопротивление и предел текучести) магниевых сплавов системы Mg-Gd-Nd-Y-Zn-Zr.

3. Установленные фазовые превращения основных упрочняющих метастабильных фаз (β_H , β'' , β_T , β' , β_1) в процессе старения литейных магниевых сплавов с повышенной температурой воспламенения.

Личный вклад автора заключается в поиске и проведении анализа литературных данных и источников по теме исследования, обосновании и постановке цели, задач и методов исследований, планировании и проведении экспериментов; проведении испытаний и исследований композиций жаропрочного и пожаробезопасного литейных магниевых сплавов с повышенными прочностными характеристиками при комнатной и повышенных температурах; анализе и

обобщении полученных результатов исследований, формулировании выводов, подготовке к публикации результатов исследований.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается применением комплекса современного аттестованного оборудования и методик исследований, метрологической обеспеченностью оборудования, большим объёмом экспериментальных данных и их статистическим анализом. Достоверность результатов работы подтверждается согласованностью полученных данных и выявленных зависимостей с общими теоретическими представлениями о жаропрочных литейных магниевых сплавах, легированных редкоземельными элементами, и результатами исследований в данной области, известными из литературных источников.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на V Всероссийской научно-технической конференции в 2021 г., г. Москва; XIV Всероссийском межотраслевом молодежном конкурсе научно-технических работ и проектов «Молодежь и будущее авиации и космонавтики» в 2022 г., г. Москва.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 6 работ в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и 2 патента.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов, списка использованных источников. Содержит 125 страниц машинописного текста, в том числе 38 рисунков и 27 таблицы. Библиографический список включает 134 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Теоретические предпосылки к разработке жаропрочных литейных магниевых сплавов с повышенной температурой воспламенения

Магний – это элемент, расположенный во второй группе периодической системы элементов Д.И. Менделеева с атомным номером 12, атомной массой 24,32, валентностью 2. Он обладает гексагональной плотноупакованной решеткой с параметрами при температуре 25 °С: $a = 3,202 \text{ \AA}$, $c = 5,199 \text{ \AA}$ и $c/a = 1,6235$. Атомный диаметр для координационного числа 12 равен $3,20 \text{ \AA}$. Электронная структура магния представляет собой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Плотность его при 20 °С равна $1,74 \text{ г/см}^3$. Температура плавления магния – 650 °С, а кипения – 1107 °С.

1.1.1 Твердые растворы и интерметаллические соединения

При добавлении в расплавленный элемент капли другого элемента с периодическим перемешиванием, капли второго будут растворяться, образуя гомогенный раствор. Это будет происходить до тех пор, пока не будет достигнут предел растворимости: в этом случае капли второго элемента перестанут растворяться и будут плавать взвесью в самом расплаве [7].

При этом состав будет состоять из одной фазы, а при достижении определенного процента содержания второго элемента, будет образовываться еще одна фаза. Параметр же кристаллической структуры гомогенных сплавов с низким содержанием второго компонента будет постепенно меняться. Такой твердый раствор, который представлен ограниченной областью растворимости на основе компонента на диаграмме равновесия «состав-температура» называют первичным твердым раствором. В зависимости от характера расположения инородных атомов в кристаллической решетке металла различают твердый раствор замещения и твердый раствор внедрения [8, 9].

1.1.2 Размерный фактор – атомный радиус

Если атомы одного элемента растворяются в другом, и размеры атомов второго значительно больше, то это может привести к изменению параметров кристаллической решетки. Если нарушение, вызванное несоответствием размеров атомов, ограничено границами элементарного объема, то параметр решетки остается неизменным. Иначе говоря, если зависимость параметра решетки от концентрации добавленного элемента выражена горизонтальной касательной при низких концентрациях, то можно сделать вывод, что воздействие добавленного атома ограничено местом его нахождения, и параметр решетки не изменится. Если же касательная не горизонтальная, то нарушающее влияние распространится на всю решетку, и параметр будет изменен [8].

Согласно В. Юм-Розери, В.М. Гольдшмидту, Л. Полингу, А.А. Бочвару и др. [10, 11] распространению первичных твердых растворов препятствует несоответствие атомных радиусов, превышающее 8 %, которое называется размерным фактором. Однако стоит отметить, что благоприятный размерный фактор не всегда говорит о растворимости, так как следует учитывать и другие факторы, ограничивающие растворимость.

1.1.3 Электроотрицательность

Относительные скорости реакций различаются в зависимости от выбранного элемента. Идея распределения элементов по степени их активности выражается электрохимическим рядом, называемым шкалой электроотрицательности - величиной, характеризующей способность атома притягивать электроны [12].

Если элемент при химических реакциях отдает электроны, то он относится к электроположительным, а если обладает большим сродством к электрону, то электроотрицательным.

Согласно работам Паулинга и Горди [13, 14] электроотрицательность можно посчитать, используя формулу:

$$x = 0,31 \frac{(n + 1)}{r} + 0,5,$$

где n - число валентных электронов; r- радиус при одинарной ковалентной связи.

Кроме того, на основании этих исследований сформулирован вывод о том, что если разница электроотрицательности двух рассматриваемых элементов велика, то теплота образования соединения также велика, соединение очень стабильно. В этом же случае следует ожидать также, что экзотермична и образование первичных твердых растворов будет происходить с большим выделением тепла. Большая разница электроотрицательности также обеспечивает образование интерметаллидных соединений [8].

Согласно исследованиям Даркена-Гурри [15], а также Гшнейднера [16] и Уоббера [17] важным условием образования широкой области твердых растворов в магнии с другими элементами является небольшая разность электроотрицательности (ΔE_n), не превышающая 0,2-0,4. Таким образом, если разность между элементами будет ниже данного порога, можно прогнозировать образование твердых растворов.

1.1.4 Валентность и ионизационные потенциалы

Помимо влияния электроотрицательности важно также рассматривать влияние валентности или числа образованных связей на размер области первичных твердых растворов.

Стабильность соединений при постоянном размере атомов и электроотрицательности возрастает с увеличением валентности. Это говорит о том, что разница электроотрицательности будет ограничивать протяженность твердого раствора гораздо больше, если элементы будут иметь высокую валентность.

Ионизационным потенциалом называется сила связи электронов в атомах, которая характеризует прилагаемые усилия, необходимые для отделения

наиболее слабо связанного внешнего электрона и перевода его в состояние ионизации. Различие ионизационных потенциалов между металлами напрямую влияет на склонность к образованию твердых растворов. При уменьшении этого различия система будет проявлять склонность к образованию твердых растворов, а при увеличении – склонность к образованию интерметаллидов [8, 12].

На основании вышеизложенного установлены факторы, влияющие на протяженность твердого раствора:

- 1) размерный фактор;
- 2) электроотрицательность;
- 3) валентность.

Формула Горди определяет возможность произвольного выбора любых двух факторов в качестве независимых, и размер области твердых растворов различных элементов в данном элементе будет выражаться как функция разницы радиусов и валентности растворенного элемента. Это исходит из того, что если функция «х» является функцией от «п» и «г», то «п» является функцией от «х» и «г», а функция «г» является функцией «х» и «п» [8].

В работе [18] была подтверждена правильность данного вывода и построена диаграмма зависимости максимальной растворимости различных легирующих элементов в магнии от разницы радиусов, выраженной в процентах от радиуса (координационное число 12).

В случае, если разница радиусов двух элементов превышает 15 %, то их растворимость мала, если она меньше 15 %, растворимость элементов одинаковой валентности (той же подгруппы периодической таблицы) наносится на достаточно плавную кривую. Это позволяет заключить, что растворимость в твердом состоянии ограничивается двумя факторами: геометрическим (размерный фактор) и химическим (электроотрицательность).

1.1.5 Одновременное влияние размерного фактора и электроотрицательности

Частично построенная авторами [8] диаграмма растворимости элементов в магнии в зависимости от атомного радиуса и электроотрицательности, представленная на рисунке 1, позволяет распределить легирующие элементы. На оси абсцисс вынесен атомный радиус (координационное число 12), по оси ординат – электроотрицательность.

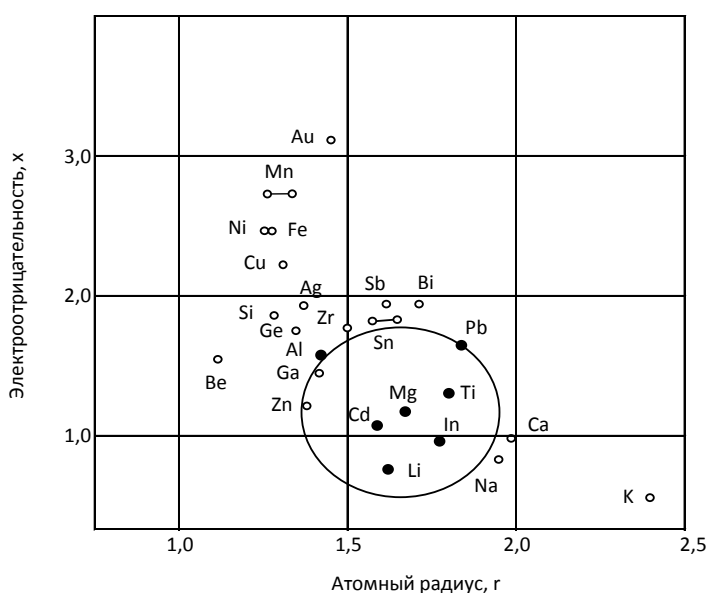


Рисунок 1. Диаграмма растворимости элементов в магнии [8]

Магний рассмотрен в качестве основного элемента и располагается в центре эллипса, который используется в качестве ограничителя растворимости. Его максимальная ширина составляет $\pm 15\%$ от величины атомного радиуса (r), а максимальная высота – $\pm 0,4$ единицы электроотрицательности.

Здесь, элементы, которые обладают растворимостью в магнии больше 5 % (атом.) изображены черными точками, расположенными внутри границ эллипса, а элементы с меньшей растворимостью отмечены точками вне границ.

1.1.6 Влияние относительной валентности

Установлено [19, 20], что растворение металлов с высокой валентностью в металлах с низкой валентностью происходит легче, чем обратное явление. В

качестве примера можно взять систему медь-магний, где размерный фактор не благоприятен (растворимость магния в меди составляет 6,5 %, растворимость меди в магнии – всего 0,01 % (атомн.)). Если взять представленную на рисунке 1 диаграмму, можно заметить, что растворимость лития с валентностью 1 в магнии с валентностью 2 значительно ниже, чем следовало ожидать.

Обобщая вышеизложенное, было сформулировано правило валентности: различие в валентности уменьшает растворимость, влияние этого различия особенно значительно в случаях, когда валентность растворенного вещества меньше, чем валентность растворителя [8].

1.1.7 Промежуточные фазы в металлических системах

Во многих системах, состоящих из двух и более металлических элементов, при определенном составе и температуре появляются фазы, отличные от первичного твердого раствора. Такие фазы известны как промежуточные фазы.

Так, например, в системе магний-олово максимальная растворимость олова в магнии составляет около 5 %; промежуточная фаза имеет состав Mg_2Sn .

В системе магний-сурьма, в которой атомные радиусы почти идентичны, но разница электроотрицательностей составляет 0,6, интервал составов α -твердого раствора и промежуточной фазы Mg_3Sb_2 очень мал. Следует отметить, что образующиеся в упомянутых системах соединения Mg_2Sn и Mg_3Sb_2 – ионные нормального валентного типа. Эти соединения относятся к числу полупроводниковых соединений, у которых характер межатомной связи промежуточный между ковалентным и ионным, хотя тип решетки ближе к решеткам ионных соединений [8, 21, 22].

В том случае, если промежуточная фаза имеет очень узкий интервал составов и практически полностью упорядочена, она обычно называется соединением, а если вдобавок оба элемента металлические, то промежуточная фаза называется интерметаллическим соединением.

В целом, в соответствии с расположением химических элементов в периодической таблице соединения металлов можно классифицировать по трем основным типам химической связи:

- 1) интерметаллиды с металлической связью,
- 2) интерметаллиды с ковалентной связью,
- 3) интерметаллиды с ионной связью.

Данное распределение можно считать несколько условным, поскольку среди соединений металлов одного основного типа могут быть смешанные типы химической связи.

Каждое из приведенных соединений отличается особым химическим составом, кристаллическим строением, физико-химическими, механическими и другими свойствами [23].

Разработка новых сплавов базируется на представлениях о соединениях, которые имеют металлический тип связи. Они характеризуются различным стехиометрическим составом, имеющим общий вид A_mB_n , обладают простой кристаллической структурой, высоким координационным числом, атомы в их кристаллах расположены упорядоченно, а также имеют другие свойства, характерные для чистых металлов. Такие соединения называются интерметаллидами и образуются в основном при взаимодействии металлов с небольшой разницей в их химических свойствах. Они обладают преимущественно металлическим типом связи, упорядоченной структурой и иногда имеют индивидуальный тип кристаллической структуры.

Принимая во внимание [24] основным фактором, определяющим образование металлических твердых растворов, является электронное строение взаимодействующих атомов, которое определяется расположением элементов в периодической таблице Менделеева. Основываясь на этом, были сформулированы второстепенные факторы:

- 1) Для обеспечения благоприятных условий образования непрерывных твердых растворов необходимо использовать элементы, находящиеся в одной группе, имеющие одинаковый тип кристаллической решетки, одно и то же число

валентных электронов и невысокое различие электроотрицательности и ионизационных потенциалов.

2) Выбор элементов с разницей атомных радиусов не более 8-10 % обеспечивает образование непрерывного твердого раствора. С другой стороны, при увеличении различия атомных радиусов (от 10 до 20 %), электроотрицательности и потенциалов ионизации способность к образованию твердых растворов уменьшается, а к образованию соединений металлов увеличивается.

3) В случае различия атомных радиусов на 20 % и выше и несоблюдения условий образования соединений практически во всех системах отсутствует вообще какое-либо взаимодействие, в том числе в расплавленном состоянии.

Это значит, что при изучении вопросов образования твердых растворов или соединений металлов необходимо учитывать взаимосвязь всех факторов, а не каждый в отдельности. Подтверждается это рядом примеров взаимодействия магния с другими элементами.

Так, некоторые электроотрицательные металлы и неметаллы имеют атомные радиусы, близкие к электроположительным металлам, и если учитывать только этот фактор, то они должны образовывать твердые растворы. Но они их не образуют, так как другие факторы (электроотрицательность и потенциал ионизации) больше способствуют образованию соединений.

Это видно из примера взаимодействия магния с такими элементами, как германий, мышьяк, сера, селен: при незначительной разнице в размерах атомных радиусов они не проявляют склонность к образованию твердых растворов, однако образуется ряд соединений.

1.1.8 Основные характеристики редкоземельных элементов

Редкоземельные элементы (РЗЭ) составляют группу расположенных в IIIA подгруппе периодической системы Д.И. Менделеева элементов с близкими между собой свойствами. К ним относятся элементы иттрий, скандий и элементы ряда от лантана до лютеция. Все РЗЭ можно разделить на две основные подгруппы:

цериевую и иттриевую, в зависимости от их свойств. К цериевой группе относятся элементы первой половины ряда лантана: от лантана до европия. К иттриевой относятся элементы второй половины ряда – от гадолиния до лютеция, а также иттрий.

Близость свойств РЗЭ обусловлена идентичностью атомов по строению внешних электронных оболочек, конфигурация которых приведена в таблице 1.

Таблица 1. Конфигурация редкоземельных элементов

Атомный номер	Элемент	n=1	n=2		n=3			n=4				n=5			n=6
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2							
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2			
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1	2
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6		2
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6		2
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6		2
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6		2
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6		2
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6		2
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6		2
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6		2
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6		2
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6		2
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6		2
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		2
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2

Скандий, иттрий и лантан рассматриваются как обычные переходные металлы. Они имеют по два электрона на внешней s-оболочке и по одному электрону на недостроенной d-оболочке. У лантана при этом незаполненная глубокая 4f-оболочка. Незаполненные f-слои расположены в глубине электронной

оболочки. Выше 4f-слоя находятся заполненные 5d и 6s слои, которые «экранируют» 4f-слои от внешних влияний.

Электронные конфигурации атомов РЗЭ определяет их основные физические и химические свойства и особенности физико-химического взаимодействия с другими элементами.

Кристаллическое строение – также особенность РЗЭ. Все РЗЭ, за исключением европия и иттербия, имеют при нормальной температуре гексагональные плотноупакованные структуры. Элементы иттриевой подгруппы имеют структуры типа магния с отношением $c/a = 1,6$. У РЗЭ цериевой подгруппы $c/a = 3,2$ [16, 25, 26].

Одна из особенностей РЗЭ – лантаноидное сжатие. Только РЗЭ от лантана до лютеция средний металлический радиус атомов уменьшается от 1,87 Å до 1,73 Å, т.к. при накоплении электронов на 4f-оболочке возрастает положительный заряд ядра, а при увеличении заряда ядра происходит более сильное притяжение электронов, что обуславливает стремление оболочки сокращаться к центру атома [27, 28].

Редкоземельные элементы – это основные легирующие элементы в магнии, которые используют для достижения высоких жаропрочных характеристик.

Исходя из проведенного анализа, описанного в предыдущих разделах, установлено, что основными металлохимическими характеристиками, определяющими дальнейшие процессы образования твердых растворов и интерметаллических соединений, являются атомный радиус, электроотрицательность и потенциал ионизации атомов.

1.1.9 Энергетическое состояние кристаллической решетки

Атомы легирующих элементов, входящие в кристаллическую решетку твердого раствора замещения в магнии, в различной степени искажают ее, т.к. атомные радиусы легирующих элементов отличаются от атомного радиуса магния. При замене атома магния в узле кристаллической решетки легирующий элемент вызывает локальное растяжение или сжатие прилегающих к нему

участков решётки. Соседние атомы смещаются из положения равновесия, это приводит к возрастанию их потенциальной энергии и соответственно свободной энергии кристаллической решетки, чтобы разрушить образец (деталь). Эту энергию нужно будет дополнительно преодолеть при приложении нагрузки.

Таким образом, степень искажения повышает прочность решетки. Следует учитывать при легировании, что элементы, сильно искажающие решетку твердого раствора, при длительном воздействии повышенных температур -200-300 °С и более в меньшей степени способствуют разупрочнению, чем элементы, минимально искажающие решетку, но способствующие повышению прочности межатомной связи.

Основой физико-химического взаимодействия магния с элементами периодической системы являются диаграммы состояния, определяющие области образования твердых растворов на основе магния и образование химических соединений. Большинство диаграмм состояния сплавов на основе магния изучены и представлены исследователями ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН РФ.

Как было описано ранее, важнейшей характеристикой металлов, во многом обуславливающей образование ими твердых растворов с другими металлами и типы образующихся соединений, является размер атома. РЗЭ имеют сравнительно большие размеры атомов, которые меняются в широких пределах: 1,641-2,042 Å. Металлический радиус атома магния меньше, чем у всех РЗЭ и составляет 1,602 Å.

В таблице 2 приведены атомные радиусы РЗЭ и их растворимость в магнии. Растворимость РЗЭ в твердом магнии последовательно увеличивается с увеличением атомного номера от 57 до 71, (исключение составляют европий и иттербий), что соответствует изменению атомного радиуса РЗЭ. Значения атомных радиусов приведены в работах Гшнейдера К.А., Пирсона У., Савицкого Е.М., Тереховой В.Ф. [9, 17, 27].

Таблица 2. Основные характеристики редкоземельных металлов

Элемент	Атомный номер	Плотность, г/см ³	Атомный радиус, Å	Температура плавления, °C
Скандий	21	2,989	1,641	1541
Иттрий	39	4,457	1,803	1522
Лантан	57	6,166	1,877	918
Церий	58	6,771	1,824	798
Празеодим	59	6,772	1,828	931
Неодим	60	7,003	1,822	1021
Самарий	62	7,537	1,802	1074
Европий	63	5,253	2,041	822
Гадолиний	64	7,898	1,801	1313
Тербий	65	8,234	1,783	1356
Диспрозий	66	8,540	1,775	1412
Гольмий	67	8,781	1,767	1474
Эрбий	68	9,045	1,756	1529
Тулий	69	9,314	1,747	1545
Иттербий	70	6,972	1,939	819
Лютеций	71	9,835	1,735	1663
Прометий	61	7,260	1,810	1441

Одной из важнейших характеристик РЗЭ как легирующих добавок в магниевых сплавах является их плотность. Эта характеристика определяется относительной атомной массой элементов, их атомными радиусами и плотностью упаковки кристаллической решетки. Ввиду того что кристаллические решетки РЗЭ имеют плотные упаковки, близкие по коэффициенту заполнения, решающее значение имеют относительная атомная масса и размеры атома. В соответствии с малой атомной массой наименьшей плотностью – 2,089 г/см³ обладает скандий. Его плотность не на много превышает плотность магния. Более высокой, но также сравнительно низкой плотностью обладает иттрий (4,457 г/см³). Плотность РЗЭ ряда лантана оказывается более высокой, чем плотность иттрия и находится в пределах от 5,253 (европий) до 9,835 (лютеций). С увеличением атомного

размера РЗЭ ряда лантана имеет место увеличение относительной массы и, исключая европий и иттербий, в общем уменьшение атомных радиусов. В результате этого с увеличением атомного номера редкоземельных элементов ряда лантана, исключая европий и иттербий, происходит увеличение плотности приблизительно на 60 %. Европий и иттербий вследствие меньших атомных радиусов отличаются более низкой плотностью, чем соседние с ними РЗЭ ряда лантана.

1.1.10 Сила межатомной связи и электронной концентрации

Силу межатомной связи можно оценить только качественно, т.к. она характеризуется большим количеством различных факторов. Ввиду того, что подвижность атомов (ионов) возрастает с повышением температуры, эту характеристику можно назвать одной из важных характеристик межатомной связи. Высокая температура плавления характеризует устойчивость кристаллической решетки и повышенной силы связи составляющих ее атомов. Очевидно, при легировании магния трехвалентными РЗЭ происходит увеличение электронной концентрации, искажение кристаллической решетки, упрочнение твердого раствора и образование температурно-устойчивых фаз. Для обеспечения большей плотности в объеме сплава количество РЗЭ в соответствии с диаграммами состояния должно быть достаточно высоким [20, 25, 29].

1.1.11 Влияние дефектов

Дефекты кристаллической решетки значительно влияют на ее прочность и устойчивость, в особенности при повышенных температурах. К таким дефектам можно отнести вакансии, примесные атомы, дислокации. Проведение закалки способствует повышению концентраций вакансий в структуре по сравнению с равновесной, что напрямую ведет к снижению жаропрочности материала из-за активизации диффузионных процессов и разупрочнения при рабочих температурах и старении.

Дислокациями являются неравновесные дефекты смещения атомных слоев в процессе охлаждения. Они могут перемещаться в кристаллической решетке по зернам твердого раствора, в том числе при повышенных температурах, за счет чего происходит снижение жаропрочности из-за локальной деформации участков решетки. Чем более гомогенна структура сплава, тем выше подвижность дислокаций, а значит меньше жаропрочность [30-31].

1.1.12 Влияние размера зерна

Известно [30], что под действием нагрузки при нормальной температуре сплавы разрушаются в основном по телу зерен твердого раствора, а при высоких температурах преимущественно по границам зерен.

Влияние размера зерна в жаропрочных литейных сплавах на процесс ползучести и ее последней стадии (разрушения) проявляется следующим образом: периферийные зоны зерен твердого раствора, как правило, имеют сильно искаженные участки кристаллической решетки, дефекты, вакансии, поэтому развитие диффузионных процессов происходит больше по границам, чем внутри зерен твердого раствора. Формирование вторых фаз по границам в многофазных литейных магниевых сплавах блокирует их передвижение, что обуславливает высокую жаропрочность в сплавах с более мелкозернистой структурой [32, 33].

Комплексное легирование редкоземельными металлами цериевой и иттриевой подгрупп способствует формированию фаз повышенной термостабильностью, жесткостью, прочностью и ориентировкой, из-за которых снижается возможность свободного перемещения дислокаций в соседнее зерно, происходит их скапливание на границах и скольжение в определенных плоскостях. Такие скопления обуславливают возникновение напряжений, упруго распространяющихся через границу и приводящих в действие источник Франка-Рида в соседнем зерне [29]. На основании полученных ранее данных установлено, что для обеспечения высокой жаропрочности и пожаробезопасности сплава расстояние между твердыми частицами вторых фаз должно быть значительно меньше 0,01 мм [34, 35].

1.1.13 Распад пересыщенного твердого раствора

В магниевых сплавах, содержащих редкоземельные элементы, основную роль в формировании структуры играет проведение термической обработки, в процессе которой вначале происходит формирование пересыщенного твердого раствора на основе магния, а затем в процессе его распада в структуре формируются упрочняющие частицы, определяющие свойства материала. Способность образовывать пересыщенный твердый раствор связана с растворимостью РЗЭ в твердом магнии, которая уменьшается с понижением температуры. В распаде пересыщенного твердого раствора сплавов магния с различными РЗЭ имеются общие черты и различия. На изменение свойств сплавов различных систем при распаде оказывает влияние различная растворимость в твердом магнии, которая изменяется в широких пределах [29].

Распад пересыщенного твердого раствора в сплавах магния с РЗЭ происходит при повышенных температурах (искусственном старении).

Показателем распада твердого раствора является твердость сплава.

Проведенные в ИМЕТ РАН исследования показали, что наибольшее упрочнение достигается при старении магния, легированного элементами иттриевой подгруппы: гадолинием, тербием, диспрозием и иттрием по сравнению со сплавами, легированными РЗЭ цериевой подгруппы [26].

Например, распад пересыщенного твердого раствора сплава Mg-Y-Gd-Zr можно ускорить при дополнительном легировании одним из металлов цериевой подгруппы, например, самарием. Также исследовано влияние времени и старения.

Исследование распада пересыщенного твердого раствора проводилось на сплавах, состав которых был близок к максимальной растворимости РЗЭ в магнии в термообработанном состоянии (закалка+старение). При легировании магния неодимом, празеодимом, самарием (цериевая подгруппа) оптимальная температура старения составляла 200 °С. При легировании иттрием, гадолинием, диспрозием (иттриевая подгруппа) оптимальная температура старения составляла 225-250 °С [26, 36].

Таким образом, скорость распада твердого раствора в сплавах магния с различными РЗЭ различна.

В общем виде имеет место уменьшение скорости распада с увеличением атомного номера элемента.

Двойные сплавы магния с элементами иттриевой подгруппы (с гадолинием, тербием, диспрозием) имеют большой эффект упрочнения при распаде твердого раствора. При увеличении атомного номера: празеодим – неодим – самарий и увеличении растворимости в твердом магнии значения твердости возрастают, т.к. возрастает количество упрочняющих частиц, выделяющихся при распаде.

При промышленном использовании сплавов, в которых используется упрочнение за счет распада пересыщенного твердого раствора, большое значение имеет устойчивость твердого раствора при охлаждении с температур закалки. Малая устойчивость твердого раствора требует высоких скоростей охлаждения, часто трудноосуществимых для массивных деталей и способных вызвать их растрескивание. Высокая устойчивость твердого раствора позволяет проводить охлаждение с температур закалки с меньшими скоростями, не требующими специальных охлаждающих сред и поэтому легко осуществимыми в производственных условиях. Кроме того, при меньших скоростях охлаждения возникают меньшие напряжения в деталях.

1.2 Классификация литейных магниевых сплавов

В настоящее время литейные магниевые сплавы подразделяются на следующие группы: высокопрочные, коррозионностойкие и жаропрочные. Это обусловлено особенностью их эксплуатации в изделиях.

1.2.1 Высокопрочные литейные магниевые сплавы

Высокопрочные магниевые сплавы применяются в изделиях авиакосмической, машиностроительной и других отраслей промышленности при изготовлении таких деталей как кронштейны, качалки, приборные рамы и т.д., работающих в условиях нагружения.

К высокопрочным литейным магниевым относятся серийные и новые сплавы следующих марок: МЛ4 (МЛ4пч), МЛ5 (МЛ5пч), МЛ8, МЛ12, МЛ15, обладающие высокими механическими свойствами при комнатной температуре и работающие при температурах длительно до 150°C и кратковременно до 200 °C. Сплавы МЛ12 и МЛ15 работают длительно до 200°C и кратковременно до 250°C и 300°C, соответственно. В таблице 3 приведен химический состав серийных высокопрочных литейных магниевых сплавов по ГОСТ 2856 [37].

Таблица 3. Химический состав серийных и новых высокопрочных литейных магниевых сплавов

Марка сплава	Химический состав, %								
	основные компоненты								
	магний	алюминий	марганец	цинк	цирконий	кадмий	индий	сумма РЗМ	лантан
МЛ4	Основа	5,0 - 7,0	0,15 - 0,5	2,0 - 3,5	-	-	-	-	-
МЛ5		7,5 - 9,0	0,15 - 0,5	0,2 - 0,8	-	-	-	-	-
МЛ8		-	-	5,5 - 6,6	0,7 - 1,1	0,2-0,8	-	-	-
МЛ12		-	-	4,0 - 5,0	0,6 - 1,1	-	-	-	-
МЛ15		-	-	4,0 - 5,0	0,7 - 1,1	-	-	-	0,6 - 1,2

Марка сплава	Химический состав, %									
	примеси, не более									
	алюминий	кремний	железо	никель	медь	цинк	бериллий	цирконий	прочие примеси	сумма определяемых примесей
МЛ4	-	0,25	0,06	0,01	0,1	-	0,002	0,002	0,1	0,5
МЛ5	-	0,25	0,06	0,01	0,1	-	0,002	0,002	0,1	0,5
МЛ8	0,02	0,03	0,01	0,005	0,03	-	0,001	-	0,12	0,2
МЛ12	0,02	0,03	0,01	0,005	0,03	-	0,001	-	0,12	0,2
МЛ15	0,02	0,03	0,01	0,005	0,03	-	-	-	0,12	0,2

Сплавы данной группы могут относиться к системам Mg-Al-Zn и Mg-Zn-Zr. К системе Mg-Al-Zn относятся сплавы марок МЛ4 (МЛ4пч) и МЛ5 (МЛ5пч). Основными режимами термической обработкой являются Т4 (закалка) и Т6 (закалка+старение), обеспечивающие указанный уровень характеристик.

К системе Mg-Zn-Zr относятся сплавы марок МЛ8, МЛ12, МЛ15, обладающие по сравнению со сплавами системы Mg-Al-Zn, повышенными прочностными свойствами, герметичностью и отличающиеся пониженной склонностью к образованию микрорыхлоты.

Введение в сплавы системы Mg-Zn-Zr РЗЭ позволяет повысить жаропрочность и плотность, но это приводит к снижению прочности и пластичности при комнатной температуре.

Механические свойства по ГОСТ 2856 [37] высокопрочных литейных магниевых сплавов приведены в таблице 4.

Таблица 4. Механические свойства высокопрочных литейных магниевых сплавов

Марка сплава	Способ литья	Вид термической обработки	Временное сопротивление σ_b , МПа	Предел текучести $\sigma_{0.2}$, МПа	Относительное удлинение при $l = 5d$, %
			не менее		
МЛ5	З, О, К	-	160	90	2
	З, О, К	Т2	160	85	2
	З, О, К	Т4	235	90	5
	З, О, К	Т6	235	110	2
	Д	-	175	110	1
МЛ8	З, О, К, В, Г	Т6	265	170	4
	З, О, К, В, Г	Т61	275	175	4
МЛ12	З, О, К, В, Г	-	200	90	6
	З, О, К, В, Г	Т1	230	130	5
МЛ15	З, О, К, В, Г	Т1	210	130	3
МЛ19	З, К	Т6	220	120	3

1.2.2 Коррозионностойкие литейные магниевые сплавы

Коррозионностойкие магниевые сплавы применяются для деталей летательных аппаратов, приборов, агрегатов (корпусные отливки насосов, помп, картеры, маслоотстойники, крышки блоков, кронштейны, фермы, рамы) изделий авиакосмической промышленности и машиностроения, эксплуатирующихся во всеклиматических условиях длительно до 150 °С, кратковременно – до 175 °С.

К сплавам данной группы принято относить серийные сплавы марок МЛ4пч, МЛ5пч, химический состав которых приведен в таблице 5 по ГОСТ 2856 [37].

Таблица 5. Химический состав серийных коррозионностойких литейных магниевых сплавов

Марка сплава	Химический состав, %												
	основные компоненты												
	магний	алюминий	марганец	цинк	кремний	железо	никель	медь	цинк	бериллий	цирконий	прочие примеси	сумма определяемых примесей
МЛ4пч	Основ а	5,0 - 7,0	0,15 - 0,5	2,0 - 3,5	0,08	0,007	0,002	0,04	-	0,002	0,002	-	0,13
МЛ5пч		7,5 - 9,0	0,15 - 0,5	0,2 - 0,8	0,08	0,007	0,001	0,04	-	0,002	0,002	-	0,13

Стоит отметить, что данные сплавы отличаются пониженным содержанием вредных примесей (железа, кремния, никеля, меди). Сплавы МЛ4п.ч., МЛ5п.ч. по механическим свойствам аналогичны сплавам МЛ4 и МЛ5, но благодаря повышенной чистоте отличаются более высокой коррозионной стойкостью в морской среде и рекомендуются для деталей, работающих в неблагоприятных атмосферных условиях.

В таблице 6 указаны основные способы литья, термической обработки и механические характеристики сплавов данной группы.

Таблица 6. Механические свойства коррозионностойких литейных магниевых сплавов

Марка сплава	Способ литья	Вид термической обработки	Временное сопротивление σ_b , МПа	Предел текучести $\sigma_{0.2}$, МПа	Относительное удлинение при $l = 5d$, %
			не менее		
МЛ4пч	З, О, К	-	160	80	3
	З, О, К	T4	220	80	5
	З, О, К	T6	225	100	2
МЛ5пч	З, О, В, Г, К	-	160	90	2
	З, О, В, Г, К	T2	160	85	2
	З, О, В, Г, К	T4	235	90	5
	З, О, В, Г, К	T6	235	110	2
	Д	-	175	110	1

1.2.3 Жаропрочные литейные магниевые сплавы

Жаропрочные магниевые сплавы применяются для деталей двигателей, приборов, маслоагрегатов, редукторов и других конструкций изделий авиакосмической промышленности и машиностроения, эксплуатирующихся при повышенных температурах: длительно до 300 °С, кратковременно – до 400 °С.

К жаропрочным магниевым сплавам относятся серийные сплавы марок МЛ9, МЛ10, МЛ19 [38].

Данные сплавы характеризуются наличием в своем составе редкоземельных элементов РЗЭ, которые оказывают благоприятное влияние на уровень прочностных характеристик при повышенных температурах.

Химический состав и уровень прочностных характеристик по ГОСТ 2856 [37] приведены в таблицах 7, 8.

Таблица 7. Химический состав серийных жаропрочных литейных магниевых сплавов.

Марка сплава	Химический состав, %													
	основные компоненты						примеси, не более							
	магний	цинк	цирконий	индий	неодим	иттрий	алюминий	кремний	железо	никель	медь	цинк	бериллий	прочие примеси
МЛ9	Основа	-	0,4 - 1,0	0,2 - 0,8	1,9 - 2,6	-	0,02	0,03	0,01	0,005	0,03	0,15	0,001	0,10
МЛ10		0,1 - 0,7	0,4 - 1,0	-	2,2 - 2,8	-	0,02	0,03	0,01	0,005	0,03	-	0,001	0,12
МЛ19		0,1 - 0,6	0,4 - 1,0	-	1,6 - 2,3	1,4 - 2,2	0,03	0,03	0,01	0,005	0,03	-	0,001	0,14

Таблица 8. Механические свойства жаропрочных литейных магниевых сплавов

Марка сплава	Способ литья	Вид термической обработки	Временное сопротивление σ_B , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Относительное удлинение при $l = 5d$, %
			не менее		
МЛ9	З, О, К, В, Г	T6	230	110	4
МЛ10	З, О, В, Г, К	T6	230	140	3
	З, О, В, Г, К	T61	240	140	3
МЛ19	З, К	T6	220	120	3

1.3 Влияние легирования различными элементами на свойства магния и его сплавов

Теория легирования магниевых сплавов базируется на изучении фазовых равновесий в двойных, тройных и многокомпонентных системах на основе магния и установлении закономерностей между составом, структурой и

механическими свойствами. При разработке сплавов нового поколения, содержащих РЗЭ, необходимо учитывать влияние других легирующих элементов.

Как показали проведенные исследования, при легировании каким-либо элементом сплавов магния с различными РЗЭ изменение свойств в общем носит одинаковый характер. Это следует рассматривать как результат того, что в физико-химическом взаимодействии различных РЗЭ с магнием и другими металлами, которые могут быть дополнительными легирующими добавками, имеется много общего.

Влияние марганца

Марганец широко используется в качестве легирующей добавки в магниевых сплавах. Введение марганца обычно позволяет улучшить коррозионную стойкость сплавов. Добавка марганца к магниевым сплавам с РЗЭ позволяет несколько повысить их прочностные свойства. Упрочняющее действие марганца проявляется более четко при повышенных температурах. Увеличение содержания марганца в общем приводит к повышению прочностных характеристик при разных температурах испытаний.

Марганец используется в качестве легирующего элемента в сплавах системы Mg-Al с целью уменьшения железа и увеличения текучести и коррозионной стойкости [29].

Влияние циркония

Цирконий является основным легирующим компонентом серийных жаропрочных магниевых сплавов. Его введение модифицирующий эффект, значительно измельчая зерно, который связан с характером взаимодействия магния и циркония. Модифицирующее действие циркония на литую структуру имеет место и в случае сплавов магния с РЗЭ [29].

Максимальной растворимостью является концентрация циркония в количестве 3,6 %, однако обычно при легировании используют 0,4-0,6 % Zr, хотя модифицирующий эффект наблюдается уже при 0,2 % Zr.

Добавки циркония вплоть до 0,5-0,6 % повышают прочностные характеристики сплавов при нормальной (20 °С) и повышенной (200 °С) температурах. Однако, при более высокой температуре - 300 °С введение циркония приводит к некоторому снижению пределов прочности и текучести. Пластичность сплавов при комнатной температуре с увеличением содержания циркония увеличивается. В случае сплавов с 3-4 % Nd, подвергнутых закалке и старению, относительное удлинение при комнатной температуре при введении циркония увеличивалось. Технологические свойства – улучшались.

В магниевой металлургии цирконий не рекомендуется использовать в сплавах, содержащих в своем составе алюминий и марганец, ввиду снижения его модифицирующего эффекта и образования термодинамически устойчивых соединений.

Влияние цинка

Цинк относится к широко используемым легирующим добавкам в магниевые сплавы. При введении цинка происходит повышение прочности за счет упрочнения твердого раствора. Сплавы системы Mg-Zn упрочняются при термической обработке. К недостаткам можно отнести склонность к хрупкости и горячеломкости. Для еще большего измельчения зерна дополнительно применяют цирконий.

Растворимость цинка в твердом магнии составляет при 340 °С 8,4 %, 300 °С 6 %, 250 °С 3,3 %, 200 °С 2,0 %, 150 °С 1,7 % [39].

Влияние индия

Легиrowание индием в количестве 0,5-1,0 % сплава Mg_{2,5}-Nd-Zr приводит к повышению длительной прочности при 200 и 250 °С [39], это объясняется уменьшением скорости распада твердого раствора на основе магния и замедлением коагуляции продуктов распада. Серийный сплав МЛ9 системы Mg-Nd-Zr содержит до 1,0 % индия. Максимальной растворимости соответствует 53,2 % индия.

Влияние алюминия

Алюминий относится к наиболее распространенному легирующему элементу, составляя основу магниевых сплавов. Максимальная растворимость алюминия в магнии составляет 12,7 % (масс.).

Легирование алюминием позволяет повысить прочность и измельчить структуру магния в литом состоянии, в особенности при перегреве расплава. Такие сплавы дополнительно упрочняются при закалке и старении. Кроме того, алюминий положительно влияет на коррозионную стойкость, система Mg-Al является наиболее коррозионностойкой среди применяющихся в промышленности. Стоит отметить, что данный эффект следует получать комплексным легированием [40].

Влияние кальция

Добавки кальция позволяют уменьшить стоимость магниевых сплавов, при легировании которых используют дорогостоящие элементы – церий, неодим, иттрий, торий, серебро, цирконий, с обеспечением достаточно высоких прочностных характеристик. Кальций является одним из элементов, способных повысить также сопротивляемость магниевому сплаву к окислению и температуру воспламенения. При его введении в сплав образуется соединение Al_2Ca , которое по своей природе отличается от соединения $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ повышенной жаропрочностью [36]. Максимальная растворимость составляет 1,0 % (масс.) [39]. При его использовании в качестве легирующего элемента необходимо также учитывать увеличение склонности магниевых сплавов к горячеломкости и ухудшение свариваемости [41].

Влияние кадмия

Кадмий является единственным элементом периодической системы, обладающим неограниченной растворимостью в магнии. Он обеспечивает повышение прочностных свойств, однако ввиду того, что кадмий ядовит, его

редко используют в качестве основного легирующего компонента. Возможно его применение в качестве микродобавки.

Влияние редкоземельных элементов

Легиrowание магния редкоземельными элементами позволяет существенно повысить жаропрочные характеристики и рабочую температуру эксплуатации конечного изделия, изготовленного из такого сплава. Серийные сплавы с РЗЭ работают при температурах до 400 °С. Однако легиrowание только РЗЭ приводит к ухудшению прочностных характеристик при нормальных температурах, что обуславливает необходимость дополнительного использования такими элементами, как цирконий, цинк, а также особыми режимами термической обработки.

Грамотное использование указанных факторов позволяет получать новое поколение сплавов, обладающих стабильно высокими свойствами при различных температурах и эксплуатирующихся при повышенных. Это особо актуально при решении проблем весовой эффективности и обеспечении современных требований, предъявляемых к изделиям.

1.4 Технический уровень и тенденции развития в области создания литейных жаропрочных магниевых сплавов

С целью выявления тенденций развития и исследования технического уровня жаропрочных литейных магниевых сплавов с повышенными прочностными, жаропрочными свойствами и температурой воспламенения был проведен поиск, отбор, анализ научно-технической литературы и патентно-технической документации позволило провести исследование технического уровня литейных магниевых.

За рубежом магниевые сплавы нашли широкое применение, целесообразность которого обусловлена экономической и технологической эффективностью. Однако допуск до эксплуатации осуществляется при условии проведения огневых испытаний с положительными результатами 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) [42].

К изделиям из магниевых сплавов предъявляются очень высокие требования ввиду его специфики магния, подверженного окислению на воздухе при воздействии высоких температур.

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

Ведущие страны мира, к которым относятся США, страны ЕС, Азии, активно занимаются разработкой жаропрочных магниевых сплавов, используя для достижения повышенных характеристик редкоземельные элементы: церий, лантан, неодим, иттрий, самарий, гадолиний, гольмий, диспрозий, эрбий в количестве от 0,2 до 15-20 % в различных соотношениях. Редкоземельными металлами легируют в основном системы Mg-Al-Zn-Mn и Mg-PЗЭ-Zr.

В Великобритании разработан ряд магниевых сплавов: WE43, WE54 и их усовершенствованные модификации, в которые входят следующие компоненты: иттрий (от 2 до 6 %); неодим (от 0,05 до 4,0 %); гадолиний, диспрозий, эрбий (до 1 % каждый); цирконий (от 0,05 до 1 %); цинк и марганец (0,1 %); алюминий и литий (не более 0,3 %); микродобавки иттербия (0–0,02 %) и самария (0–0,04 %); остальное – магний и примеси. Общее содержание редкоземельных элементов в сплаве составляет от 0,3 до 12%. Ввиду содержания в составе РЗЭ сплав позиционируется как огнестойкий сплав [43].

В других английских сплавах в различных процентных соотношениях содержатся порядка 15 элементов из группы РЗЭ. Сплав с высоким содержанием эрбия до 7,35 % обладает временным сопротивлением, равным 348 МПа, пределом текучести, равным 276 МПа, и пределом длительной прочности, равным 100 МПа, однако имеет высокую плотность и стоимость.

В Израиле разработаны жаропрочные сплавы, легированные церием, неодимом, иттрием для работы при температуре 175-250 °С [44, 45]. В состав сплавов входят цинк, кальций, цирконий. Оптимальным содержанием цинка признано 0,6 % масс., циркония – 0,6-0,8 % масс. Предел прочности составляет 270-275 МПа, предел текучести 200 МПа. При комплексном легировании неодимом и иттрием температура воспламенения сплава повышается до 700 °С, температура эксплуатации составляет 175-250 °С, предел прочности 285 МПа.

Активно разрабатывают сплавы в Китае, Ю. Корее, Японии. Следует отметить повышенный интерес китайских разработчиков, которыми представлено несколько пожаробезопасных магниевых сплавов.

Внимание следует уделить сплаву, в состав которого входят гадолиний (8,0–10,0 %); иттрий (2,0–4,0 %) и цирконий (0,4–0,6 %), из-за его повышенной температуры воспламенения, равной ~700 °С. Одним из его недостатков является необходимость проведения длительной высокотемпературной обработки за счет высокого содержания РЗЭ [46-49].

Отмечен магниевый сплав, имеющий предел кратковременной прочности до 180 МПа при температуре 300 °С. Повышенные механические свойства сплава обеспечиваются благодаря легированию дорогостоящим редкоземельным элементом гольмием (8–12 %) и неодимом (3-6 %). Из-за высокой стоимости разработанный сплав имеет ограниченное применение [50].

Также разработаны магниевые сплавы с высокими механическими характеристиками при комнатной и повышенных температурах. Один из таких сплавов системы Mg–Re–Y содержит в своем составе рений (4,0–10,0 %); цинк (2,0–6,0 %); алюминий (0,5–1,2 %) и марганец (0,1–0,3 %), а также добавки титана и бора (0,01–0,08%) и имеет высокие механические характеристики: при комнатной температуре временное сопротивление составляет 298 МПа, относительное удлинение 16%; при температуре 200 °С предел прочности при растяжении составляет 216 МПа, относительное удлинение 22%.

Еще разработанный сплав содержит в своем составе эрбий (4,0–8,5 %); цинк (1,2–5,1 %); алюминий (0,5–1,2 %) и марганец (0,1–0,3 %). Эрбий вводится в расплав с помощью приготовленной лигатуры Mg–Er. Указанный сплав обладает следующими характеристиками: при комнатной температуре временное сопротивление составляет 299 МПа, относительное удлинение 19%; при температуре 200 °С предел прочности при растяжении составляет 210 МПа, относительное удлинение 24% [51].

Отмечен разработанный магниевый сплав системы Mg–РЗЭ с повышенной температурой воспламенения, содержащий алюминий, а также следующие элементы: самарий (0–2,5 %); гадолиний (5,0–6,5 %) и цинк (0,7–1,3 %). Сочетание указанных элементов обеспечивает получение следующего уровня свойства: временное сопротивление до 288 МПа при комнатной температуре и до 200 МПа при повышенной температуре (300 °С), температура воспламенения не ниже 700 °С. Другой представленный сплав содержит сурьму (0,5–0,9 %); самарий (6,5–6,7 %); гадолиний (1,5–1,7 %) и цинк (1,1–1,3 %) и имеет временное сопротивление до 292 МПа. Воспламенение сплава происходит при температурах не ниже 680 °С [52].

В Японии и Корее ведутся работы по усовершенствованию технологий изготовления изделий из магниевых сплавов. Разработаны недорогие сплавы, содержащие кальций и кремний для литья под давлением применительно к автомобильной и электронной промышленности. В данном случае РЗЭ вводятся в небольших количествах [53, 54].

В ИМЕТе РАН им. А.А. Байкова проведены многократные исследования двойных, тройных и более сложных сплавов систем Mg–РЗЭ. Разработаны диаграммы состояния Mg–РЗЭ, исследованы структурные изменения при различных режимах старения и их влияния на свойства деформируемых магниевых сплавов. Специалистами ИМЕТа Дрицом М.Е., Свидерской З.А., Тереховой В.Ф., Рохлиным Л.Л. и др. рассмотрены пути повышения прочностных свойств деформируемых магниевых сплавов [26, 27, 28, 32]. Также разработан

жаропрочный магниевый сплав, содержащий иттрий, самарий 1-5 %, гадолиний 5-7 %, цирконий 0,2-0,6 % [55].

Корпорацией ВСМПО-АВИСМА разработано несколько магниевых сплавов. Один из них обладает повышенной сопротивляемостью ползучести благодаря его оптимально подобранному составу. Так, пониженное содержание алюминия 2,6–3,4% повышает жаропрочность сплава. [56]. Состав второго сплава отличается наличием кальция, введение которого в количестве 0,05–0,1% положительно влияет на его механические свойства, так как кальций в магниевых сплавах способствует дополнительному измельчению структуры, оказывая модифицирующий эффект [57].

Национальным исследовательским технологическим университетом «МИСиС» разработан магниевый сплав, содержащий иттрий (3–4 %); неодим (3–4,5 %); цинк (0,15–0,8 %) и цирконий (0,4–1,0 %). Сплав предназначен для использования в авиационной промышленности для изготовления деталей, эксплуатирующихся при повышенных температурах [58].

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ проведены исследования взаимодействия магния и сплавов системы Mg-Zr-PЗЭ с неодимом, празеодимом, церием, иттрием, лантаном. Специалистами Тиховой Н.М., Блохиной В.А., Антиповой А.П. разработаны литейные жаропрочные сплавы МЛ9, МЛ10, МЛ19 применяющиеся серийно для изделий двигателей и агрегатов самолетов и вертолетов. Эти сплавы работают длительно на воздухе, в топливах и маслах при температуре от -70 °С до 250 °С и кратковременно от 300 до 350 °С. Наиболее широко применяется технологичный сплав МЛ10, содержащий неодим. Его характеристики $\sigma_{\text{в}}^{20}$ 235-240 МПа, $\sigma_{100}^{250} = 70$ МПа. Сплав МЛ19 содержит в своем составе неодим и иттрий, его длительная прочность $\sigma_{100}^{250} = 100$ МПа, но при 20 °С - $\sigma_{\text{в}}^{20} = 220$ МПа. Сплав МЛ9 содержит неодим и индий, что обеспечивает возможность изготовления из него крупногабаритных отливок массой 150-300 кг. Исследования структурного состояния деформируемого магниевого сплава ВМД16, содержащего РЗЭ, выполнены Е.Ф. Волковой, М.В. Акининой, И.В. Мостяевым [59-61].

На основании проведенного анализа установлены показатели технического уровня современных разработок, а также установить направление дальнейшего развития, принятого учеными отрасли. Новые российские разработки направлены на повышение пожаробезопасности, кратковременной прочности при 20 °С и длительной прочности при 300 °С одновременно.

1.5 Результаты анализа литературных данных и постановка цели и задач исследования

Вопросы разработки новых составов, обеспечивающих достижение тех или иных требуемых характеристик, в особенности показателей жаропрочности, напрямую связаны с решением вопросов образования твердых растворов и соединений металлов. Для решения данных вопросов следует обращаться к анализу металлохимических реакций, результатом которых могут быть образованы новые соединения различного сложного химического состава, а именно: твердые растворы и соединения металлов (интерметаллические соединения).

Таким образом, в вопросах разработки новых составов, обеспечивающих те или иные требуемые характеристики, необходимо учитывать взаимное расположение элементов в периодической системе, а также такие металлохимические свойства, как атомный радиус, электроотрицательность и валентность.

На основе литературного обзора поставлены задачи исследования:

1. Исследование влияния металлохимических свойств (размерный фактор, электроотрицательность) редкоземельных элементов на растворимость в магнии.
2. Исследование закономерностей формирования структуры, прочностных (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение, кратковременная прочность при 250 и 300 °С) и жаропрочных (предел длительной прочности при 200, 250 и 300 °С) свойств при легировании

редкоземельными элементами (иттрием, неодимом и гадолинием) магниевых сплавов с повышенной температурой воспламенения.

3. Исследование влияния температурно-временных параметров термической обработки на характер формирования структуры и прочностные (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение, кратковременная прочность при 250 и 300 °С) характеристики магниевых сплавов с повышенной температурой воспламенения.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Исследуемые материалы

В качестве объектов исследований выступали многокомпонентные композиции сплавов на основе магния, легированные цинком, цирконием, редкоземельными элементами (иттрий, неодим и гадолиний).

Лабораторные плавки проводили в печи с газовым обогревом массой 5 кг каждая. При плавках был использован универсальный чешуированный флюс ВФЛ1, который является современной заменой серийного флюса ВИ-2.

Все шихтовые материалы, использованные для приготовления экспериментальных композиций, являлись серийно применяющимися и соответствовали действующей НД (ГОСТ, ТУ).

Для проведения работы и приготовления экспериментальных композиций применяли следующие шихтовые материалы: магний МГ95 по ГОСТ 804-93 [62]; цинк ЦО по ГОСТ 3640-94 [63]; кадмий КД0 по ГОСТ 1467-67 [64], гадолиний [65], церий [66], иттербий [67], диспрозий [68], эрбий [69]. Для введения циркония использовалась лигатура магний-цирконий марки Л2, ТУ 1714-002-00545484-99 [70]; иттрия – лигатура магний-иттрий [71]; неодима – лигатура магний-неодим [72].

2.2 Методы испытаний

2.2.1 Методика моделирования фазовых превращений

Моделирование проводилось с помощью специализированного программного обеспечения ThermoCalc. В основе данного ПО лежит алгоритм CALPHAD, дающий сопоставимые результаты не только для магниевых сплавов, легированных редкоземельными элементами, но и для магниевых сплавов других систем легирования.

2.2.2 Методика проведения дифференциальной сканирующей калориметрии

Сущность метода заключается в проведении следующих друг за другом трех измерений в заданном диапазоне температур в одинаковых условиях: измерение базовой линии кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с пустым тиглем, измерение калибровочной кривой ДСК с эталонным образцом и измерение кривой ДСК образца исследуемого материала. При проведении исследований постоянными являлись следующие условия: скорость нагревания, масса тигля и крышки, положение тигля на сенсоре, начальная температура нагрева и среда измерения. Образцы имели размеры Ø 5мм высотой 1 мм [73].

2.2.3 Методика проведения исследования структуры на растровом электронном микроскопе

Исследования проводились на растровом сканирующем микроскопе FEI Verios 460 XHR в режиме обратно отражённых электронов, оснащённом энергодисперсионным спектрометром X-max^{NT} 80 фирмы Oxford для электронно-зондового микроанализа. Определение локального элементного состава образцов проводилось в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309-2015 [74] с локальностью анализа 1 мкм² и глубиной анализа 1 мкм. Для анализа и обработки данных применялось программное обеспечение Aztec 2.3.

2.2.4 Методика проведения исследования структуры на просвечивающем электронном микроскопе

Подготовка исследования проводилась в несколько этапов: осуществление резки образца, механическое утонение до толщины 100 мкм, электролитическое утонение в электролите состава $\text{CH}_3\text{OH}:\text{HNO}_3 = 17:3$ об. частей и окончательное утонение, и очистка от поверхностных загрязнений методом ионной полировки в среде аргона при напряжении 1,5 кВ в течение 30 минут.

Для проведения исследований применялся просвечивающий электронный микроскоп Tescan G2 F20 S-TWIN TMP фирмы FEI с термополевым катодом типа Шоттки при ускоряющем напряжении 200 кВ. Локальный химический анализ структурных составляющих проводился рентгеноспектральным методом с использованием энергодисперсионного спектрометра X-max^{NT} 80 фирмы Oxford. Часть дифракционных исследований выполнена на просвечивающем электронном микроскопе JEM 200CX фирмы Jeol. Испытания проводились в соответствии с ММ 1.2.122-2009 [75]

2.2.5 Методика проведения рентгеноструктурного анализа

Исследование рентгеноструктурного анализа проводилось на дифрактометрах PANalytical Empyrean №DY 1512 и SHIMADZU XRD-6000 в диапазоне углов $2\Theta=15-75^\circ$. Регистрация дифрактограмм проведена в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении в геометрии Брегга-Брентано. Расшифровка дифрактограмм проведена с помощью специализированной программы HighScore+ и базы данных PDF-2 2014 [76]

2.2.6 Методика проведения испытаний физико-механических характеристик при комнатной и повышенных температурах

Механические свойства сплавов при комнатной температуре определялись на отдельно отлитых образцах и образцах, вырезанных из отливок, полученных литьем в холодно-твердеющие формы, в соответствии с ГОСТ 1497-84 [77].

Для определения механических свойств при растяжении сплавов при пониженной температуре (-70°C) использовались отдельно отлитые образцы в соответствии с ГОСТ 11150-84 [78].

Для определения механических свойств при растяжении при повышенных температурах в интервале от 150°C до 300°C использовались образцы, вырезанные из заготовок, в соответствии с ГОСТ 9651-84 [79].

Малоцикловую усталость определяли на образцах, вырезанных из отливок, по ГОСТ 25.502-79 [80] (параметры нагружения: $\sigma_{\max} = 98$ МПа; $R_{\sigma} = -1$, $f=10$ Гц, на образцах с надрезом $\alpha_{\sigma} = 2,7$).

Предел длительной прочности образцов сплавов определяли по ГОСТ 10145-81 [81].

Твердость определяли по ГОСТ 9013-59 методом вдавливания индентора (стального шарика Ø 1/16") в течение 4 с.

2.2.7 Методика проведения коррозионных испытаний

Испытания заключаются в ускорении коррозионного процесса повышением температуры, относительной влажности и введением в атмосферу раствора хлористого натрия. Испытания проводили при постоянном распылении 3 %-ного раствора хлористого натрия при температуре 35 °С и относительной влажности 95–98 %. Методика испытаний соответствует ГОСТ 9.913-90 [82]. Образцы погружались в рабочие ёмкости, объём раствора составлял 50 см³ на 1 см² поверхности образца. В процессе испытаний раствор не меняли и не обновляли. Длительность испытаний составляла 48 часов.

2.2.8 Методика проведения огневых испытаний

Испытания проводились в соответствии с ММ 1.2.216-2021 «Определение температуры воспламенения образцов магниевых сплавов» [83], разработанных в рамках данной работы и описанных в разделе 3.6.

Сущность метода заключается в воздействии источника пламени в горизонтальном положении на горизонтально расположенный образец в течение времени экспозиции. Источником воспламенения была использована горелка типа Бунзена диаметром 10 мм. Температура пламени составила 1100 °С. На расстоянии 5 мм от нижней кромки образца в отверстии была установлена термопара для определения температуры в момент воспламенения образца.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРИ КОМПЛЕКСНОМ ЛЕГИРОВАНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg–РЗЭ–Zr С ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

3.1 Исследование и выбор системы легирования литейного магниевого сплава системы Mg–РЗЭ–Zr с повышенной температурой воспламенения

Достижение высоких прочностных, жаропрочных, коррозионных и огневых характеристик обеспечивается комплексом различных факторов, основа которых – взаимодействие компонентов между собой. Различие в свойствах элементов обусловлено электронным строением атомов, числом валентных электронов во внешней электронной оболочке и прочностью связи этих электронов с атомным ядром.

Для химии металлов важными факторами, определяющими их взаимодействие с другими элементами, являются электронное строение атомов, соотношение атомных радиусов взаимодействующих металлов, положение элементов в ряду электроотрицательности, валентности и потенциалы ионизации атомов. Эти основные свойства элементов находятся в связи с их положением в периодической системе.

Основные физико-химические характеристики редкоземельных элементов, используемые при построении диаграмм зависимостей, приведены в таблице 9.

Таблица 9. Основные физико-химические характеристики редкоземельных элементов

Редкоземельный элемент	Максимальная растворимость в магнии, % (по массе)	Электроотрицательность, E_p (по Горди)	Разность электроотрицательности (ΔE_p)	Атомный радиус, Å	Разница атомных радиусов с магнием, %
Скандий	25,9	1,27	0,11	1,64	2,5
Иттрий	12	1,21	0,05	1,81	13,125
Лантан	0,23	1,17	0,01	1,87	16,875
Церий	0,74	1,21	0,05	1,83	14,375
Празеодим	1,7	1,19	0,03	1,82	13,75
Неодим	3,6	1,19	0,03	1,82	13,75
Прометий	-	1,20	0,04	1,81	-
Самарий	5,8	1,18	0,02	1,8	12,5
Европий	0,03	0,97	0,19	2,02	26,25
Гадолиний	23,5	1,20	0,04	1,79	11,875
Тербий	24	1,21	0,05	1,77	10,625
Диспрозий	25,8	1,21	0,05	1,77	10,625
Гольмий	28	1,21	0,05	1,76	10
Эрбий	32,7	1,22	0,06	1,75	9,375
Тулий	31,8	1,22	0,06	1,74	8,75
Иттербий	3,3	0,99	0,17	1,93	20,625
Лютеций	41	1,22	0,06	1,74	8,75

Основываясь на том, что в отношении Горди, представленном в предыдущем разделе, размер области твердых растворов редкоземельных элементов в магнии можно выразить как функцию разницы радиусов и валентности растворенного элемента, график, выражающий зависимость максимальной растворимости редкоземельных элементов от разницы радиусов в процентах, выглядит следующим образом:

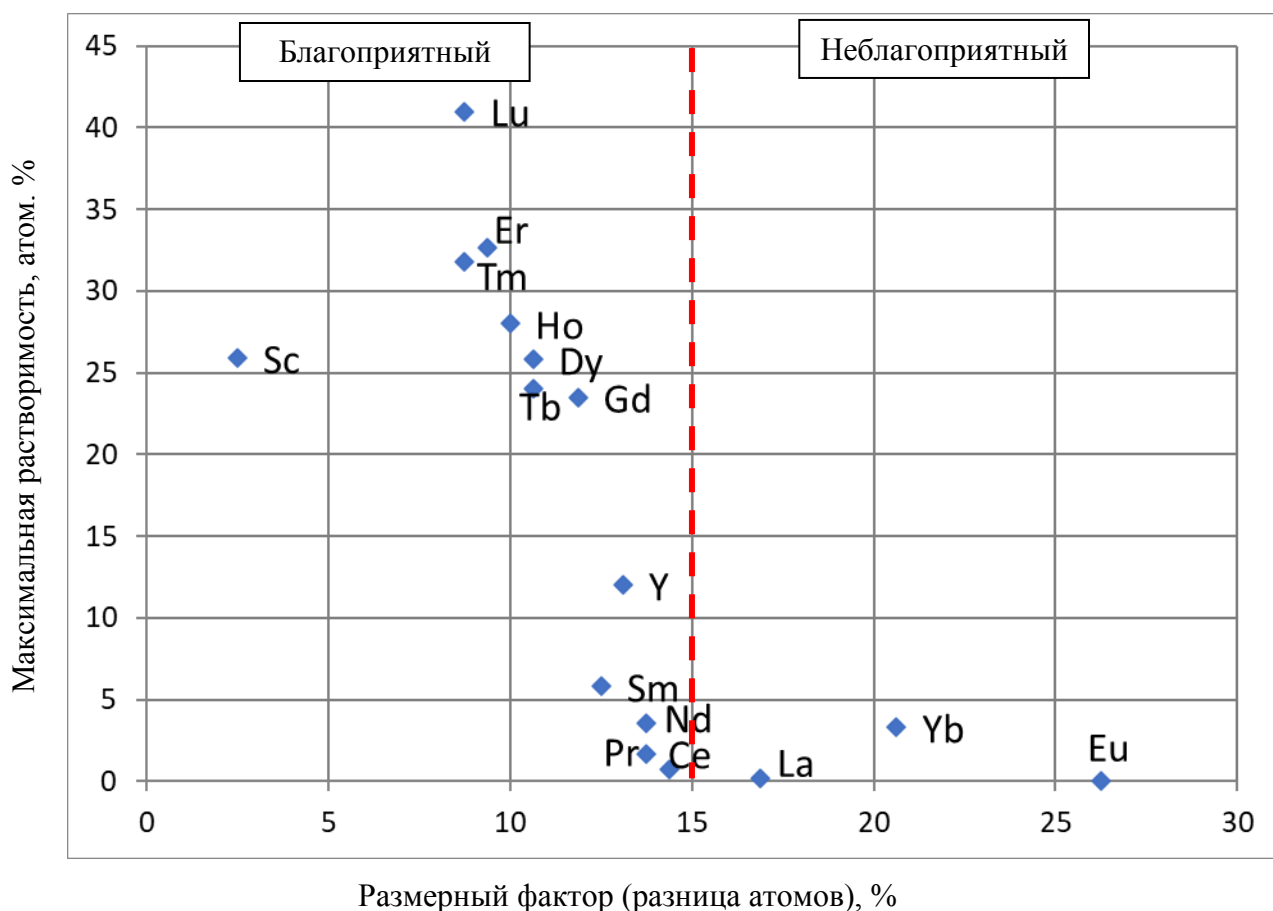


Рисунок 2. Диаграмма зависимости максимальной растворимости редкоземельных элементов в магнезии

Из диаграммы можно определить, что такие элементы, как лютеций, эрбий, тулий, гольмий, диспрозий, тербий, гадолиний, иттрий, обладая разницей радиусов меньше 15 %, имеют самую высокую растворимость, понижающуюся с увеличением размерного фактора. Стоит отметить, что иттербий, имея один из самых высоких атомных радиусов (1,93 Å) среди редкоземельных элементов, уступая лишь европию (2,02 Å), обладает растворимостью в магнезии 3,3 %, равную растворимости неодима (3,6 %) с атомным радиусом 1,82 Å, и превышающую растворимости лантана (0,23 %), церия (0,74 %), празеодима (1,7 %) с атомными радиусами 1,87 Å, 1,83 Å и 1,82 Å, соответственно.

Вероятно, это может быть обусловлено, в том числе, фактором относительной валентности, описанной В. Юм-Розери, согласно которому,

растворимость уменьшается в случае различия валентности (для иттербия валентность равна II, III; для неодима – IV, III, II; для европия – III, II).

Таким образом, для дальнейшего определения композиций, следует рассматривать и другие зависимости металлохимических свойств в комплексе друг с другом.

Построение диаграммы растворимости элементов в магнии в зависимости от атомного радиуса и электроотрицательности позволяет установить зависимость для редкоземельных элементов. При построении использовался тот же принцип, что был использован ранее для других элементов [8].

Границы эллипса описывают область твердых растворов растворимости, внутри которого расположены элементы, имеющие растворимость более 5 ат. % в магнии.

На рисунке 3 приведена область диаграммы, содержащая зону редкоземельных элементов.

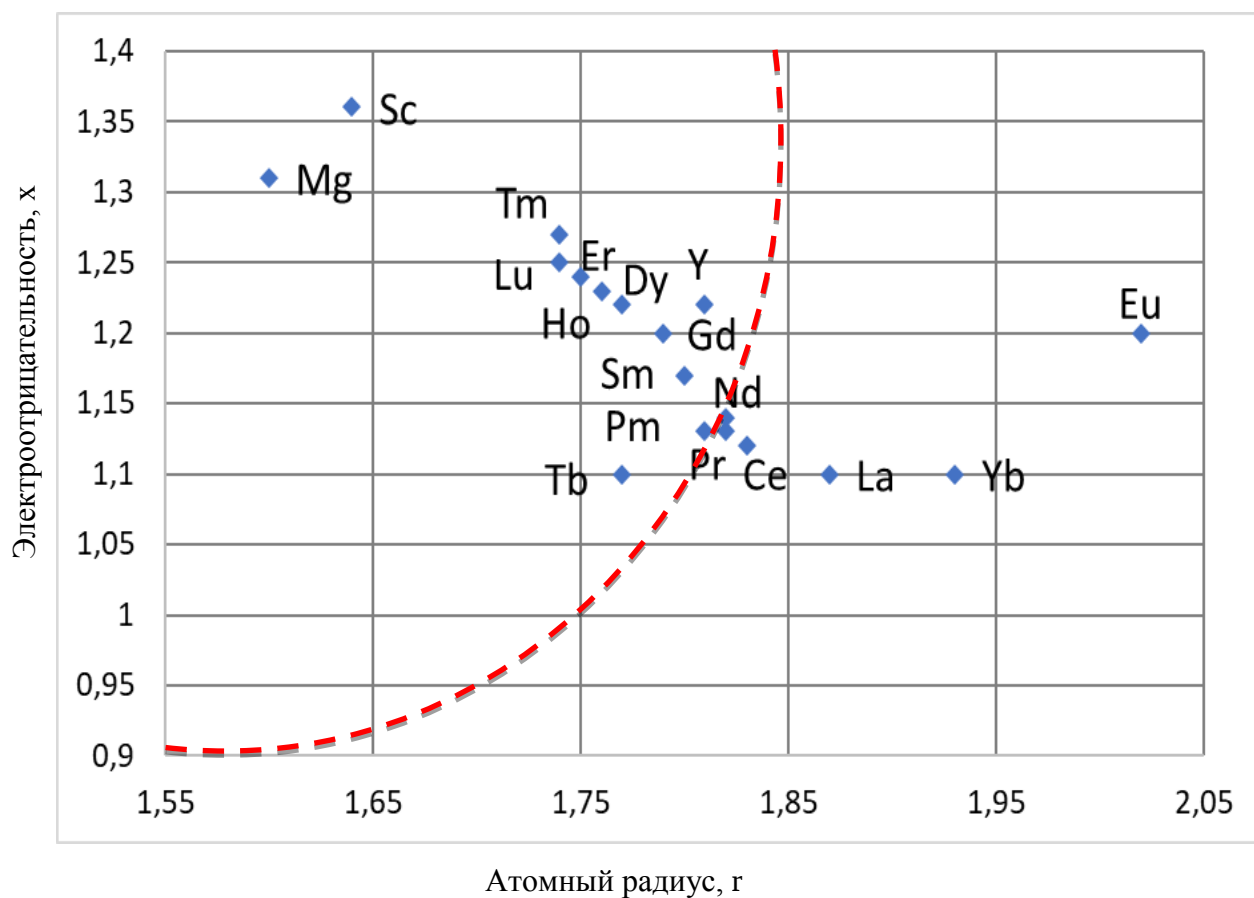


Рисунок 3. Диаграмма растворимости редкоземельных элементов в магнии

Из анализа построенной диаграммы можно сделать вывод, что высокой растворимостью в магнии обладают скандий, лантаны, тулий, гольмий, эрбий, диспрозий, иттрий, гадолиний, самарий, празеодим, тербий, прометий, а значит, эти элементы являются наилучшими в качестве предполагаемой основы новых жаропрочных магниевых сплавов.

Полученные данные хорошо соотносятся с двойными диаграммами состояния сплавов магния с редкоземельными элементами, что говорит о корректности предложенных выводов [11].

Используя металлохимические данные, можно предполагать степень сродства, характер взаимодействия элементов между собой, однако их взаимодействие происходит в жидком состоянии и необходимо проводить оценку взаимодействия и прогнозирование образования расслоения между компонентами именно в этом состоянии. Для этого используют неравенство Гильдебранда и Скотта [84], позволяющее провести расчеты смешиваемости магния с легирующими элементами, основываясь на термодинамических представлениях о роли теплоты смешения.

$$0,5 \times (V_1 + V_2) \times (\delta_1 - \delta_2)^2 < 2RT,$$

где V_1 и V_2 – атомные объёмы растворяющегося элемента и элемента растворителя; δ_1 и δ_2 – параметры растворимости, рассчитываемые по формуле:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_s}{V}},$$

где ΔH_s – теплота сублимации.

Однако при его использовании важно понимать ограниченность возможности его применения ввиду сложности оценки теплоты смешения. Кроме того, величина атомных объемов компонентов, входящих в неравенство, не имеет

такого существенного значения для образования жидких растворов, как в случае оценки растворимости в твердом состоянии.

На основании предположения Мотта [85] о влиянии числа связей между разноименными атомами (А-В) установлено, что с достижением определенного числа связей вероятность взаимного растворения в жидком состоянии увеличивается. Для этого в неравенство Гильдебранда была введена разность электроотрицательности, тем самым позволяя определить число связей, называемое числом Мотта и выражающееся следующим выражением:

$$K = \frac{0,5(V_1 + V_2)(\delta_1 + \delta_2)^2 - 2RT}{23060(\Delta E)^2},$$

где ΔE – разность электроотрицательностей по Горди, а знаменатель – приближение к энергии одной связи между компонентами А и В (калл/г моль).

Использование двойных диаграмм состояния позволило определить число связей между легирующими элементами и магнием в жидком состоянии, где, при показателе числа Мотта меньше «2» металлы полностью смешиваются в жидком состоянии (взаимно растворимы в жидком состоянии); при показателе числа Мотта больше «6» предполагается несмешиваемость компонентов; при попадании числа Мотта в интервал от «2» до «6» взаимодействие компонентов зависит от размерного фактора, а именно, отношения атома большего размера к меньшему.

Широкий интервал изменения характера химической связи – от металлической до ковалентной – определяет разнообразие химических, физических и механических свойств интерметаллидов. Это позволяет применять их для создания сплавов с высокой твердостью, износостойкостью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью.

Характерной особенностью строения металлов является наличие положительно заряженных ионов, расположенных в узлах кристаллической решетки. Взаимодействие ионов между собой создает значительные силы, обеспечивающие при кристаллизации возникновение преимущественно плотных

упаковок. При рассмотрении двухкомпонентных систем температуры плавления компонентов можно расценивать как характеристики прочности связи между одноименными атомами. Поэтому соотношение температур плавления компонентов – температурный фактор – должен оказывать определенное влияние на тип взаимодействия.

Интерметаллиды могут образовывать соединения различных типов, в том числе обычные валентные соединения (например, Mg_2Sn , Mg_2Pb и др.). Эти соединения образуются между электроположительными и электроотрицательными элементами, расположенными далеко друг от друга в Периодической системе.

В большинстве работ [11, 20, 25, 86] для оценки условий образования интерметаллидов используются два основных фактора: 1) электронное строение (электронная концентрация) и 2) атомные размеры (отношение атомных радиусов).

В процессе образования интерметаллидов основную роль должно играть соотношение сил межатомного взаимодействия. Так, если перевес получают силы связи между одноименными атомами, то между компонентами не будут образовываться соединения. Для оценки этих сил применяют температурный фактор n_T . Для расчета используется формула:

$$n_T = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Тенденцию к образованию прочных разноименных связей оценивают относительными ионизационными потенциалами, в величину которых входят характеристики электронного строения и атомных размеров компонентов, т.е. те факторы, которые определяют образование интерметаллидов различного типа [86].

Немаловажным при выборе легирующих элементов является анализ тройных диаграмм состояния магния с редкоземельными элементами на вопрос выделения интерметаллидных соединений.

Например, в тройной системе Mg-Y-Nd иттрий и неодим значительно уменьшают растворимость друг друга в магнии при понижении температур [87].

Таблица 10. Растворимость иттрия и неодима в магнии

Температура, °С	Раздельная растворимость, %		Совместная растворимость, %	
	Nd	Y	Nd	Y
500	2,10/0,347	9,80/3,20	1,50/0,266	6,70/2,17
400	1,30/0,219	6,50/2,08	0,70/0,111	5,30/1,69
300	0,65/0,143	4,20/1,32	0,40/0,068	3,60/1,13
В числителе приведена растворимость масс. %, в знаменателе – ат. %				

В тройной системе Mg-Y-Sc ввиду высокой растворимости иттрия и скандия в твердом магнии в тройной системе имеет место значительная по протяженности область магниевых твердых растворов, сужающаяся с понижением температуры. Введение скандия в магниевые иттриевые сплавы приводит к повышению температуры ликвидуса [88].

В системах Mg-Y-Si, Mg-Y-Al и Mg-Y-Mn кремний, марганец и алюминий снижают растворимость иттрия в твердом магнии, а в системе Mg-Y-Zn его растворимость снижается с увеличением содержания цинка. Используя систему Mg-Y-Zr нужно понимать, что оба элемента незначительно, но снижают растворимость друг друга в твердом растворе магния.

Тройная система Mg-La-Ce. Увеличение содержания лантана в сплавах магния с церием приводит к повышению температуры эвтектического превращения от 591 °С до 612 °С [89].

В тройной системе Mg-Nd-Zn с увеличением содержания цинка растворимость неодима в магнии в целом снижается. Для системы Mg-Nd-Zr добавка циркония незначительно снижает растворимость неодима в твердом магнии.

В системе Mg-Mn-Nd растворимость марганца и неодима в твердом магнии не зависит от присутствия каждого из этих элементов в сплаве. Максимальная растворимость марганца и неодима в магнии наблюдается при температурах,

близких к температуре невариантного превращения. С понижением температуры она резко падает. С приближением к температуре плавления магния область твердого раствора сокращается только со стороны неодима.

Для системы Mg-Mn-Ce следует учитывать, что растворимость церия в твердом магнии в присутствии марганца уменьшается, а растворимость марганца в присутствии церия почти не изменяется. Точкой предельного насыщения тройного твердого раствора приблизительно является точка, соответствующая 0,7 % Ce и 1,3 % Mn.

Введение празеодима в сплавы магния с неодимом в тройной системе Mn-Nd-Pr приводит к уменьшению растворимости неодима в твердом магнии [90].

Упрочнение жаропрочных сплавов заключается в упрочнении твердого раствора и создании по границам зерен каркаса из соединений магния с легирующими элементами. Этот каркас затрудняет движение дислокаций при повышении температур и, тем самым, повышает жаропрочность [40, 91].

Основываясь на теоретических предпосылках к выбору качественного и количественного соотношения редкоземельных элементов в предполагаемых композициях, необходимо учитывать металлохимические свойства элементов и их взаимодействие друг с другом.

Системой, обладающей наиболее жаропрочными свойствами, в магниевой металлургии является система Mg-РЗЭ-Zn-Zr. Проанализированные тройные диаграммы состояния [92-108] и построенные диаграммы зависимостей позволяют предположить качественное и количественное соотношение редкоземельных элементов, которые должны стать первым фактором, обеспечивающим получение повышенных характеристик.

Редкоземельные элементы в твердом магнии при различных температурах обладают следующей растворимостью:

- церий: 580 °C – 0,66 масс. %, 540 °C – 0,38 масс. %, 500 °C – 0,26 масс. %, 400 °C – 0,08 масс. %, 300 °C – 0,06 масс. %, 200 °C – 0,04 масс. %;

- неодим: 552 °C – 3,6 масс. %, 540 °C – 3,2 масс. %, 500 °C – 2,2 масс. %, 400 °C – 0,70 масс. %, 300 °C – 0,16 масс. %, 200 °C – 0,08 масс. %;

- гадолиний: 544 °C – 23,5 масс. %, 540 °C – 23,0 масс. %, 500 °C – 19,2 масс. %, 400 °C – 11,5 масс. %, 300 °C – 6,0 масс. %, 200 °C – 3,8 масс. %;

- диспрозий: 561 °C – 25,8 масс. %, 540 °C – 24,5 масс. %, 500 °C – 22,5 масс. %, 400 °C – 17,8 масс. %, 300 °C – 14 масс. %, 200 °C – 10,2 масс. %;

- эрбий: 584 °C – 32,7 масс. %, 540 °C – 30,5 масс. %, 500 °C – 28,3 масс. %, 400 °C – 23,0 масс. %, 300 °C – 18,5 масс. %;

- иттрий: 706 °C – 25,9 масс. %, 600 °C – 22,0 масс. %, 500 °C – 18,8 масс. %, 400 °C – 15,7 масс. %, 300 °C – 12,8 масс. %;

Элементы основы магниевых сплавов имеют растворимость:

- цинк: 340 °C – 8,4 масс. %, 300 °C – 6,0 масс. %, 250 °C – 3,3 масс. %, 200 °C – 2,0 масс. %, 150 °C – 1,7 масс. %.

- цирконий: 654 °C – 3,6 масс. %, 604 °C – 0,89 масс. %, 300 °C – 0,3 масс. %

Серийно применяющимися сплавами данной системы являются жаропрочные сплавы МЛ10, МЛ19, которые широко применяются в отечественной промышленности до сих пор. В качестве основного легирующего элемента применяется неодим, в сплав МЛ19 дополнительно вводится иттрий.

Добавки относительно других РЗЭ недорогого церия и кальция целесообразно с целью возможного снижения общей стоимости сплава Mg-Zn-Zr-Gd-Nd-Y, при этом их введение может благоприятно повлиять на прочностные и жаропрочные характеристики композиции.

Первоначальные исследования проводились с использованием режима термической обработки Т6, заключающегося в закалке при температуре 535 ± 5 °C в течение 4-8 ч и охлаждением на воздухе с последующим старением при температуре 205 ± 5 °C в течение 8-16 ч. Этот режим обеспечивает повышение характеристик серийного сплава МЛ19.

Для оценки перспективности дальнейших исследований указанных композиций были проведены предварительные испытания прочностных и жаропрочных характеристик, результаты представлены в таблице 11.

Таблица 11. Результаты предварительных испытаний прочностных и жаропрочных характеристик экспериментальных композиций.

№ п/п	Наименование композиции	Режим термической обработки	Прочностные свойства			Жаропрочные свойства			Т _{восп.} , °С
			(минимальные значения)						
			20 °С			σ ₁₀₀ ²⁰⁰ , МПа	σ ₁₀₀ ²⁵⁰ , МПа	σ ₁₀₀ ³⁰⁰ , МПа	
			σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %				
1	Mg-1,0Zn- 1,5Zr-3,0Gd- 2,8Nd-3,0Y	Закалка 535 ± 5 °С в течение 4-8 ч с охлаждение м в горячей воде + старение 205 ± 5 °С в течение 8-16 ч с охлаждение м на воздухе	285	180	2,50	215	120	60	939
2	Mg-1,5Zn- 1,0Zr-2,0Gd- 1,5Y-0,5Cd- 1,0Ce		280	190	2,70	210	130	60	904
3	Mg-1,0Zn- 1,0Zr-4,0Gd- 2,5Nd-2,0Y- 0,1Ce		290	190	3,40	215	125	65	898
4	Mg-0,5Zn- 0,5Zr-3,0Nd- 1,5Gd-1,0Yb		270	220	1,62	180	100	43	846
5	Mg-1,0Zn- 0,5Zr-4,0Nd- 2,0Gd-0,5Yb- 2,0Dy		260	220	2,66	180	90	40	813
6	Mg-0,5Zn- 0,5Zr-1,5Gd- 2,0Nd-1,0Er- 0,5Dy-0,1Yb		275	210	2,03	190	93	40	807
7	Mg-05Zn- 0,5Zr-2,0Gd- 3,0Nd-1,5Y- 0,5Er-1,0Dy		265	210	1,50	185	95	35	810

Предварительные исследования показали, что наилучшим соотношением прочностных и жаропрочных характеристик обладает экспериментальная композиция № 3 системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr, которая использовалась для дальнейших исследований [109-113].

С целью уточнения концентраций легирующих элементов проведены исследования с варьированием содержания иттрия, неодима, гадолиния и цинка, результаты которых представлены в таблице 12 и на рисунках 4-7.

Таблица 12. Предварительные испытания прочностных и жаропрочных характеристик экспериментальных композиций

Наименование композиций	Химический состав, %					Наименование характеристики					Исследуемый элемент	Примечание
						20 °С			250 °С	300 °С		
						σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	σ_B , МПа	σ_B , МПа		
Mg-2,5Nd-(2,2-2,4)Gd-0,3Zn-0,5Zr	-	2,50	2,50	0,30	0,50	295,0	165,0	5,2	245,0	165,0	Иттрий	Легирование иттрием практически не оказывает влияния на временное сопротивление, но способствует повышению предела текучести. С повышением содержания иттрия дополнительно возрастают прочностные характеристики при повышенных температурах.
	1,65	2,55	1,82	0,30	0,54	280,0	175,0	4,0	245,0	160,0		
	2,20	2,50	2,50	0,30	0,57	285,0	175,0	4,2	270,0	170,0		
	3,00	2,60	2,40	0,30	0,54	305,0	210,0	4,7	270,0	205,0		
	3,25	2,36	2,20	0,33	0,46	280,0	210,0	3,7	265,0	210,0		
	3,80	2,40	2,50	0,30	0,51	295,0	225,0	3,0	265,0	210,0		
Mg-2,8Nd-2,4Gd-0,5Zn-0,5Zr	-	2,70	2,40	0,50	0,50	300,0	170,0	5,2	250,0	170,0		
	2,20	2,70	2,40	0,49	0,66	305,0	185,0	4,7	255,0	200,0		
	2,60	2,65	2,64	0,55	0,50	305,0	225,0	4,6	260,0	210,0		
	3,10	2,80	2,35	0,60	0,80	295,0	200,0	3,8	260,0	220,0		
	3,72	2,90	2,20	0,50	0,50	305,0	225,0	3,0	265,0	235,0		
Mg-2,5Gd-2Y-0,5Zn-0,5Zr	1,81	2,35	2,30	0,50	0,50	305,0	200,0	5,5	255,0	220,0	Неодим	Легирование неодимом в указанных интервалах практически не приводит к изменению механических свойств при комнатной и повышенных температурах. При содержании неодима свыше 3,2 % происходит снижение относительного удлинения
	2,00	2,50	2,60	0,50	0,62	295,0	205,0	5,0	260,0	210,0		
	2,20	2,70	2,40	0,49	0,66	305,0	200,0	4,7	260,0	215,0		
Mg-2,5Gd-3Y-0,5Zn-0,5Zr	3,00	2,50	2,40	0,52	0,50	305,0	210,0	4,0	260,0	220,0		
	2,60	2,65	2,60	0,55	0,50	300,0	215,0	4,6	260,0	210,0		
	3,10	2,80	2,35	0,60	0,46	300,0	200,0	3,8	260,0	220,0		
	2,60	3,20	2,50	0,60	0,50	295,0	215,0	3,0	265,0	210,0		
	2,80	3,70	2,74	0,58	0,51	300,0	215,0	3,0	270,0	230,0		
Mg-3Y-2,8Nd-0,5Zn-0,5Zr	2,80	3,00	-	0,50	0,50	275,0	175,0	3,6	245,0	205,0	Гадолиний	Легирование гадолинием приводит к значительному улучшению временного сопротивления при комнатной и повышенных температурах.
	2,70	3,00	1,50	0,70	0,45	280,0	210,0	3,8	265,0	210,0		
	3,10	2,80	2,35	0,60	0,46	295,0	200,0	3,8	260,0	220,0		
	2,60	3,20	2,90	0,40	0,45	295,0	210,0	2,5	275,0	220,0		
Mg-2,2Y-2,8Nd-0,5Zn-0,5Zr	2,20	2,70	-	0,50	0,50	275,0	165,0	4,0	225,0	175,0		
	2,26	2,70	2,20	0,54	0,53	295,0	205,0	4,2	250,0	210,0		
	2,20	2,70	2,40	0,49	0,66	310,0	185,0	4,7	255,0	200,0		
	2,20	2,50	2,60	0,50	0,62	295,0	190,0	5,0	260,0	195,0		
	2,20	2,70	3,10	0,55	0,56	305,0	210,0	2,2	260,0	225,0		
	1,70	2,50	-	0,30	0,50	275,0	165,0	5,2	225,0	175,0		
Mg-1,7Y-2,5Nd-0,5Zn-0,5Zr	1,65	2,55	2,50	0,31	0,54	280,0	175,0	4,0	245,0	205,0		
	1,70	2,60	3,46	0,30	0,50	305,0	195,0	4,6	265,0	230,0		

Mg-2,5Nd-2Gd-3Y- 0,5Zn-0,5Zr	3,00	2,50	2,20	-	0,50	280,0	175,0	4,2	245,0	170,0	Цинк	При легировании цинка до 0,75 % показатели прочности при комнатной и повышенных температурах практически не изменяются, но снижаются при дальнейшем повышении его содержания.
	3,25	2,36	2,20	0,33	0,46	290,0	175,0	3,7	245,0	210,0		
	3,00	2,55	2,35	0,52	0,42	295,0	210,0	4,0	250,0	225,0		
	3,08	2,50	2,40	0,75	0,55	290,0	210,0	3,5	245,0	210,0		
	3,00	2,50	2,20	1,80	0,50	270,0	150,0	6,3	230,0	215,0		

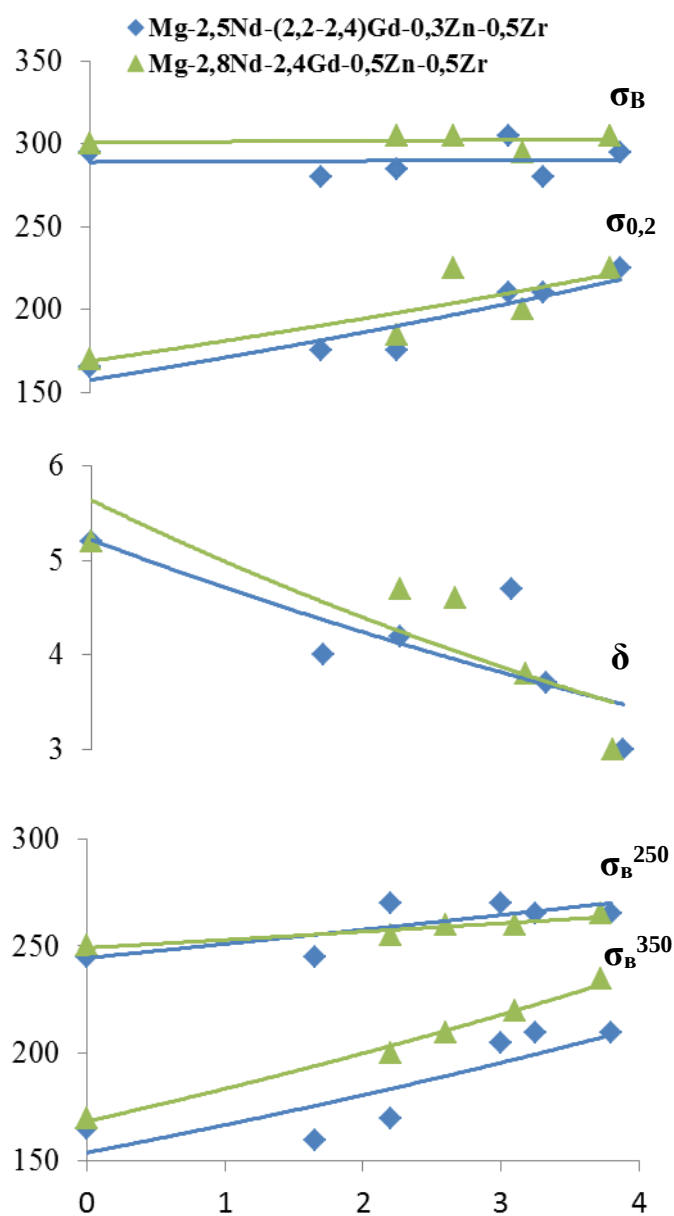


Рисунок 4. Влияние легирования иттрием на механические свойства экспериментальных композиций при комнатной и повышенных температурах

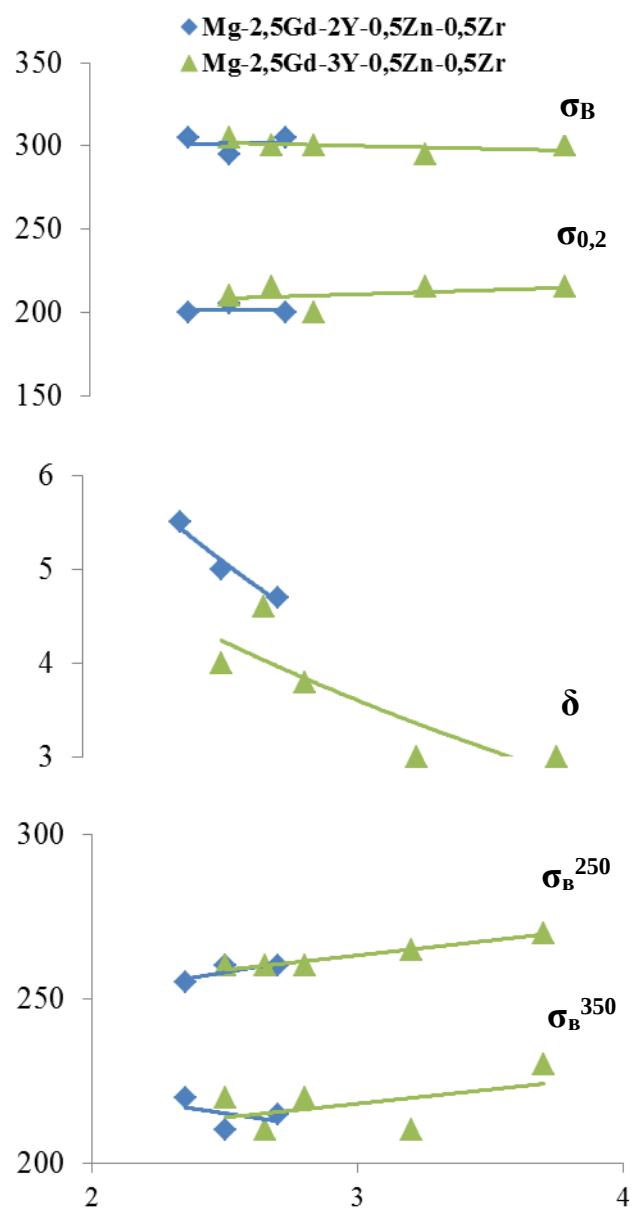


Рисунок 5. Влияние легирования неодимом на механические свойства экспериментальных композиций при комнатной и повышенных температурах

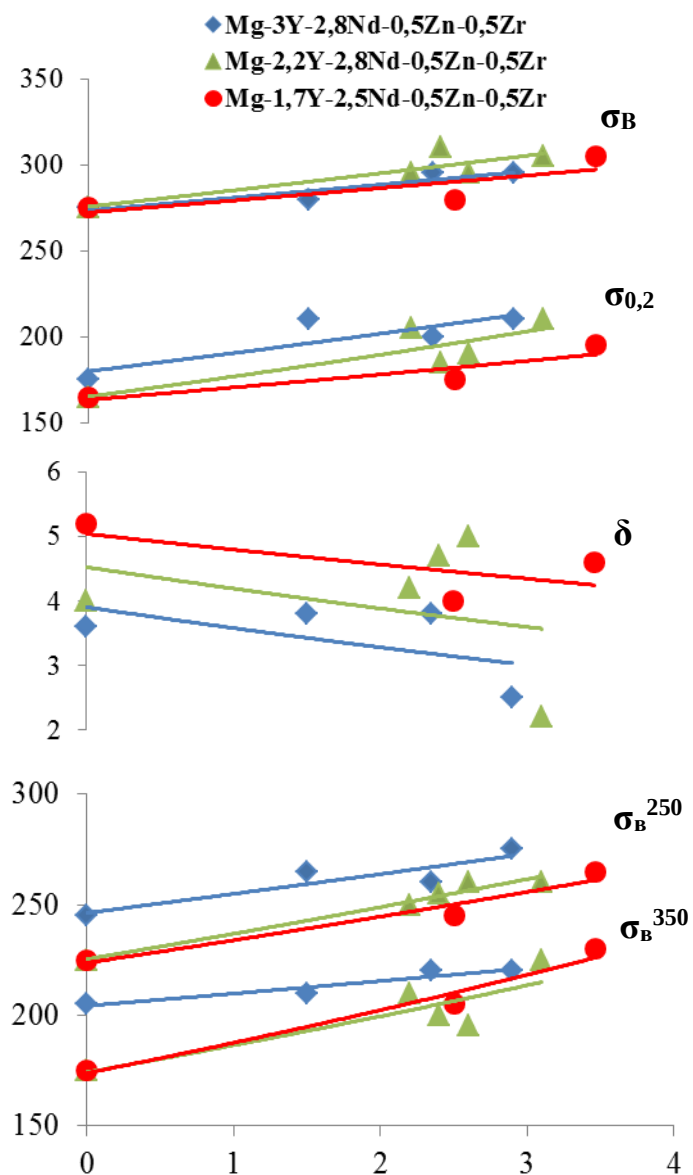


Рисунок 6. Влияние легирования гадолинием на механические свойства экспериментальных композиций при комнатной и повышенных температурах

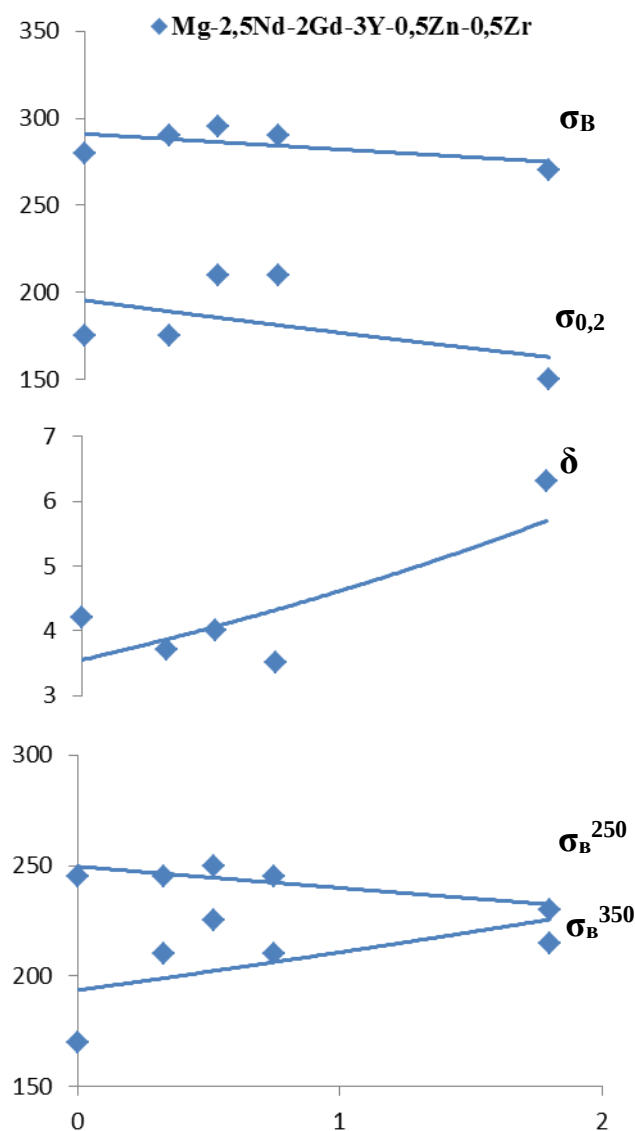


Рисунок 7. Влияние легирования цинком на механические свойства экспериментальной композиции при комнатной и повышенных температурах

Из анализа полученных значений установлено, что временное сопротивление практически не меняется от введения иттрия в интервале 1,65 – 3,8 %. Предел текучести не меняется от введения иттрия до 2,2 %, увеличение его содержания до 2,3 – 3,2 % и выше способствует повышению данной характеристики. Относительное удлинение практически не меняется от введения иттрия от 1,65 до 3,0 %. При увеличении иттрия до 3,8 % относительное удлинение снижается с 4 – 5 до 3 %. Прочностные характеристики данных композиций при 250 и 300 °C улучшаются от введения иттрия с 2,2 % и выше.

Исходя из проведенного анализа установлено, что легирование гадолинием приводит к значительному улучшению прочности сплавов при комнатной и повышенных температурах. Высокие механические свойства достигаются при введении гадолиния 2,2 % и выше в сплавы, содержащие 2,2 и 2,8 % иттрия; 3,5 % гадолиния в сплавы, содержание 1,7 % иттрия.

По результатам анализа результатов установлено, что сплав с 2-3 % иттрия и 2,5 % гадолиния не изменяют своих свойств при кратковременном растяжении при комнатной и повышенных температурах от введения неодима в интервале 2,35 – 3,7 %. Введение более 3,2 % неодима в сплавы, содержащие 2 и 3 % иттрия, снижает относительное удлинение с 4 до 3 %. Таким образом, наилучшие характеристики имеют сплавы с содержанием неодима 2,5 – 3 %.

Добавки цинка в количестве от 0,3 до 0,75 % практически не изменяют временное сопротивление при комнатной и повышенных температурах. Увеличение содержания цинка до 1,8 % приводит к некоторому снижению временного сопротивления и предела текучести при комнатной температуре.

3.2 Разработка экспериментальной математической модели прогнозирования свойств магниевых сплавов Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr

Прогнозирование свойств магниевых сплавов и материалов в целом – это важная в материаловедении задача, решение которой позволяет существенно сократить время и затраты на экспериментальное исследование. Для этого используются математические модели, которые позволяют оценить свойства сплавов на основе данных о составе и условиях их обработки.

Математические модели для прогнозирования свойств могут быть различной сложности. Одни из наиболее простых моделей основаны на эмпирических законах, которые связывают свойства сплавов с их составом и условиями обработки. Такие модели позволяют быстро и просто получать прогнозы свойств, но их точность ограничена, и они не могут учитывать физические процессы, протекающие в сплавах.

Более сложные математические модели используются для учета различных физических процессов, происходящих в сплавах, таких как диффузия, деформация, реакции между компонентами сплава и так далее. Такие модели могут быть основаны на уравнениях математической физики и требуют значительных вычислительных ресурсов для их реализации. Однако, они позволяют получать более точные прогнозы свойств сплавов и учитывать более широкий набор факторов, влияющих на их свойства.

Несмотря на множество преимуществ, использование математических моделей при прогнозировании свойств материала, в частности магниевых сплавов, может столкнуться с некоторыми проблемами.

Одной из основных проблем является необходимость точных и достаточно полных данных для построения модели. Это может быть сложно, так как свойства магниевых сплавов зависят от множества факторов, таких как состав, структура, термическая обработка, условия эксплуатации. Недостаточные и неточные данные могут привести к неточным прогнозам и неправильным решениям.

Другой важной проблемой является сложность математических моделей. Некоторые модели могут быть очень сложными и требовать большого количества вычислительных ресурсов для их построения и использования. Как следствие, это может замедлить процесс исследования и оптимизации материала.

Кроме того, математические модели достаточно чувствительны к некоторым параметрам и условиям, которые могут изменяться в процессе изготовления или эксплуатации сплава. Например, изменение температуры или воздействие агрессивной среды может привести к изменению свойств материала, что непосредственно повлияет на точность прогноза.

Наконец, использование математических моделей может быть ограничено доступностью вычислительных ресурсов и экспертов, способных разрабатывать и использовать такие модели. Это может ограничить возможности исследования и оптимизации материала.

В целом, несмотря на возможные проблемы, использование математических моделей при прогнозировании свойств в магниевых сплавах является важным

инструментом для оптимизации материала и повышения его качества и конкурентоспособности.

На основании проведенных в работе исследований была предложена экспериментальная математическая модель прогнозирования свойств в магниевом сплаве Mg-Gd-Nd-Y-Zn-Zr. В качестве прогнозируемых характеристик выступали временное сопротивление и предел текучести.

Для построения математической модели, позволяющей спрогнозировать показатель временного сопротивления в зависимости от содержания иттрия, неодима, гадолиния, цинка и циркония в исследуемом сплаве при условии того, что параметры плавки и термической обработки являлись константами, использован метод многомерного регрессионного анализа, который позволил определить зависимость между несколькими переменными и предсказать значения зависимой переменной на основе значений независимых переменных.

Предложенная математическая модель выглядит следующим образом:

$$Y = f(X_Y, X_{Nd}, X_{Gd}, X_{Zn}, X_{Zr})$$

где Y – прогнозируемая характеристика $X_Y, X_{Nd}, X_{Gd}, X_{Zn}, X_{Zr}$ – количество иттрия, неодима, гадолиния, цинка и циркония соответственно.

Для построения указанной модели проведен регрессионный анализ, который позволил определить коэффициенты модели, необходимые в дальнейшем для прогнозирования показателя искомой характеристики. Эти коэффициенты могут быть определены с помощью метода наименьших квадратов, который минимизирует сумму квадратов разностей между предсказанными значениями и фактическими значениями зависимой переменной.

Таким образом, решение модели $Y = f(X_Y, X_{Nd}, X_{Gd}, X_{Zn}, X_{Zr})$ будет выглядеть следующим образом:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \times X_1 + \dots + \beta_n \times X_n,$$

где Y – прогнозируемая характеристика; β_0 – константа; $\beta_1 - \beta_n$ – коэффициент регрессии; X_Y – содержание иттрия в сплаве; X_n – вводимая переменная (содержание другого элемента).

Константа β_0 определяется по формуле:

$$\beta_0 = Y - \beta_1 \times X_Y - \beta_2 \times X_{Nd} - \dots - \beta_n \times X_n$$

Коэффициент регрессии β_1 определяется по формуле:

$$\beta_1 = \frac{(\sum(X_{Yi} - X_1) \times (Y_i - Y))}{(\sum(X_{Yi} - X_1)^2)}$$

По аналогии с коэффициентом β_1 определяется коэффициент регрессии для второго и остального числа переменных β_n :

$$\beta_2 = \frac{(\sum(X_{Ndi} - X_1) \times (Y_i - Y))}{(\sum(X_{Ndi} - X_1)^2)},$$

$$\beta_n = \frac{(\sum(X_{ni} - X_n) \times (Y_i - Y))}{(\sum(X_{ni} - X_n)^2)}.$$

В данных формулах Y – среднее значение зависимой переменной, $X_Y, X_{Nd}, \dots, X_n$ – средние значения соответствующих независимых переменных, Y_i – значение зависимой переменной для i -го наблюдения, $X_{Yi}, X_{Ndi}, \dots, X_{ni}$ – значения соответствующих независимых переменных для i -го наблюдения, n – количество независимых переменных.

Расчет проводился исходя из полученных в разделе 3.1 данных влияния легирующих элементов на свойства магниевого сплава, представленных в таблице 13. Первой для прогнозирования была выбрана характеристика временного сопротивления.

Таблица. 13. Химический состав и механические характеристики экспериментальных композиций.

№ п/п	Содержание легирующего элемента (независимых переменных)					Y (наименование характеристики)	
						20 °С	
	X ₁ (иттрий)	X ₂ (неодим)	X ₃ (гадолиний)	X ₄ (цинк)	X ₅ (цирконий)	σ _в , МПа	σ ₀₂ , МПа
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,65	2,55	1,82	0,30	0,54	280,0	175,0
2	2,20	2,50	2,50	0,30	0,57	285,0	175,0
3	3,00	2,60	2,40	0,30	0,54	305,0	210,0
4	3,25	2,36	2,20	0,33	0,46	280,0	210,0
5	3,80	2,40	2,50	0,30	0,51	295,0	225,0
6	2,20	2,70	2,40	0,49	0,66	305,0	185,0
7	2,60	2,65	2,64	0,55	0,50	305,0	225,0
8	3,10	2,80	2,35	0,60	0,80	295,0	200,0
9	3,72	2,90	2,20	0,50	0,50	305,0	225,0
10	1,81	2,35	2,30	0,50	0,50	305,0	200,0
11	2,00	2,50	2,60	0,50	0,62	295,0	205,0
12	2,20	2,70	2,40	0,49	0,66	305,0	200,0
13	3,00	2,50	2,40	0,52	0,50	305,0	210,0
14	2,60	2,65	2,60	0,55	0,50	300,0	215,0
15	3,10	2,80	2,35	0,60	0,46	300,0	200,0
16	2,60	3,20	2,50	0,60	0,50	295,0	215,0
17	2,80	3,70	2,74	0,58	0,51	300,0	215,0
18	2,70	3,00	1,50	0,70	0,45	280,0	210,0
19	3,10	2,80	2,35	0,60	0,46	295,0	200,0
20	2,60	3,20	2,90	0,40	0,45	295,0	210,0
21	2,26	2,70	2,20	0,54	0,53	295,0	205,0
22	2,20	2,70	2,40	0,49	0,66	310,0	185,0
23	2,20	2,50	2,60	0,50	0,62	295,0	190,0
24	2,20	2,70	3,10	0,55	0,56	305,0	210,0
25	1,65	2,55	2,50	0,31	0,54	280,0	175,0
26	1,70	2,60	3,46	0,30	0,50	305,0	195,0
27	3,25	2,36	2,20	0,33	0,46	290,0	175,0
28	3,00	2,55	2,35	0,52	0,42	295,0	210,0
29	3,08	2,50	2,40	0,75	0,55	290,0	210,0
30	3,00	2,50	2,20	1,80	0,50	270,0	150,0

Для расчета коэффициентов регрессии вычислены средние значения независимых переменных и зависимой переменной, на основании которых вычислены соответствующие значения коэффициентов. Полученные значения приведены в таблице 14.

Таблица 14. Рассчитанные значения коэффициентов регрессии.

№ п/п	Расчетное значение												
	X _Y	X _{Nd}	X _{Gd}	X _{Zn}	X _{Zr}	Y (σ _B)	Y ₁ (σ _{0,2})	β ₀	β ₁	β ₂	β ₃	β ₄	β ₅
1	2,619	2,684	2,435	0,526	0,534	293,5	-	245,9	-0,05	6,65	9,01	-7,5	25,6
2						-	195,3	104,3	12,4	19	11,9	-17	-16,3

Таким образом, уравнение регрессии для полученных в работе данных выглядит следующим образом¹:

$$Y = 245,9 - 0,05 \times X_Y + 6,65 \times X_{Nd} + 9,01 \times X_{Gd} - 7,5 \times X_{Zn} + 25,6 \times X_{Zr}, K = 0,7 \quad (1.1)$$

Это уравнение позволит прогнозировать показатель временного сопротивления магниевого сплава Mg-Gd-Nd-Y-Zn-Zr в зависимости от содержания в нем указанных РЗЭ.

Анализ полученного уравнения показал, что на показателе временного сопротивления отрицательно сказываются иттрий и цинк, имеющие в уравнениях отрицательные коэффициенты. Однако, ввиду их положительного влияния на показатели жаропрочности и текучести, исключение их из модели может привести к некорректно получаемым данным и оценке свойств исключительно по показателям прочности при комнатной температуре.

Помимо коэффициентов регрессии, необходимых для получения модели прогнозирования, к наиболее важным коэффициентам относятся: множественный коэффициент корреляции R, и чем он выше, тем предсказанные величины ближе к наблюдаемым; F-критерий значимости регрессии – если показатель F_{крит.} больше 1, то модель описывает наблюдения значительно лучше, чем просто среднее значение; уровень значимости F-критерия – если показатель меньше 0,05, то вероятность адекватности модели близка к 95-100 %.

¹ Консультацию в разработке уравнений регрессии оказывала Щетинина Н.Д. (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Для разработанной регрессионной модели прогнозирования временного сопротивления множественный коэффициент корреляции R составляет 0,7, F -критерий – 5,77 и уровень значимости F -критерия – 0,00075.

Для оценки сходимости в многофакторных моделях вместо графиков зависимости свойств от фактора обычно строят графики «предсказанные значения свойства – наблюдаемые значения свойства», «предсказанные значения-остатки» и «остатки-квантиль нормального распределения». Построенные для полученных в работе регрессионных моделей графики представлены на рисунках 8-10.

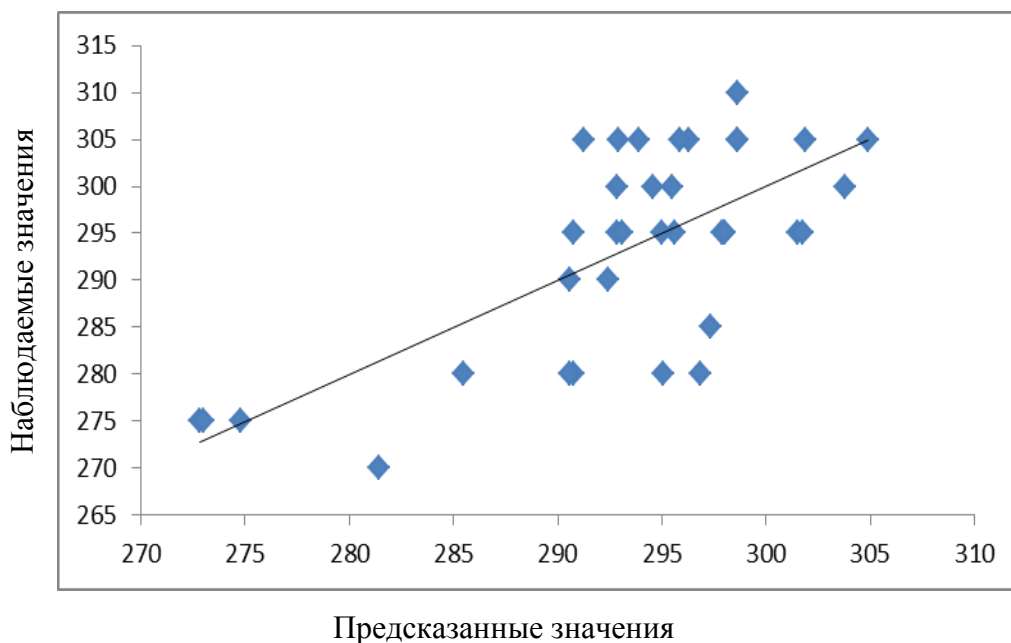


Рисунок 8. Диаграмма рассеяния «предсказанные значения-наблюдаемые значения» для показателя временного сопротивления

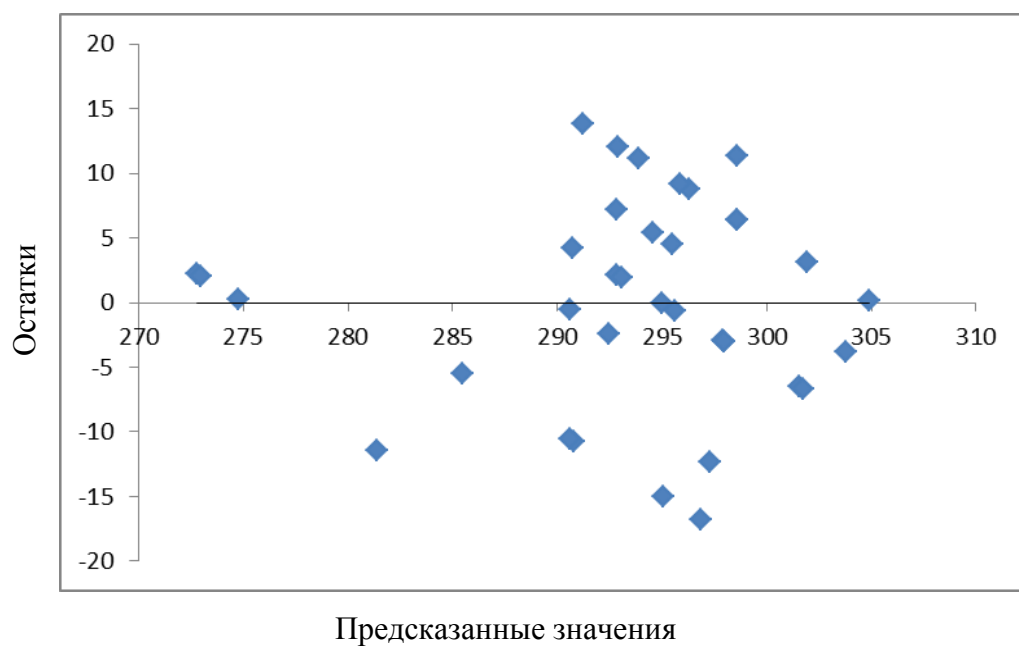


Рисунок 9. Остатки в зависимости от предсказанных моделью значений
временного сопротивления

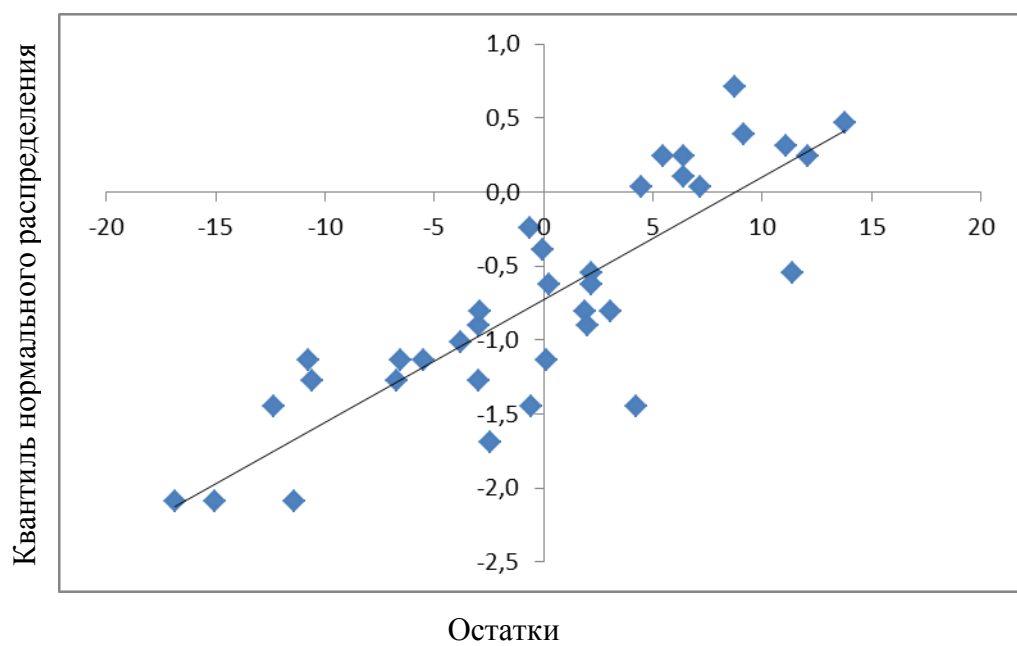


Рисунок 10. Нормальный вероятностный график остатков для временного
сопротивления

Аналогичным образом проведены расчеты уравнения регрессии для определения предела текучести Y_1 , которое выглядит следующим образом:

$$Y_1 = 104,3 + 12,4 \times X_Y + 19 \times X_{Nd} + 11,9 \times X_{Gd} - 17 \times X_{Zn} - 16,3 \times X_{Zr} \quad (1.2).$$

Анализ полученного уравнения показал, что на показателе предела текучести отрицательно сказываются цинк и цирконий, имеющие в уравнениях отрицательные коэффициенты.

Для разработанной регрессионной модели прогнозирования предела текучести множественный коэффициент корреляции R составляет 0,74, F -критерий – 7,62 и уровень значимости F -критерия – 0,0001.

Построенные для полученных в работе регрессионных моделей предела текучести графики представлены на рисунках 11-13.

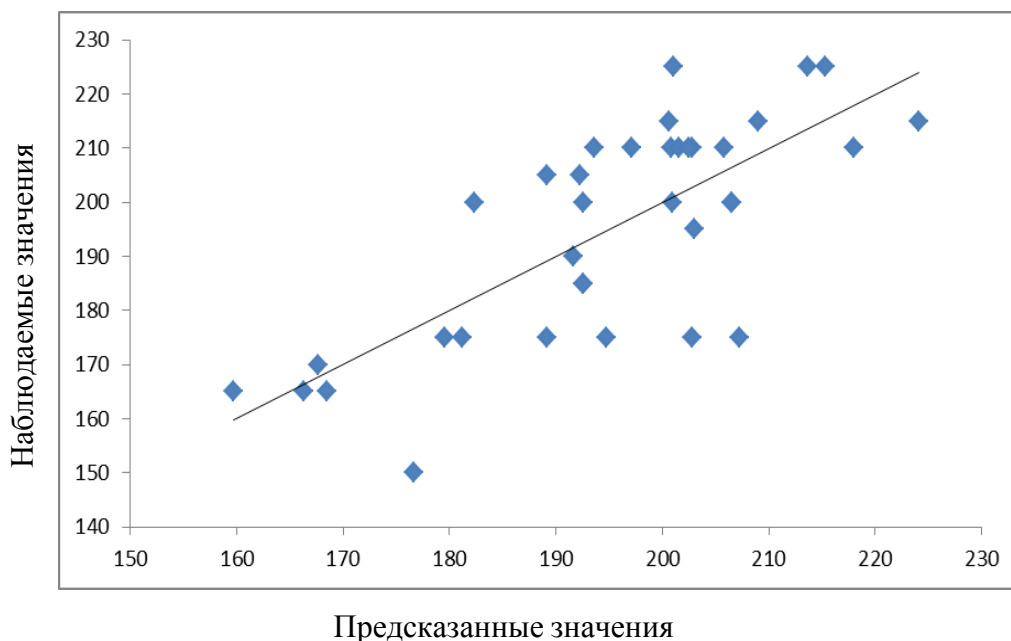


Рисунок 11. Диаграмма рассеяния «предсказанные значения-наблюдаемые значения» для показателя предела текучести.

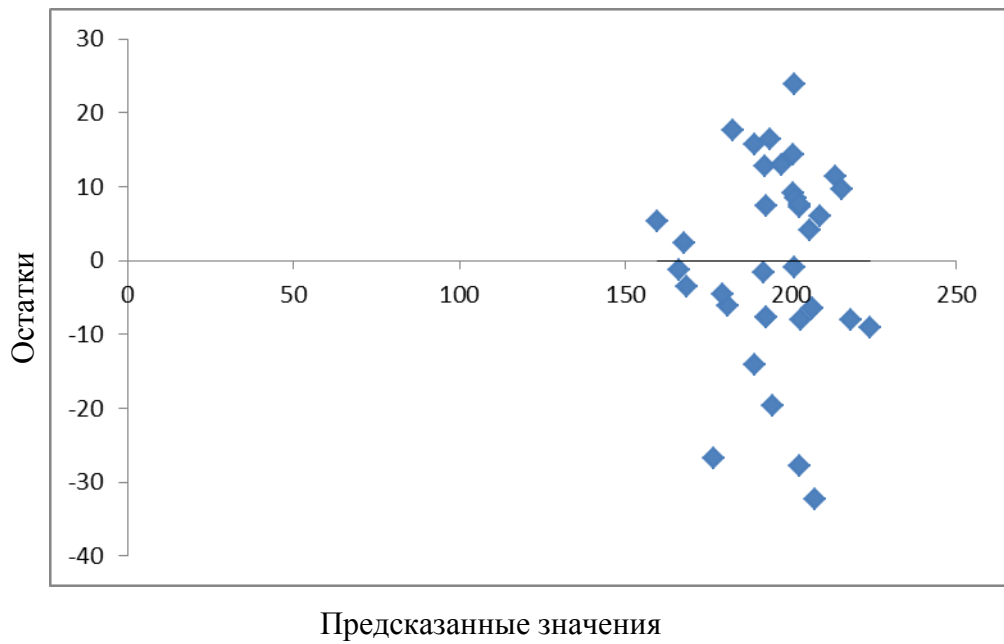


Рисунок 12. Остатки в зависимости от предсказанных моделью значений
предела текучести

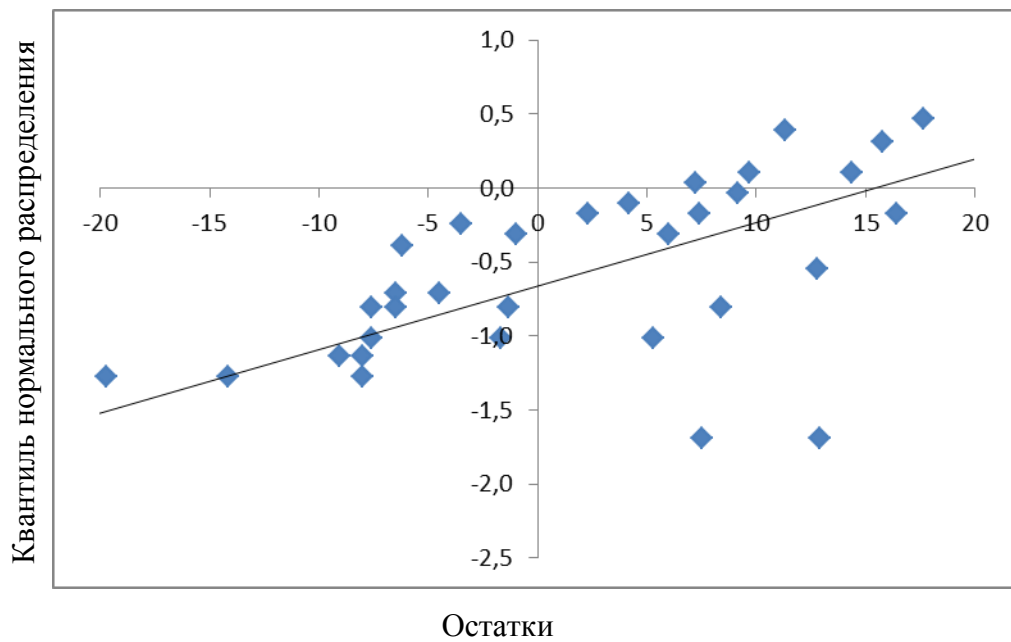


Рисунок 13. Нормальный вероятностный график остатков для предела
текучести

Анализ построенных графиков показал отсутствие критических выпадов, близости распределения остатков к нормальному распределению и «линейности»,

а полученные показатели значимых коэффициентов говорят о хорошей сходимости результатов.

Пределы концентраций легирующих компонентов для данных моделей составляют: иттрия – от 0 до 3,8 масс. %, неодима – от 2,36 до 3,7 масс. %, гадолиния – от 0 до 3,46 масс. %, цинка от 0 до 1,8 масс. %, циркония от 0,42 до 0,8 масс. %.

Для определения достоверности прогнозирования свойств и вычисления экспериментальной ошибки магниевом сплаве системы Mg-Gd-Nd-Y-Zn-Zr были рассчитаны значения прочностных свойств и изготовлены композиции с различным содержанием легирующих элементов. Исследовано 5 композиций по 3 образца на каждую композицию. Технология плавки и параметры термической обработки были одинаковы для всех композиций. Технология плавки и параметры термической обработки были одинаковы для всех композиций. Процентное содержание каждого легирующего компонента, прогнозируемые и фактически полученные показатели временного сопротивления и предела текучести приведены в таблице 15.

Таблица 15. Прогнозируемые и фактически полученные значения прогнозируемых характеристик.

№ п/п	Содержание легирующего элемента, масс. %					Наименование характеристики			
						20 °С			
						Прогнозируемый показатель		Фактический показатель (средние значения) *	
						σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа
1	2,40	2,50	3,20	0,40	0,40	298,47	206,32	295,00	200,00
2	2,30	2,90	3,00	0,15	0,35	299,90	215,36	295,00	205,00
3	2,20	3,10	2,50	0,50	0,20	290,30	208,47	280,00	205,00
4	2,90	2,20	2,90	0,10	0,70	303,68	203,46	300,00	190,00
5	3,30	2,20	2,20	0,90	0,10	275,99	196,27	270,00	195,00
* Значения округлены в соответствии с требованиями ГОСТ 1497									

Следует отметить, что данная модель является экспериментальной и не учитывает остальные факторы, влияющие на прочностные характеристики сплава.

На основании обобщенных результатов разделов 3.1 и 3.2 последующие исследования проводились с композицией, масс. %:

- 1) $\text{Mg}-(0,1-0,7)\text{Zn}-(0,7-1,1)\text{Zr}-(2,0-4,5)\text{Gd}-(1,0-2,9)\text{Nd}-(1,6-3,0)\text{Y}$.

3.3 Разработка режимов термической обработки литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr

Все редкоземельные элементы растворяются в магнии, но по-разному, «легкие» РЗЭ с близким к магнию атомным радиусом растворяются в значительных количествах, а «тяжелые» РЗЭ с большой разницей в атомных радиусах растворяются только при нагреве. Поэтому для получения оптимальной структуры и высоких свойств требуется разработка режимов упрочняющей термической обработки.

Основное упрочнение магневых сплавов, содержащих РЗЭ, происходит за счет мелкодисперсных упрочняющих частиц, выделяющихся в процессе старения. Именно поэтому для сплавов системы Mg-РЗЭ-Zr основной является термообработка, заключающаяся в закалке и старении.

Закалка применяется для формирования неравновесной структуры во время ускоренного охлаждения и образования пересыщенного твердого раствора. Основными ее параметрами являются температура нагрева, время выдержки и скорость охлаждения. Температура нагрева и время выдержки должны быть такими, чтобы произошли фазовые изменения, например, образование высокотемпературной фазы или растворение избыточной фазы в матричной. Скорость охлаждения при закалке должна быть достаточно высокой, чтобы при понижении температуры были подавлены диффузионные фазовые превращения, и образовывалась метастабильная структура. Иными словами, целью закалки является фиксация структурного состояния сплава, характерного для высокой температуры [115].

Старение применяется для распада пересыщенного твердого раствора в сплаве, прошедшем этап закалки. При проведении старения в сплаве выделяются вторичные выделения избыточной фазы в виде дисперсных частиц, тем самым упрочняя сплав. Температура нагрева должна быть ниже температуры фазового превращения. Старение проводится на сплавах, в состав которых входят легирующие элементы с высокой растворимостью в твердом магнии, которая снижается при понижении температур.

Ввиду наличия большого количества редкоземельных элементов в составе выбранных композиций, в частности, обладающих высокой растворимостью в магнии, при термической обработке необходимо применять закалку со старением. Для обеспечения более полного растворения легирующих элементов, формирования мелкодисперсной требуемой структуры, фазового состава и свойств требуется исследование и подбор наиболее подходящих режимов термической обработки.

Для выбранной системы проведено моделирование формирования фазового состава, приведенное на рисунке 14, а также дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), кривые изменения приведены на рисунках 15-16. На основании полученных данных определены температуры ликвидуса (≥ 635 °C), солидуса (≥ 540 °C), плавления эвтектики ~ 533 °C. Результаты представлены в таблице 16.

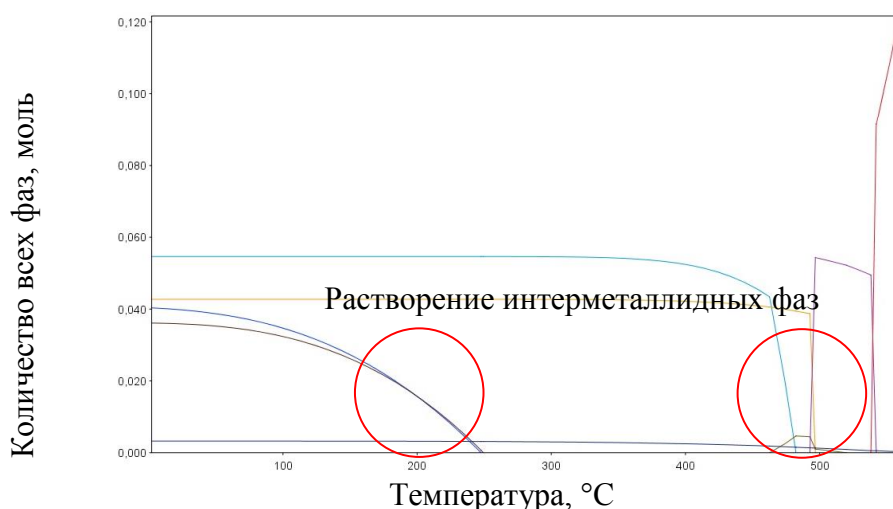


Рисунок 14. Температуры растворения соединений, содержащих редкоземельные элементы

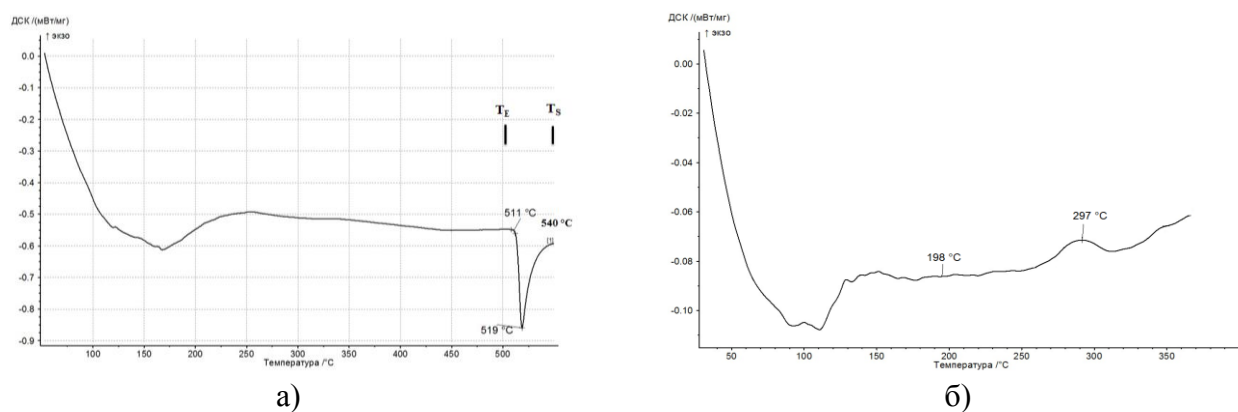


Рисунок 15. Кривые изменения ДСК сигнала литого (а) и закаленного (б) образца

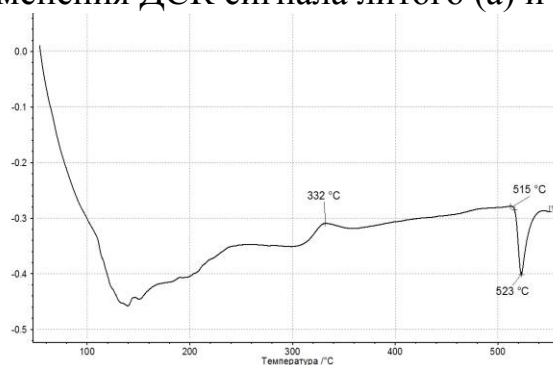


Рисунок 16. Кривые изменения ДСК сигнала закаленного и состаренного образца

Таблица 16. Температуры фазовых превращений литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr

Наименование температуры, характеризующей изменение фазового состояния при нагреве		Состояние образцов		
		Литое	Закаленное	Состаренное
Температура выделения метастабильной фазы, T , °C	Моделирование	-	-	-
	ДСК	-	200	200
Температура выделения стабильной фазы, T , °C	Моделирование	-	-	-
	ДСК	-	300	-
Температура максимального растворения стабильной фазы, T , °C	Моделирование	-	-	-
	ДСК	-	-	360
Температура начала плавления эвтектики, T , °C	Моделирование	533	523	523
	ДСК	520	515	514
Температура перехода сплава в однофазное состояние, T , °C	Моделирование	-	-	-
	ДСК	-	540	540
Температура солидус сплава, T_s , °C	Моделирование	823	823	823
	ДСК	809	809	809
Температура ликвидус сплава, T_L , °C	Моделирование	905	905	905
	ДСК	896	897	897

Анализ графических изображений показал, что в интервале от 250 до 550 °С происходит растворение соединений магния с редкоземельными элементами. На графиках присутствует характерная для магниевых сплавов протяженность линии, демонстрирующая растворение эвтектики, которая говорит о длинном временном процессе, происходящем в данном температурном интервале, что обуславливает необходимость длительной выдержки при закалке сплава.

Таким образом, на основании проведенных исследований выбран режим закалки исследуемой композиции сплава: выдержке при температурах 540-560 °С в течение 10 ч. Интервал температур обусловлен в первую очередь возможными разбросами химического состава сплавов и температуры в рабочей зоне закалочных печей. В качестве среды охлаждения выбрана стандартная для жаропрочных магниевых сплавов горячая вода, способствующая повышению упругих свойств сплавов при старении [12].

Для определения предварительных параметров старения методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы образцы экспериментальной композиции после закалки. По результатам анализа графического изображения ДСК образцов после закалки (рис. 10) установлено, что при температурах свыше 300 °С из пересыщенного твердого раствора сначала выделяются стабильные фазы. Однако следует учитывать, что выделения стабильной фазы некогерентны матрице и вокруг них нет полей упругих напряжения, расстояния между ними достаточно велики и дислокации под действием сравнительно небольших напряжений могут их обходить, что не будет способствовать необходимому упрочнению [115]. Из этого следует, что температурный интервал необходимо выбирать до указанных температур, с целью получения в структуре сплава метастабильных фаз, обеспечивающих требуемое упрочнение материала.

Таким образом, на основании результатов ДСК выбраны предварительные температурные режимы старения: 200-250 °С.

3.4 Исследование влияния параметров закалки на прочностные свойства литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr

Как было отмечено выше, магниевым сплавам присуща низкая скорость диффузионных процессов, протекающих при нагреве материала. Кроме того, с практической точки зрения актуальным является сокращение технологического процесса, в том числе за счет сокращения времени выдержки при термообработке. Продолжительность выдержки при температуре закалки зависит от скорости растворения упрочняющих фаз, которая определяется не только составом сплава, но и размером зерна. Сплавы на основе системы Mg-Zr имеют мелкое и однородное зерно, поэтому максимальное время нагрева под закалку для этих сплавов может быть менее продолжительным, однако следует учитывать содержащиеся в составе редкоземельные элементы.

Ввиду содержания в сплаве легкоплавкой эвтектики цинка в сочетании с легирующими редкоземельными металлами, необходимо использовать режим, позволяющий сохранить форму образца, не разупрочнив его за счет воздействия критически высоких температур.

С учетом этого были выбраны несколько температурно-временных параметров закалки, включая высокотемпературный режим, представленные в таблице 17.

Таблица 17. Температурно-временные параметры закалки литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr

№ режима термической обработки	Режимы термической обработки
1	Высокотемпературная выдержка при температуре 560 °С в течение 10 часов с охлаждением в горячей воде
2	Выдержка при температуре 560 °С в течение 10 часов с охлаждением на воздухе
3	Высокотемпературная выдержка при температуре 540 °С в течение 10 часов с охлаждением в горячей воде
4	Выдержка при температуре 540 °С в течение 10 часов с охлаждением на воздухе

По результатам исследований² методом растровой микроскопии установлено, что микроструктура имеет вид равноосных зерен, между которыми наблюдается зернограницные прерывистые выделения.

Приведенная на рисунке 17 (а, б) микроструктура в литом состоянии представлена равноосными зернами – твердого раствора легирующих элементов в магнии с ярко выраженной эвтектической фазой, состоящей из образований прерывисто декорирующих границы литого зерна

Микроструктура образцов после термообработки по высокотемпературному режиму №1, приведенная на рисунке 17 (в, г) мелкокристаллическая, равноосная с выраженной зернограницной, псевдозвтектикой, объемная доля которой значительно меньше, чем по остальным режимам. Как в случае с режимом № 1 микроструктура после режима № 2 мелкокристаллическая, равноосная, объемная доля нерастворившейся звтектики выше, чем для режима № 1.

Проведение термической обработки по режимам № 3 и 4 не приводит к полному растворению звтектической составляющей, происходит ее коагуляция, при этом расположение в объеме и характер прерывистого декорирования границ зерен сохраняется.

Проведенные исследования [116] позволили выбрать режим закалки, обеспечивающий максимальное растворение звтектической составляющей и создание пересыщенного твердого раствора, соответствующий режиму № 1.

² Исследования микроструктуры выполнены Филоновой Е.В. (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

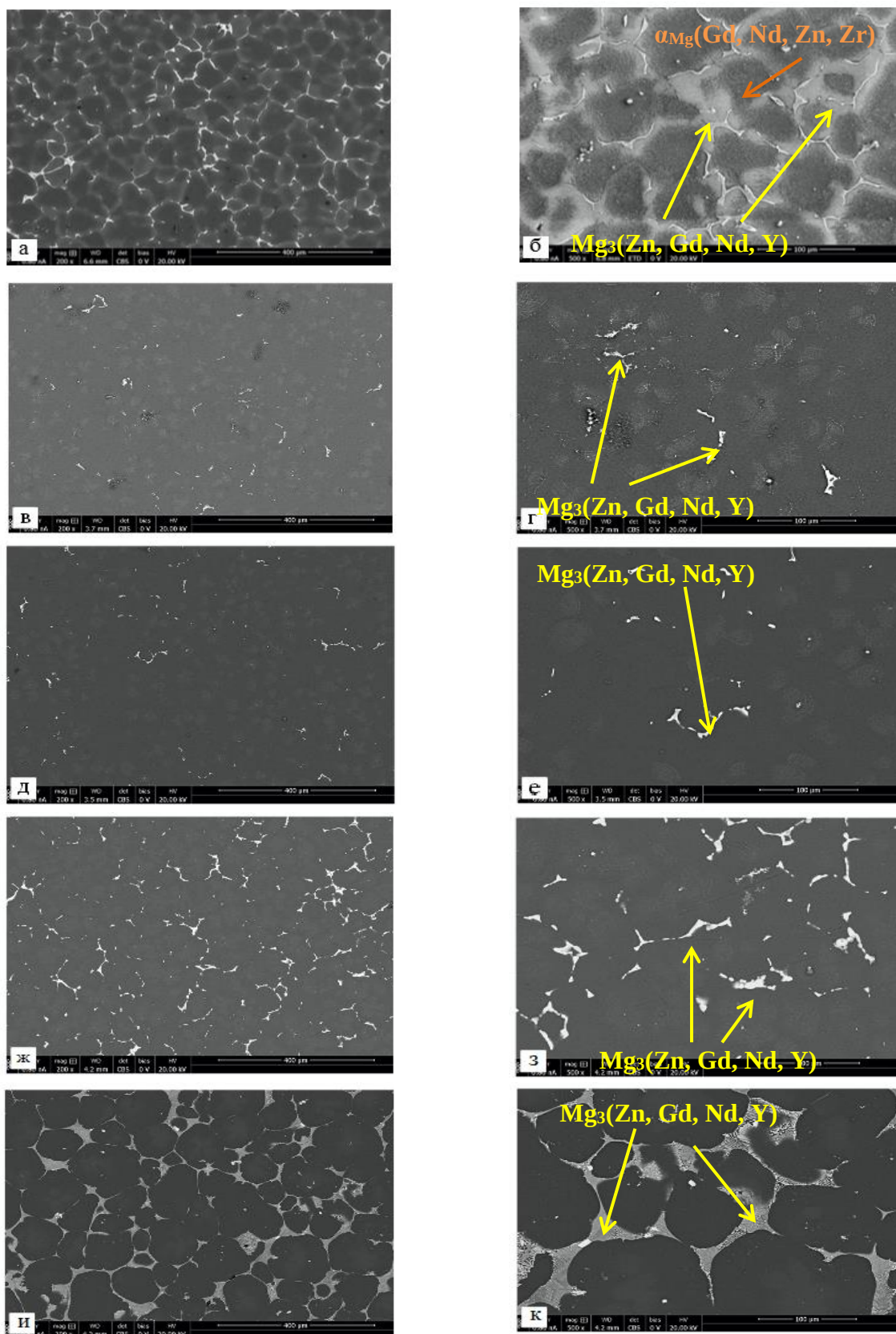


Рисунок 17. Микроструктура образца:

а, б – литое состояние; в, г – термообработка по режиму №1,
 д, е – термообработка по режиму №2, ж, з – термообработка по режиму
 №3, и, к – термообработка по режиму №4

3.5 Исследование влияния параметров старения на механические характеристики и твердость литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr

Проведение старения позволяет обеспечить распад пересыщенного твердого раствора с выделением упрочняющих интерметаллидных фаз, непосредственно влияющих на характеристики сплава. Кинетику распада пересыщенного твердого раствора и упрочнение сплава можно проследить путем измерения твердости и механических свойств. Повышение температуры старения может привести к эффекту «перестаривания», что негативно скажется на структуре и свойствах. Кроме того, выбранные параметры должны обеспечить эффективное упрочнение за счет выделения метастабильных интерметаллидных соединений, а не стабильной фазы.

В связи с этим в качестве температурно-временных параметров для оценки корректности выбора режимов были исследованы 200 °С, 220 и 250 °С с варьированием температуры выдержки от 1 до 100 часов. Зависимость изменения твердости и механических свойств приведена в таблице 18 и на рисунках 18, 19.

Таблица 18. Зависимость изменения твердости и механических свойств от температурно-временных параметров старения.

Режим старения		Механические свойства (минимальные значения)			Твердость HRB
Температура, °С	Время, ч	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	
200	1	240	180	5,4	9,97
	5	260	195	4,8	27,56
	10	300	205	4,5	32,42
	25	290	190	3,5	34,22
	50	270	180	2,7	37,10
220	1	255	190	5,9	14,47
	5	275	210	5,1	38,64
	10	305	210	4,5	39,77
	25	295	190	3,7	38,03
	50	275	180	2,8	33,11
250	1	240	190	4,9	19,56
	5	260	210	3,9	29,74
	10	280	180	2,5	38,50
	25	270	170	1,9	36,76
	50	255	165	0,9	34,94

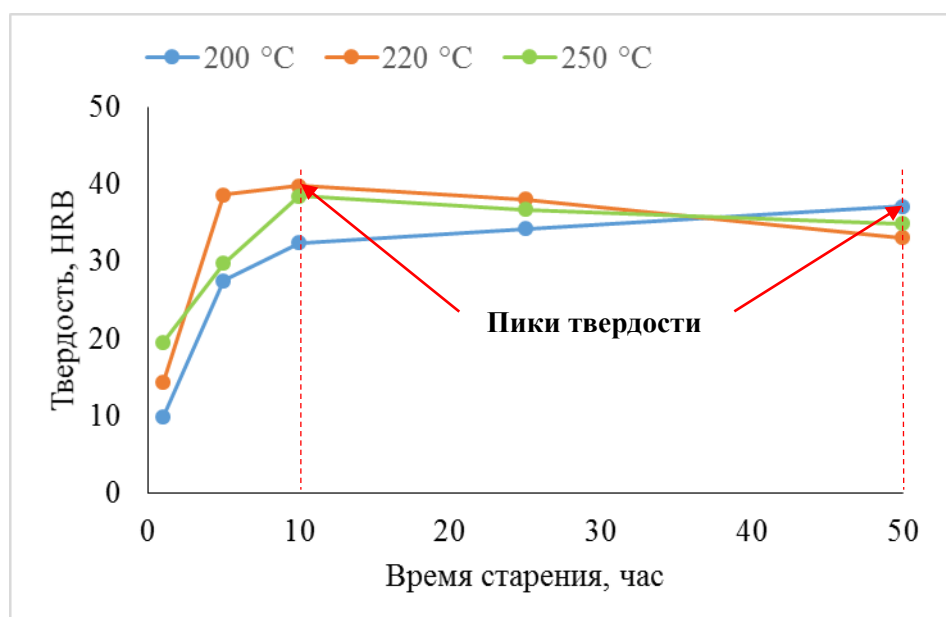


Рисунок 18. Кинетика распада твердого раствора литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr

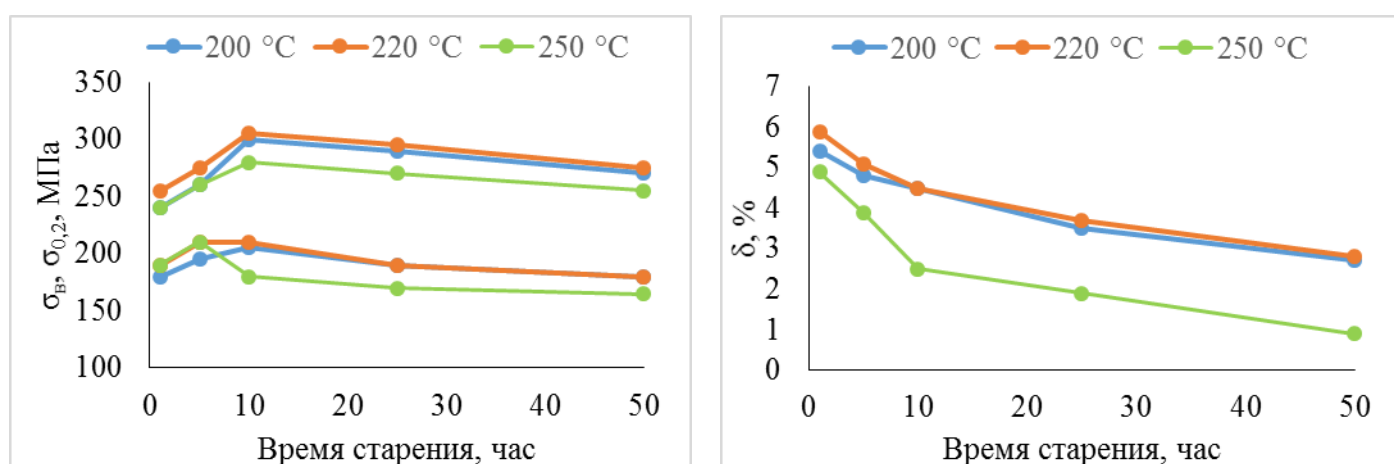


Рисунок 19. Изменение прочностных свойств литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr при старении в интервале температур 200-250 °C

Исследования показали, что максимальная твердость для температуры 200 °C достигается при выдержке в течение 50 часов, для температур 220 и 250 °C – 10 часов. Установлено снижение временного сопротивления, предела текучести и относительного удлинения для каждой из температур с увеличением времени старения, начиная с 10 часов. Анализ результатов показателей прочностных характеристик показал, что наилучшие значения достигаются для режима старения 220 °C с выдержкой в течение 10 часов.

3.6 Исследование влияния режимов термической обработки на микроструктуру литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr

Для установления влияния легирующих элементов на процесс формирования фаз, участвующих в упрочнении пожаробезопасного литейного магниевого сплава системы Mg-PЗЭ-Zr были проведены металлографические исследования.

Выбранный режим старения, заключающийся в выдержке при температуре 220 °С в течение 10 часов, позволяет в полной мере выявить структурные особенности.

Исследование микроструктуры образцов проводилось методами оптической, растровой электронной и просвечивающей электронной микроскопии в литом и термообработанном состояниях.

При исследовании методом оптической микроскопии установлено, что структура сплава в литом состоянии, представленная на рисунке 20, характеризуется наличием явно выраженной эвтектики, располагающейся по границе дендритных ячеек. В дендритных ячейках вблизи границ, а в некоторых ячейках и в центре, наблюдается полосчатая структура. Также в теле дендритов наблюдаются равномерно расположенные мелкодисперсные частицы и округлые включения.

После термической обработки структура равноосная разнотернистая, по границам зерен располагается незначительное количество эвтектики, что видно из рисунка 21. После термической обработки эвтектика практически полностью растворяется и коагулируется. Внутри зерна наблюдаются неравномерно распределенные мелкодисперсные частицы и округлые включения.

Указанные результаты хорошо соотносятся с проведенными ранее исследованиями [114], согласно которым максимальные механические свойства серийного сплава-аналога МЛ10 достигаются при переводе в твердый раствор свыше 85 % упрочняющих фаз, присутствующих в литом состоянии. Это позволяет сделать вывод о правильности выбора температурно-временных параметров закалки.

Определение величины зерна в образцах после термической обработки проводили на травленных шлифах на металлографическом комплексе фирмы «Leica» при увеличении $\times 200$ методом площадей в соответствии с ГОСТ 21073-75 [117-121]. Для проведения автоматического количественного анализа, зерна обрисовывали вручную на графическом планшете «Wacom intios A3». Сводные результаты определения величины зерна в образцах из магниевого сплава представлены в таблице 19.

Количественный анализ объемной доли эвтектики на поверхности травленных шлифов проводили, анализируя 10 полей зрения для каждого образца при увеличении $\times 100$. Сводные результаты определения объемной доли эвтектики приведены в таблице 20.

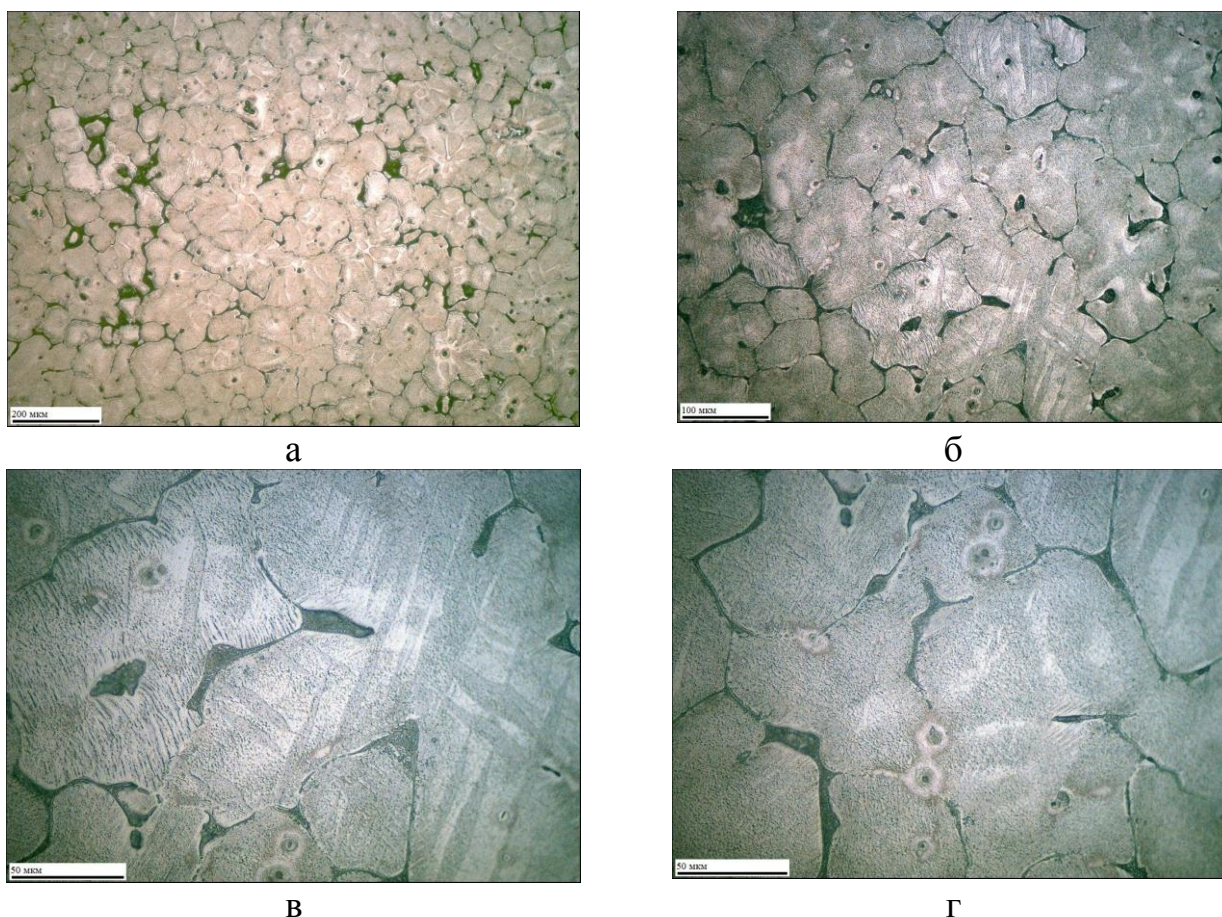


Рисунок 20. Микроструктура образца из литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr в литом состоянии:

а – при увеличении $\times 100$; б – при увеличении $\times 200$;

в, г – при увеличении $\times 500$.

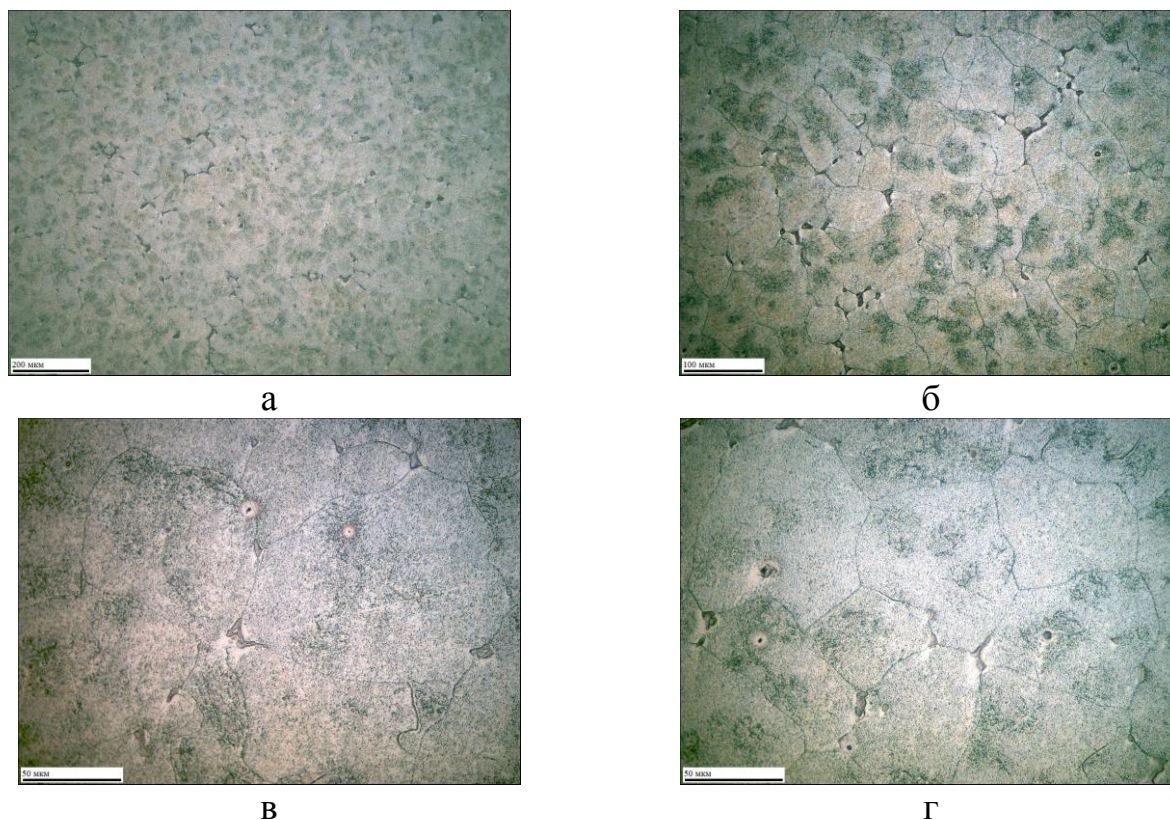


Рисунок 21. Микроструктура образца из литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr в термообработанном состоянии:
а – при увеличении $\times 100$; б – при увеличении $\times 200$;
в, г – при увеличении $\times 500$.

Таблица 19. Результаты определения величины дендритных ячеек в образцах из магниевого сплава в литом состоянии и после термической обработки.

Номер образца	Средний диаметр, мкм	Вытянутость	Минимальный размер зерна, мкм	Максимальный размер зерна, мкм
Литой	$80,6 \pm 2,6$	$1,4 \pm 0,0$	9,1	316,9
После ТО	$56,0 \pm 1,2$	$1,5 \pm 0,0$	3,8	131,5

Таблица 20. Результаты определения объемной доли эвтектики в образцах из магниевого сплава.

Номер образца	Объемная доля эвтектики, разброс, %
Литой	7,3 (6,7– 7,9)
После ТО	1,1 (0,8– 1,4)

При исследовании методом растровой микроскопии, результаты которой представлены на рисунках 22-24, установлено, что в литом состоянии микроструктура состоит из дендритов твердого раствора на основе магния (рис. 22 а, рис. 23 а, б). По границам дендритов располагается эвтектика (рис. 22 б, г). По данным качественного электроннозондового микроанализа в эвтектике присутствуют фазы, в состав которых входят магний, цинк, иттрий, гадолиний и неодим (рис. 23 в, г). Вблизи эвтектики наблюдается полосчатая структура, характерная для сплавов с иттрием (рис. 22 б, в).

Микроструктура образца после термической обработки представляет собой зерна с распределенными в объеме зерен дисперсными частицами (рис. 24 а). В процессе термической обработки происходит практически полное растворение эвтектики (рис. 24 б, в).

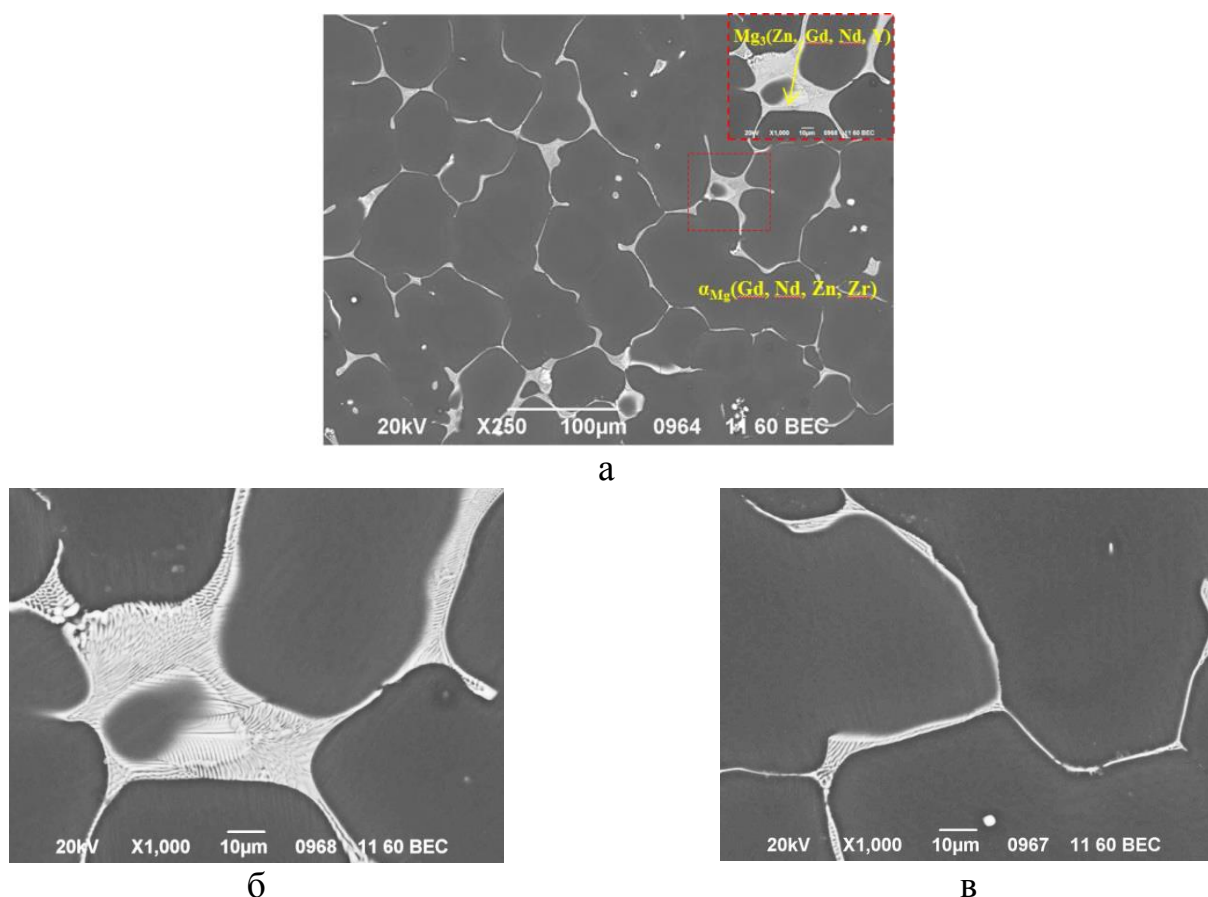


Рисунок 22. Микроструктура образца литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr в литом состоянии:

а – общий вид; б, в – эвтектика

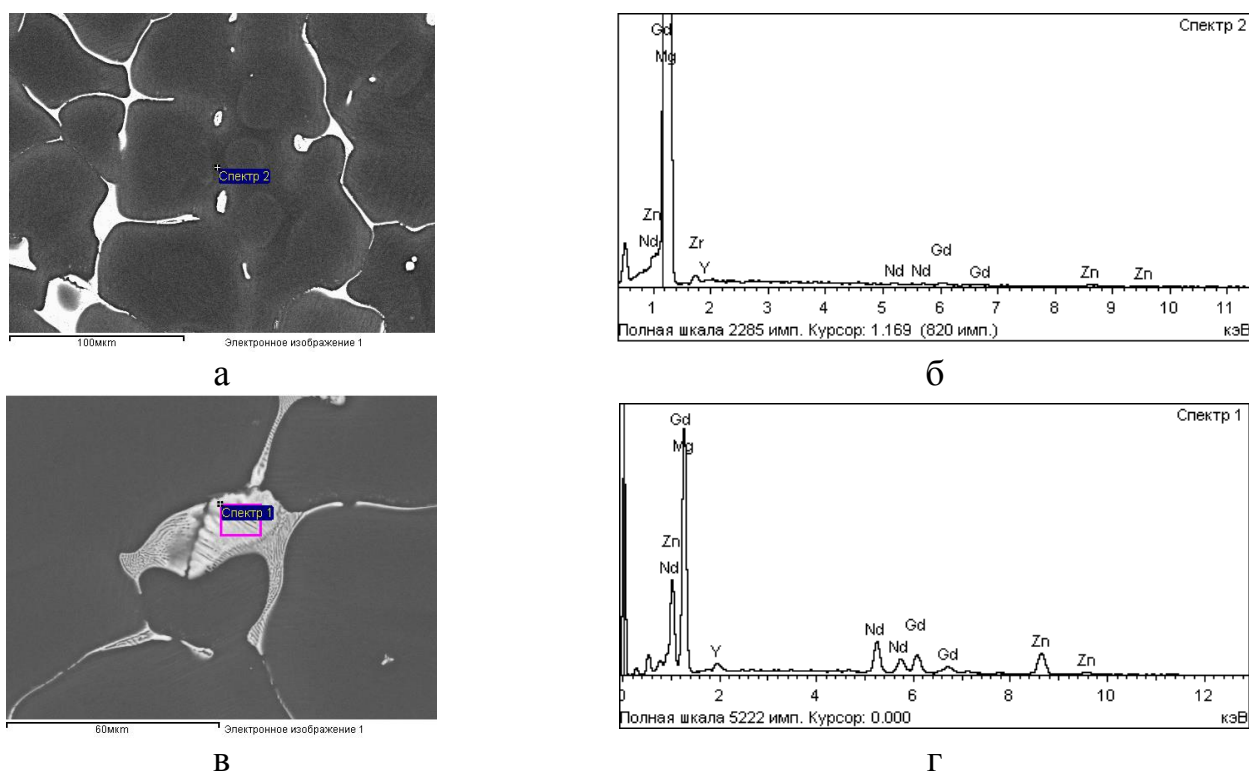


Рисунок 23. Места проведения ЭЗМА и спектры характеристического рентгеновского излучения:

а, б – основа сплава; в, г – эвтектика

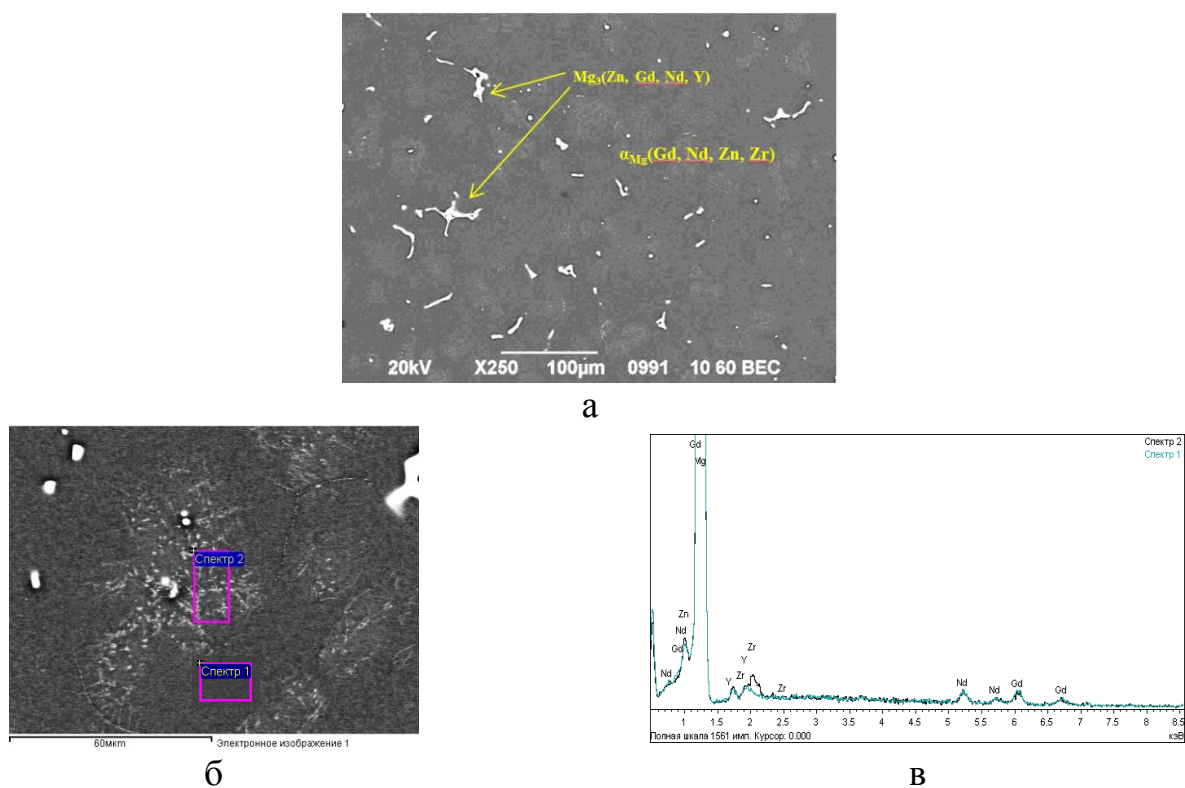


Рисунок 24. Микроструктура образца литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr в состоянии Т6:

а – общий вид; б, в – данные качественного ЭЗМА

Проведены исследования³ рентгеноструктурным методом. На рисунке 25 приведены дифрактограммы в диапазоне углов $2\Theta=15-75^\circ$. На дифрактограммах кроме рефлексов α -твердого раствора на основе Mg с ГПУ решеткой присутствуют отчетливые рефлексы, которые соответствуют кристаллической структуре интерметаллидных фаз XMg_3 . Выявленная интерметаллидная фаза имеет ГЦК решетку и существенно отличается от интерметаллидов (7,170-7,231 Å для XMg_3 ; 7,39 Å для NdMg_3 и 7,33 Å для GdMg_3) величиной периода решетки, представленной в таблице 21.

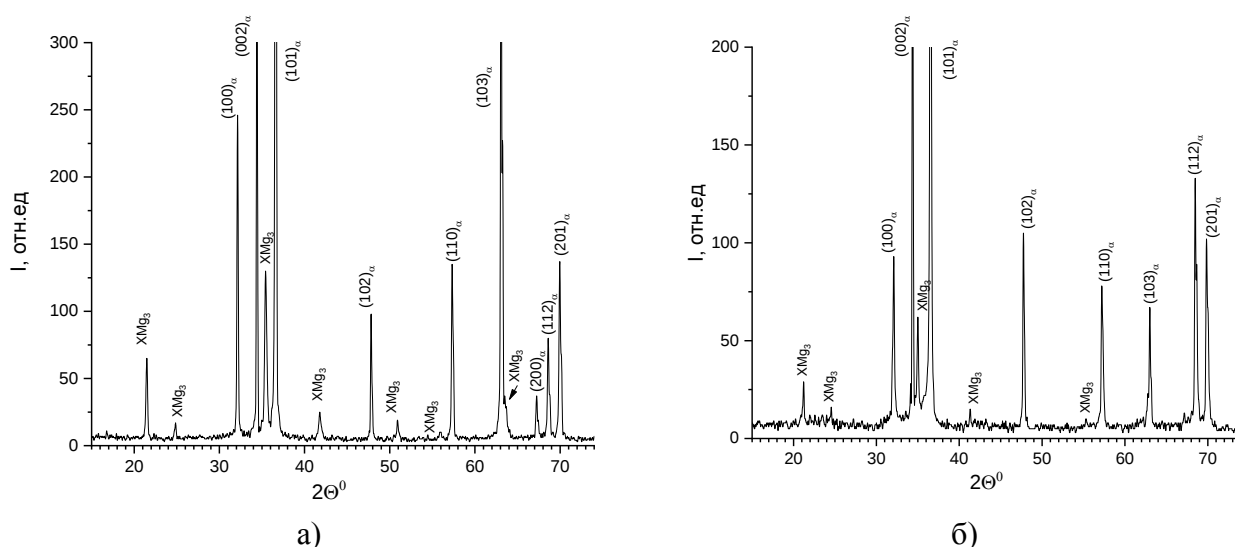


Рисунок 25. Дифрактограмма образца в литом (а) и термообработанном (б) состояниях

Таблица 21. Периоды решетки α -твердого раствора и интерметаллидной фазы XMg_3

Образец	Объемная доля	Периоды решетки			c/a	z XMg_3	Ат. Объем
	XMg_3	XMg_3	a_α	c_α			
	Отн.ед	Å			Отн.ед		Å ³
Mg	-	-	3,208	5,210	1.624		
Nd Mg_3	-	7,39	-	-		16	25,2
Gd Mg_3	-	7,33	-	-		16	24,6
Экспериментальные значения							
Литое	1	7,170	3,213	5,207	1,621	16	23.0
После ТО	0,38	7,231	3,216	5,213	1,621	16	23.6

³ Исследования выполнены Ашмариным А.А. (ИМЕТ РАН)

На рисунках 26 и 27 приведены результаты исследований на растровом сканирующем микроскопе FEI Verios 460 XHR в режиме обратно отражённых электронов с использованием электронно-зондового микроанализа. Из результатов микроанализа установлено, что интерметаллидная фаза содержит в атомных процентах больше всего магния, потом идет цинк и неодим, существенно меньше гадолиния (спектры 1 и 2 на рисунке 25). Наличие большой доли цинка объясняет пониженную величину периода решетки интерметаллидной фазы XMg_3 , поскольку атомный радиус цинка ($1,37\text{\AA}$) значительно меньше не только любых РЗЭ ($1,74\text{--}1,87\text{ \AA}$), но и самого магния ($1,6\text{ \AA}$). Если оценить средние значения атомных объемов фазы XMg_3 , в которой $\text{X} = 0,4\text{Zn} + 0,4\text{Nd} + 0,2\text{Gd} + 0,1\text{Y}$ в соответствии с данными микроанализа, то получим величину атомного объема $\sim 23,0\text{ \AA}^3$, что соответствует величине атомного объема образца.

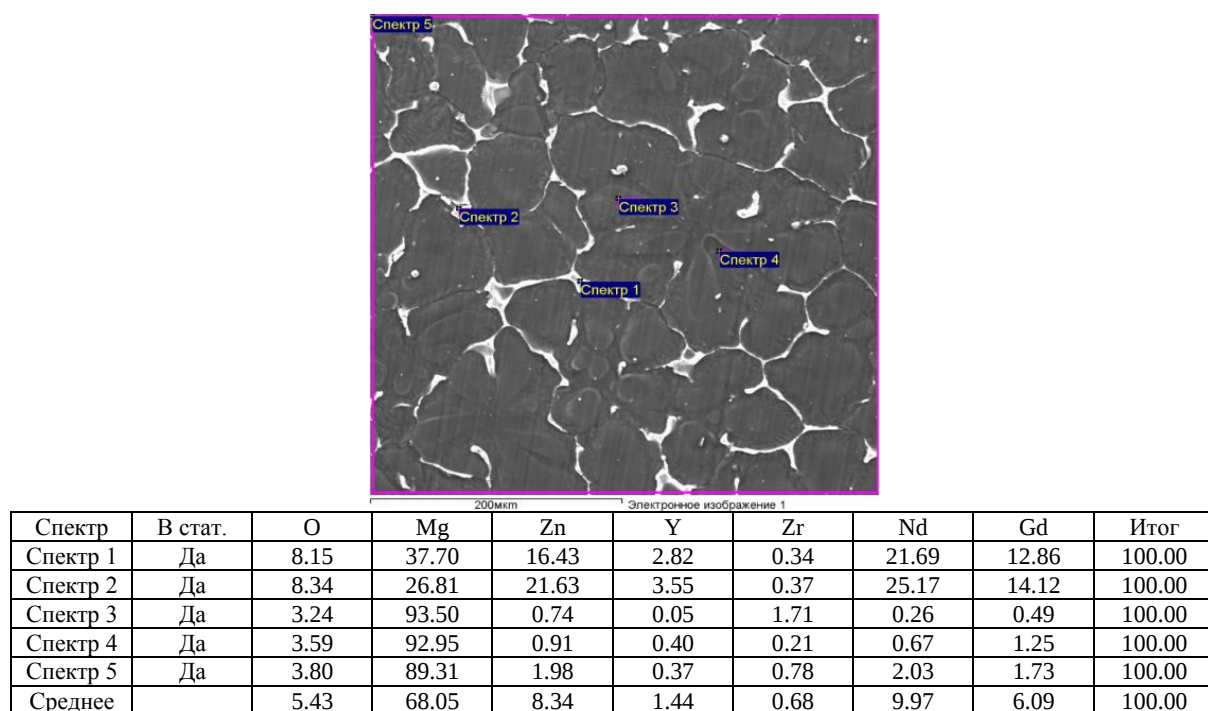
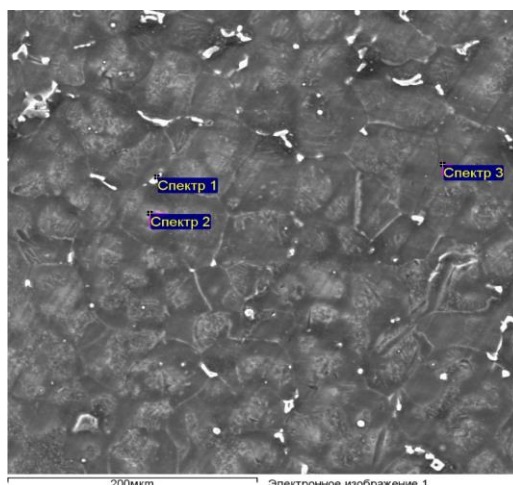


Рисунок 26. Микроструктура в обратно отраженных электронах и результаты электронно – зондового микроанализа образца литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr в литом состоянии



Спектр	В стат.	O	Mg	Al	Ca	Zn	Y	Zr	Nd	Gd	Итог
Спектр 1	Да	14.81	66.99	0.58	0.72	1.80	3.06	0.25	5.63	6.15	100.00
Спектр 2	Да	3.01	87.71		0.02	1.24	0.87	2.10	2.09	2.95	100.00
Спектр 3	Да	4.79	87.01		0.00	0.77	1.04	0.24	2.43	3.72	100.00
Макс.		14.81	87.71	0.58	0.72	1.80	3.06	2.10	5.63	6.15	
Мин.		3.01	66.99	0.58	0.00	0.77	0.87	0.24	2.09	2.95	

Рисунок 27. Микроструктура в обратно отраженных электронах и результаты электронно – зондового микроанализа образца литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr после термообработки

В таблице 21 также приведены также периоды решетки осевое отношение «с/а» ГПУ решетки α -твердого раствора на основе магния. Следует обратить внимание на то, что периоды решетки α -твердого раствора существенно превышают периоды решетки чистого магния, в особенности это относится к периоду решетки « a_c ». Это свидетельствует о том, что в твердом растворе растворены РЗЭ, радиусы атомов которых значительно превышает радиус атома магния. При этом в α -твердом растворе могут присутствовать только атомы Gd и Y, поскольку растворимость в магнии Nd ничтожна. Нужно отметить, что термическая обработка увеличивает период решетки твердого раствора, что свидетельствует об увеличении в нем содержания РЗЭ и об эффективности термообработки в плане обеспечения эффекта твердорастворного упрочнения.

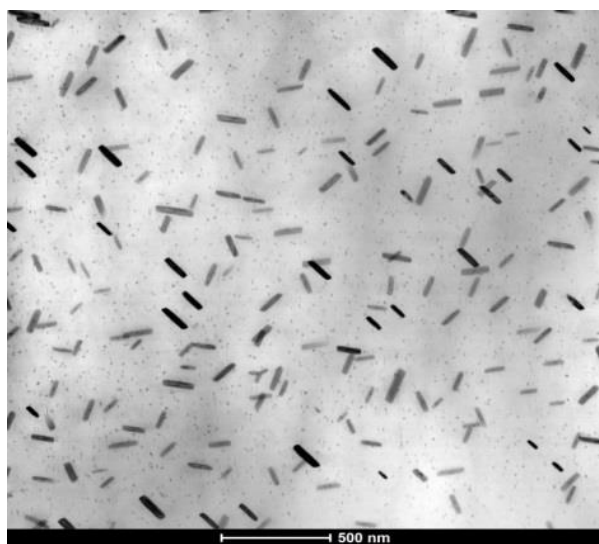
Кроме того, существует и другой, основной эффект упрочнения за счет выделения наноразмерных интерметаллидных фаз. Из приведенных на рисунке 20 рентгенограмм следует, что интенсивности рефлексов интерметаллидной фазы существенно снижается в результате термообработки. Относительные значения этих интенсивностей приведены в таблице 21. Однако полученная в обратно

отраженных электронах микроструктура образца, представленная на рисунке 23, показывает, что термообработка приводит к принципиальному изменению морфологии выделений интерметаллидов. После кристаллизации интерметаллиды концентрируются по границам зерен и не могут давать эффективного упрочнения. Вследствие маленьких размеров и низкой площади контакта с матрицей сплава они не могут эффективно блокировать движение дислокаций в матрице и препятствовать деформации материала, а также из-за возможного расслаивания между ними и матрицей сплава ввиду различия в их характеристиках термического расширения и механических свойствах.

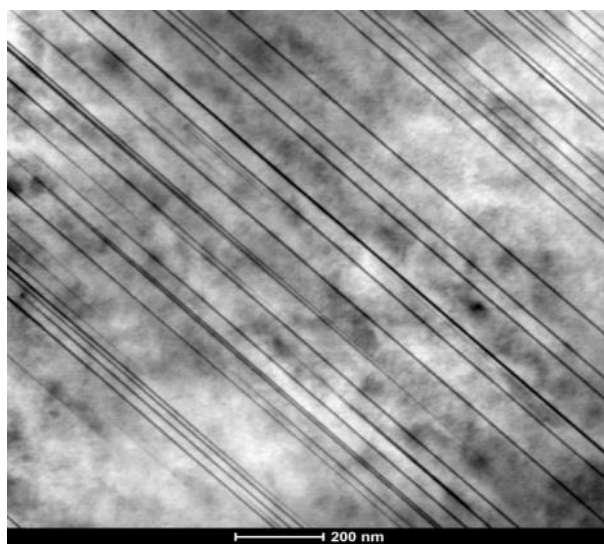
В результате термообработки дисперсные интерметаллиды рассредоточиваются в теле зерна, что приводит к значительному упрочняющему эффекту, при этом значительная часть интерметаллидов становится рентгеноаморфной, о чем свидетельствует резкое снижение интенсивности интерметаллидных рефлексов. Рентгеноаморфными становятся интерметаллидные частицы менее 10 нм. В этом плане эффективность термообработки можно оценивать по максимальному снижению интенсивности дифракционных линий интерметаллидных частиц.

Эффективность термообработки можно оценивать количественно с двух позиций. Во-первых, эффект твердорастворного упрочнения за счет замещения атомов магния атомами гадолиния и иттрия можно оценить на основе определения периодов решетки ГПУ твердого раствора. Чем выше период решетки, тем больше содержание атомов гадолиния и иттрия в твердом растворе, поскольку радиусы их атомов существенно выше, чем у магния. Во-вторых, эффект упрочнения за счет выделения интерметаллических частиц можно оценивать по величине интенсивности дифракции от интерметаллидных частиц XMg_3 , при этом чем меньше эта интенсивность, тем выше эффект упрочнения за счет выделения большего количества выделений дисперсных рентгеноаморфных частиц интерметалидов.

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследовалось⁴ атомное строение сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr. Структура материала в литом состоянии представлена на рисунке 28 и состоит из двух фаз – пластинчатой фазой с повышенным содержанием Gd, Nd и Zn с размерами по длинной оси 50 – 150 нм и пластинами LPSO-фазы с толщиной не более двух периодических слоёв.



а)



б)

Рисунок 28. Скопления пластинчатой фазы и LPSO-фазы с повышенным содержанием Nd, Gd и Zn в объеме зерна и по его границам. Литое состояние

Комплексное легирование редкоземельными элементами в совокупности с выбранным режимом термической обработки позволяет создать сложную структуру, содержащую одновременно три группы интерметаллидов: упрочняющие фазы β типа, γ типа и интерметаллиды циркония. В структуре одновременно присутствует 7 метастабильных фаз – β_n , β_t , β'' , β' , β_1 , γ' , γ'' , HAADF-STEM изображения ($h_{cp} a = 0.321 - 0.327$ nm, $c = 0.51$ nm) которых представлены на рисунке 29.

⁴ Исследования выполнены к.т.н. Заводовым А.В. (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

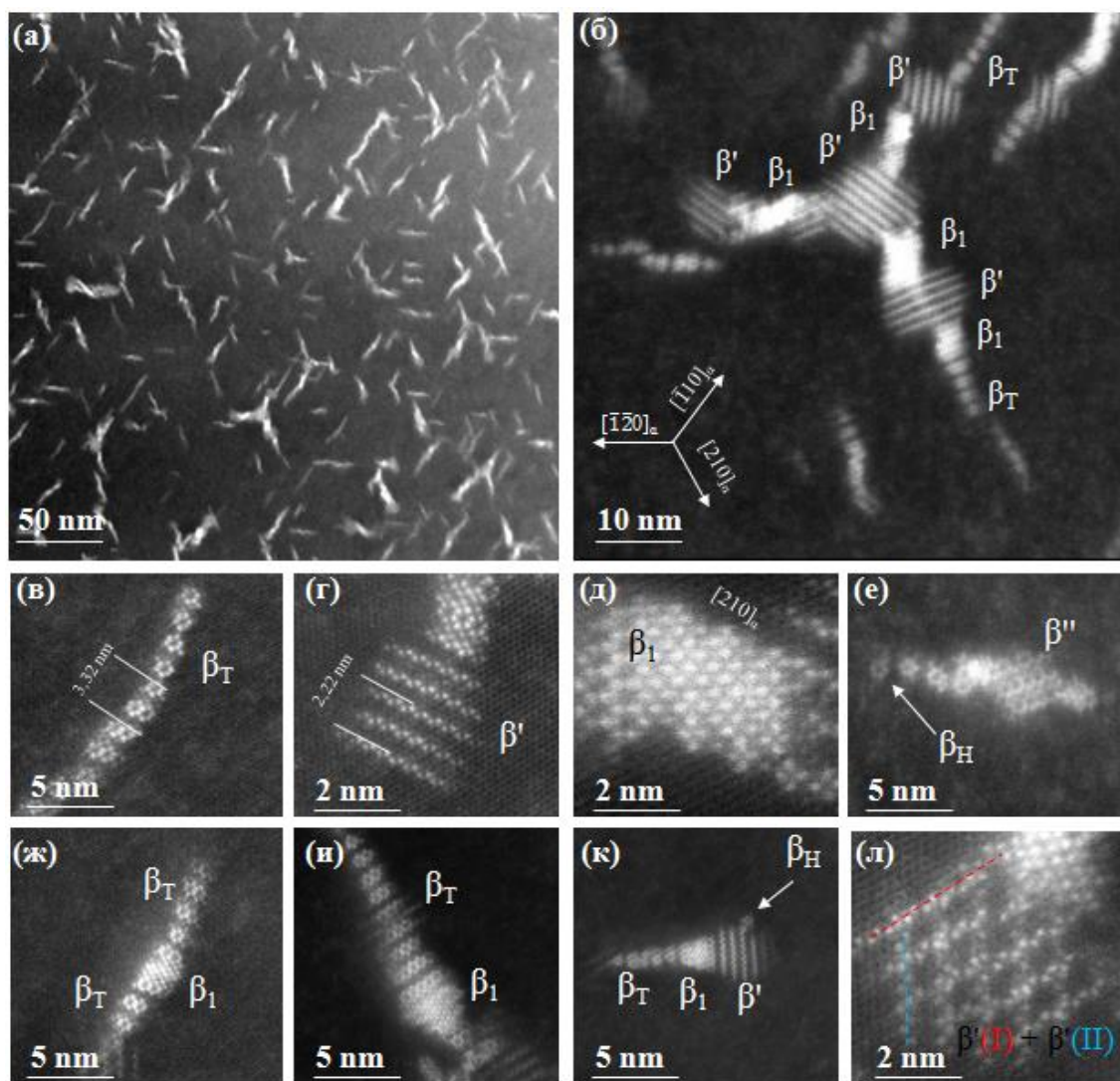


Рисунок 29. HAADF-STEM изображения метастабильных фаз в литейном магниевом сплаве системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr после термической обработки с параметрами старения 220 °С в течение 10 часов ($[001]_\alpha$):

а) общий вид; б), ж), и), к) наиболее распространенные в структуре выделения;

в), г), д), е) кристаллическая структура β'' , β_T , β' , β_1 фаз;

л) перекрытие двух β' фаз, ориентированных в двух направлениях α -Mg

Количественное соотношение данных фаз меняется в зависимости от времени выдержки. Основными для исследуемого режима термической обработки фазами являются β_T ($\text{Mg}_5\text{P}_3\text{Э}$), β' ($\text{Mg}_7\text{P}_3\text{Э}$), β_1 ($\text{Mg}_3\text{P}_3\text{Э}$) фазы, выделения типа $[\beta_T/\beta_1]$ и $[\beta_T/\beta_1/\beta']$, ориентированные в трёх направлениях типа $\langle \bar{1}10 \rangle_\alpha$, разделённых углом 120°.

Метастабильные фазы (β_H , β'' , β_T , β' , β_1 , γ' , γ'')

Сложный химический состав, большое количество редкоземельных элементов, а также параметры термической обработки обеспечивают формирование сложносоставных структур, образующихся тремя основными метастабильными фазами – β_T , β' и β_1 фазами. На изображениях в ориентации $[001]\alpha$ преобладают две фазы, показанные на рисунке 29 (а): β_T фаза в виде отдельных стержней и β' фаза в виде соединительных «островков».

Направление роста β_T выделений соответствует трём направлениям типа $\langle \bar{1}10 \rangle \alpha // \langle 010 \rangle \beta_T$, разделённых углом в 120° – то есть, перпендикулярно призматическим плоскостям типа $\{100\}\alpha$. Длина стержней β_T фазы достигает 22 нм. Структура β_T фазы (сбсо, $a = 0.65$ nm, $b = 3.32$ nm, $c = 0.51$ nm) показана на рисунке 29 (в) и представляет собой периодически повторяющиеся пары или тройки гексагонов, образованных РЗЭ (Nd, Gd и Y), разделённых участками твердого раствора α -Mg. Каждый последующий ряд гексагонов имеет смещение вдоль направления $\langle 100 \rangle \beta_T$ на половину ширины гексагона ($a_{\beta_T}/2 = a_\alpha \approx 0,32$ nm). Именно поэтому период b вдоль направления роста $\langle 010 \rangle \beta_T$ измеряется через каждые два ряда и составляет 3,32 нм ($1,66 \times 2$ nm). Вокруг метастабильных фаз на ширине 2-3 нм вокруг выделений происходит обеднение твердого раствора по редкоземельным элементам.

Помимо отдельных β_T выделений в структуре присутствуют составные типы выделений, показанные на рисунке 29 (ж-л):

1) иглы β_T с утолщением из β_1 -фазы, образующие блоки типа $[\beta_T/\beta_1]$ или $[\beta_T/\beta_1/\beta']$;

2) тройные структуры типа $[\beta_T/\beta_1/\beta']$. Такие выделения имеют то же направление роста, что и отдельные выделения β_T фазы – вдоль $\langle \bar{1}10 \rangle \alpha$. Размеры стержневидных структур достигают 25 нм.

Сочетание трёх подобных структур в одном месте приводит к образованию более сложных агломератов, представленных на рисунке 29 (б) с различным чередованием фаз.

Фазы β' (cbco $a = 0.66$ nm, $b = 2,22$ nm, $c = 0.51$ nm) и β_1 (f.c.c. $a = 0.69 - 0.70$ nm) показаны на рисунке 29 (г, д) отсутствуют в виде отдельных соединений, но входят в состав сложных образований из нескольких фаз.

Кроме указанных фаз, в структуре изредка наблюдаются отдельные образования β'' ($\text{Mg}_3\text{PЗЭ}$) фазы (hcp $a = 0.323$ nm, $c = 0.51$ nm), показанные на рисунке 29 (е, к). В некоторых случаях вблизи β'' фазы наблюдаются отдельные гексагоны β_{H} , отделённые от β'' областью обеднённого твердого раствора α -Mg.

Для всестороннего изучения структурных особенностей были получены и проанализированы HAADF STEM изображения вдоль ориентации $[100]_{\alpha}$, показанные на рисунке 30.

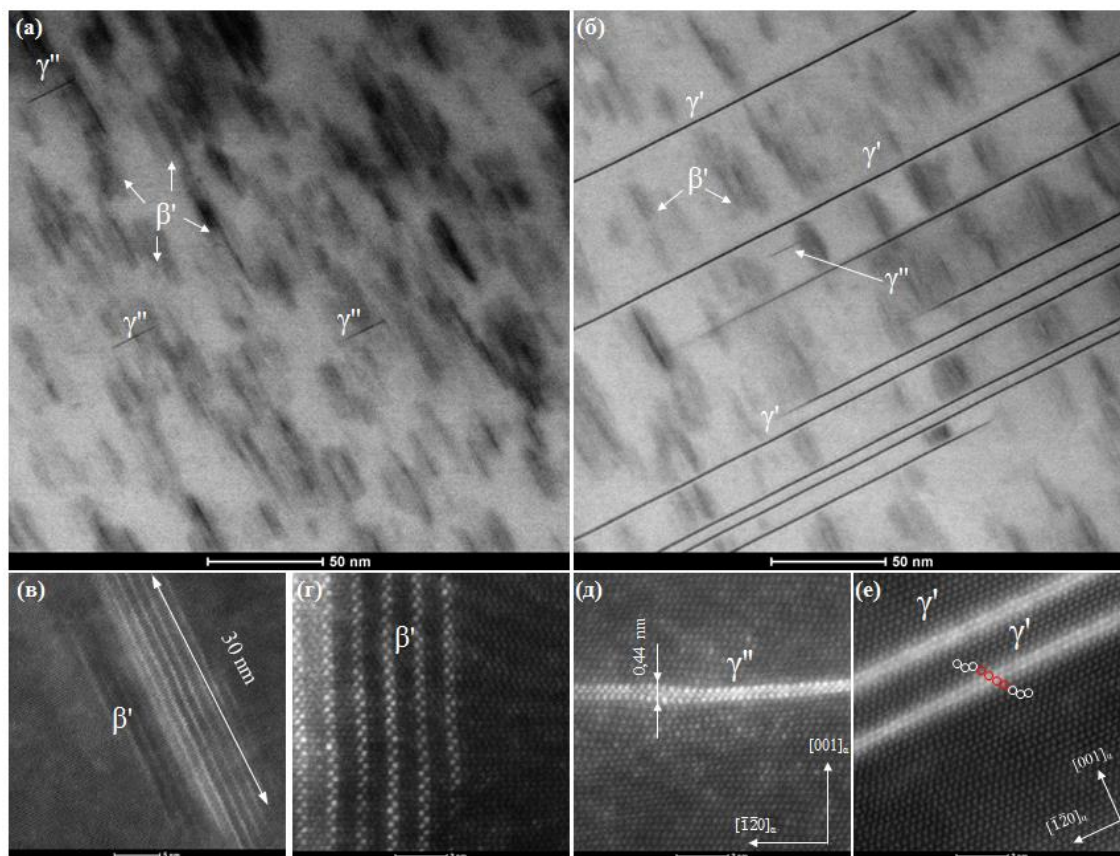


Рисунок 30. Метастабильные β' , γ' и γ'' фазы в литейном магниевом сплаве Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr после термической обработки с параметрами старения 220 °C в течение 10 часов ($[100]_{\alpha}$):

- а) общий вид; б) область с высоким содержанием γ' ;
- в), г), д) е) кристаллическая структура β' , γ' и γ''

Анализ изображений показал, что в данной ориентации видны только 3 фазы: β' , γ' и γ'' (рис. 30, а, б). Структура β' в ориентации $[100]\alpha//[100]\beta_1$ представляет собой периодические ряды атомов РЗЭ, разделённые α -Mg через каждые 1,12 нм. В этой ориентации, представленной на рисунке 30 (в, г), в отличие от изображений в ориентации $[001]\alpha//[001]\beta_1$, ряды атомов РЗЭ не имеют относительного смещения вдоль $[001]\beta_1$. Кроме пластин β' фазы в сплаве наблюдаются пластинчатые γ'' и γ' фазы, показанные на рисунке 30 (д, е). Длинные пластины γ' фазы представляют собой единичные блоки LPSO фаз в виде длинных пластин со структурой дефекта упаковки типа ABCA и показаны на рисунке 30 (е) с высоким содержанием Y и Zn. В данном случае γ' фаза содержится в малом количестве и расположена нерегулярно. Пересечений пластин γ' и β' фазы между собой не наблюдается. Также после старения присутствуют короткие пластины, структура которых идентична структуре γ'' фазы. Пластины γ'' фазы лежат в базисной плоскости, имеют чередование плотноупакованных слоёв типа АВА, но меньший период с (расстояние А-А), чем у α -Mg: 0,44 нм и 0,51 нм, соответственно, что показано на рисунке 30 (д). Длина пластин γ'' составляет 15-20 нм, толщина – одна высота элементарной ячейки (два межплоскостных расстояния). Помимо единичных блоков γ' фазы, LPSO-фазы, как показано на рисунке 31, могут быть представлены сеткой параллельных друг другу наноразмерных пластин, каждая из которых содержит определенное количество слоев, обогащенных легирующими элементами – иттрием и цинком.

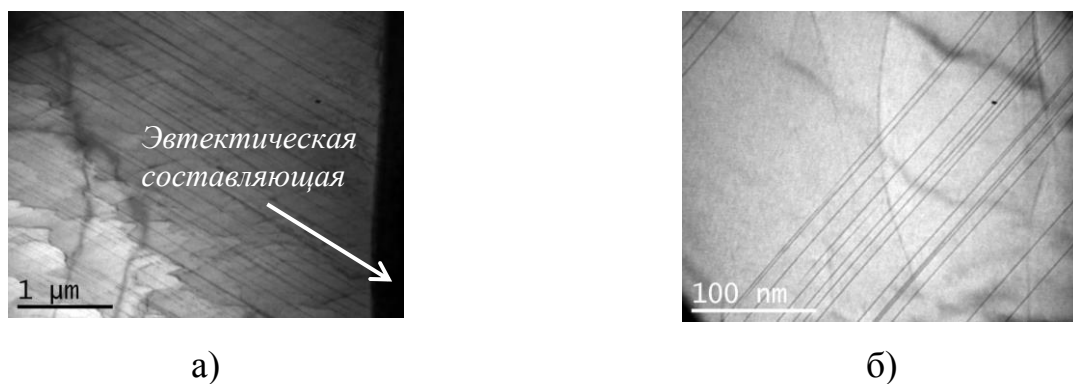


Рисунок 31. Структура литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr после термической обработки:

а) LPSO-фазы рядом с эвтектикой; б) LPSO-фаза в объёме зерна.

Крупные выделения β_1 фазы

Основной механизм упрочнения в сплавах системы Mg-РЗЭ заключается в распаде пересыщенного твердого раствора с выделением метастабильных фаз. Однако в реальных условиях всегда наблюдается структурная неоднородность, вызванная химической ликвацией и наличием границ зёрен. После проведения термической обработки в структуре присутствуют скопления крупных пластин в объёме зерна и частицы на границах, которые можно увидеть на рисунке 32. Дифракционный анализ позволил установить, что данные пластины и частицы являются β_1 фазой. Период их кристаллической решётки несколько больше (f.c.c. $a = 0.72 - 0.74$ nm), чем у наноразмерной β_1 фазы (f.c.c. $a = 0.69 - 0.70$ nm).

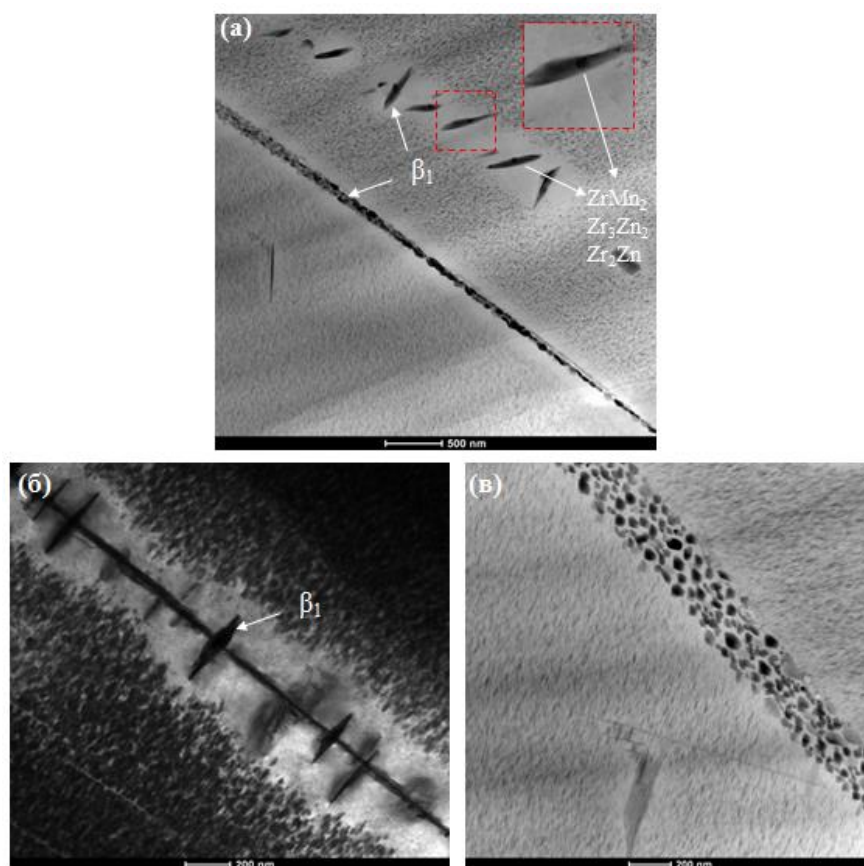


Рисунок 32. Фаза β_1 в литейном магниевом сплаве системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr после термической обработки с параметрами старения 220 °C в течение 10 часов:

- а) скопления пластин β_1 , растущих на частицах типа $ZrMn_2$;
- б) зона, свободная от выделений, вблизи крупноразмерной β_1 -фазы;
- в) сетка частиц β_1 -фазы на границе зерна

Из рисунка 32 (а) видно, что пластины β_1 фазы зарождаются гетерогенно на частицах, расположенных в центральной части пластин.

Стоит отметить, что оба типа выделений β_1 фазы (наноразмерная и крупная) образовались в процессе старения при одних и тех же условиях (220 °С, 10 ч). Однако гетерогенный характер зарождения позволяет при той же температуре достичь размера β_1 пластин на два порядка больше, чем при гомогенном распаде (500 и 5 нм соответственно). На границах зёрен также наблюдается сплошная сетка частиц β_1 фазы двух размеров и форм: округлые 20 – 110 нм, показанные на рисунке 32 (в). Ускоренному росту фазы при гетерогенном зарождении способствует несколько факторов. На границе раздела различных фаз возникают энергетические различия, связанные с разницей в поверхностных энергиях и энергиях связи, которые создают градиент энергии, способствующий диффузии атомов и молекул к границе раздела и их адсорбции на поверхности. Кроме того, наличие границы раздела снижает энергию активации для диффузии атомов, что способствует их более быстрой диффузии и росту фазы.

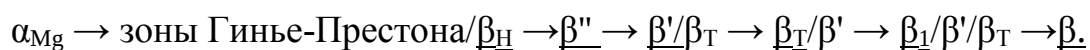
Образование большого количества устойчивых скоплений чужеродных атомов в виде «атмосферы» Коттрелла, особенно ультрадисперсных частиц вторых фаз, может тормозить движение дислокаций, что обеспечит повышенное сопротивление ползучести. Следовательно, сплавы с гетерогенной мельчайшей по всему объему структурой, устойчивой при рабочих температурах могут обладать более высокой жаропрочностью, чем сплавы типа твердых растворов [31], что правомерно по отношению к наноразмерной β_1 фазе. Однако ее крупные выделения могут способствовать обратному эффекту. Образование сетки крупных β_1 частиц приводит к обеднению приграничного слоя редкоземельными элементами и появлению зон свободных от выделений шириной 100 – 400 нм, показанных на рисунке 32 (а, б). Эти зоны также наблюдаются вокруг β_1 пластин в теле зерна. С одной стороны, зернограничные выделения могут реализовать дополнительный механизм упрочнения по границам зёрен. С другой стороны, формирование зон, свободных от выделений, является признанным фактором разупрочнения твердого раствора, в т.ч. вблизи границ зёрен.

Средний состав пластинчатой β_1 фазы, как и крупных частиц на границе приблизительно одинаков: Mg-17Zn-13Nd-7Gd-2Y, что удовлетворяет стехиометрии β_1 фазы $\approx \text{Mg}_3(\text{Zn, Re})$.

Проведенные исследования позволили установить следующий механизм эволюционных изменений в сплаве. В процессе старения основными упрочняющими выделившимися фазами являлись метастабильные фазы β типа, центрами зарождения которых являются зигзагообразные скопления и зоны Гинье-Престона. При повышении времени выдержки происходило повышение показателя твердости из-за роста указанных фаз. Практически полное отсутствие при исследуемом времени выдержки β_H и β'' фаз говорит о их росте и превращении в являющиеся основными для данного состояния сплава β' и β_T фазы. В структуре также формируются сложные структуры типа $[\beta_T/\beta_1]$ или $[\beta_T/\beta_1/\beta']$.

В указанных фазах происходит перераспределение растворенных элементов, продолжается рост β_1 фазы за счет растворения в ней таких модификаций как β'' , β' , β_T , β_H ввиду того, что частицы с большей поверхностной энергией имеют больший химический потенциал. Это приводит к тому, что растворенные молекулы переносятся на эти частицы, увеличивая их размер. В конечном итоге при дальнейшем увеличении времени выдержки при старении фаза β_1 может вырасти и образовать β фазу. Отмечены так же два механизма зарождения фазы β_1 – гомогенный (наноразмерные выделения) и гетерогенный (крупные выделения). Гетерогенный характер зарождения обусловлен присутствием интерметаллидов циркония (ZrMn_2 , Zr_3Zn_2 и Zr_2Zn), служащих центрами кристаллизации, и способствует ускоренному росту пластин крупной β_1 фазы, что не противоречит установленному ранее [122].

Таким образом, последовательность изменений в литейных магниевых сплавах Mg-PЗЭ-Zr выглядит следующим образом, что подтверждается, в том числе результатами подобных исследований для серийного сплава МЛ19 (Mg-Y-Nd-Zn-Zr) [123]:



Проведенные микроструктурные исследования позволили установить, что повышенные прочностные и жаропрочные характеристики сплава в первую очередь могут быть обусловлены наличием большого числа упрочняющих β' и β_T фаз. Наличие крупной β фазы говорит об эффекте «перестаривания» и ведет к разупрочнению материала, что отрицательно сказывается на характеристиках сплава.

Таким образом, на основании проведенных исследований, изучен общий фазовый состав литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr, характерный для выбранного режима термической обработки, который приведен в таблице 22.

Таблица 22. Фазовый состав литейного магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr, характерный для термической обработки со старением при температуре 220 °C в течение 10 часов.

№	Фаза	Кристаллическая решетка	Параметры решетки	Примечание
1	α -Mg	hexagonal	$a = 0.321 - 0.327 \text{ nm}$, $c = 0.51 \text{ nm}$	Твердый раствор
2	β_H	hexagonal	$a = 0.323 \text{ nm}$, $c = 0.51 \text{ nm}$	Гексагоны (агломераты атомов PЗЭ)
3	β''	hexagonal	$a = 0.32 \text{ nm}$, $c = 0.51 \text{ nm}$	Следы
4	β_T	cbco	$a = 0.65 \text{ nm}$, $b = 3.32 \text{ nm}$, $c = 0.51 \text{ nm}$	Преобладающая
5	β'	cbco	$a = 0.66 \text{ nm}$, $b = 2.22 \text{ nm}$, $c = 0.51 \text{ nm}$	Преобладающая
6	β_1	f.c.c.	$a = 0.69 - 0.70 \text{ nm}$ / $0.72 - 0.74 \text{ nm}$	Метастабильная (наноразмерные/ крупные выделения)
7	γ''	hexagonal	$a - n/d$, $c = 0.44 \text{ nm}$	Короткие пластины
8	γ'	hexagonal	Дефекты упаковки типа ABCA	Длинные пластины (единичный блок LPSO)
9	LPSO	-	-	Наноразмерные пластины, содержащие различное количество слоев, обогащенных иттрием и цинком
10	Zr_3Zn_2	tetragonal (tP)	$a = 0.79 \text{ nm}$, $c = 0.72 \text{ nm}$	Центры гетерогенного зарождения β_1 фазы
11	Zr_2Zn	tetragonal (tI)	$a = 0.70 \text{ nm}$, $c = 0.55 \text{ nm}$	
12	$ZrMn_2$	hexagonal	$a = 0.51 \text{ nm}$, $c = 0.83 \text{ nm}$	

3.7 Разработка методик проведения огневых испытаний

Проведение огневых испытаний требует применение специальных методик, регламентирующих процедуры подготовки, выполнения испытаний и оценки огневых характеристик. В Российской Федерации в настоящее время такие методики отсутствуют, что определило необходимость их разработки [124].

Разработанные за рубежом и внесенные в разделы 25 и 26 действующего Справочника по методам огневых испытаний авиационных материалов (Aircraft Materials Fire Test Handbook) [42] лабораторные методики проведения испытаний подразумевают использование сравнительно больших образцов, мощной керосиновой горелки и применяются для определения возможности использования магниевых сплавов в конструктивных элементах пассажирских кресел.

Схема используемого для испытаний оборудования приведена на рисунке 33 и представляет собой керосиновую горелку с расходом топлива 2 галлона в час. Испытываемые образцы имеют размеры: длина 508 мм, высота 38 мм, толщина 6,4 мм.

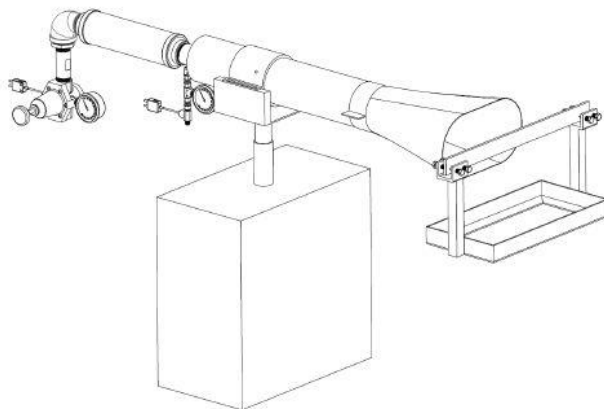


Рисунок 33. Схема испытательного оборудования для огневых испытаний образцов магниевых сплавов при воздействии пламени керосиновой горелки (раздел 25 Aircraft Materials Fire Test Handbook)

Методика испытаний заключается в воздействии на образец магниевого сплава открытого пламени температурой 927 ± 55 °C продолжительностью 4 минуты с обязательным требованием отсутствия воспламенения не ранее чем

через 2 минуты после начала испытаний с потерей массы образца после испытаний не более 10 %. Указанные условия и вероятность воспламенения магниевого сплава из-за их особенностей обуславливают необходимость организацию специализированного участка.

Проблемы с организацией отдельного специального участка для проведения огневых испытаний и необходимость изготовления большеразмерных образцов делает применение этой методики на этапе выполнения поисковых работ нецелесообразной. Ввиду этого корпорацией Airbus была предложена малоразмерная методика, использующая горелку Теклю с температурой пламени около 1100 °С, представленная на рисунке 34.



Рисунок 34. Малоразмерный стенд для проведения огневых испытаний на воспламеняемость образцов магниевых сплавов

Недостатком данной методики является отсутствие контакта пламени с испытываемым образцом, так как образец располагается на подложке из стального листа, и пламя воздействует непосредственно на данную подложку снизу. Это не позволяет достоверно оценить воспламеняемость магниевых сплавов.

Указанные проблемы определили необходимость разработки отечественных методик испытаний образцов при воздействии пламени с температурой 1100 °С по определению температуры воспламенения.

Схема разработанной методики приведена на рисунке 35.

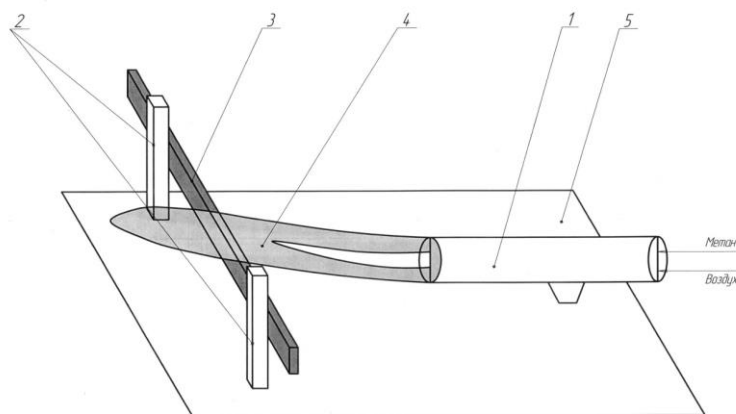


Рисунок 35. Схема оснастки для проведения сравнительных испытаний образцов магниевых сплавов на воспламеняемость при воздействии пламени с температурой 1100 ± 50 °С: 1 – газовая горелка, 2 – стойки для крепления испытываемых образцов, 3 – образец, 4 – пламя газовой горелки, 5 – металлическое основание

В качестве источника воспламенения использовалась газовая горелка с температурой пламени 1100^{+80}_{-50} °С. В качестве топлива используется метан, в качестве окислителя – воздух. Указанные условия обеспечивают на выходе из сопла устойчивое предварительно перемешанное пламя за счет принудительной подачи в зону горения одновременно: смеси метан + воздух (центральная внутренняя часть пламени), воздух (средняя часть пламени) и метан (внешняя часть пламени) [125].

Сущность методики заключается в воздействии на закрепленные на подложке из асбестовой ткани длинные образцы из магниевых сплавов пламени в течение 2 или 4 минут. Во время испытаний в образцы устанавливаются термопарные датчики, позволяющие осуществлять контроль температуры образца в зоне воздействия пламени.

Проведенные работы позволили впервые в РФ разработать⁵ отечественные методические материалы ММ 1.2.216-2021 «Определение температуры

⁵ Разработка методик и огневые испытания проводились под руководством д.т.н. Барботько С.Л. (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

воспламенения образцов магниевых сплавов» [83], позволяющие проводить огневые испытания на магниевых сплавах.

По разработанным методикам были проведены огневые испытания⁶ литейного магниевого сплава Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr в сравнении с серийным сплавом МЛ10, процесс испытаний приведен на рисунках 36, 37. По результатам испытаний установлено, что температура воспламенения литейного магниевого сплава Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr составила от 805 до 930 °С [126].

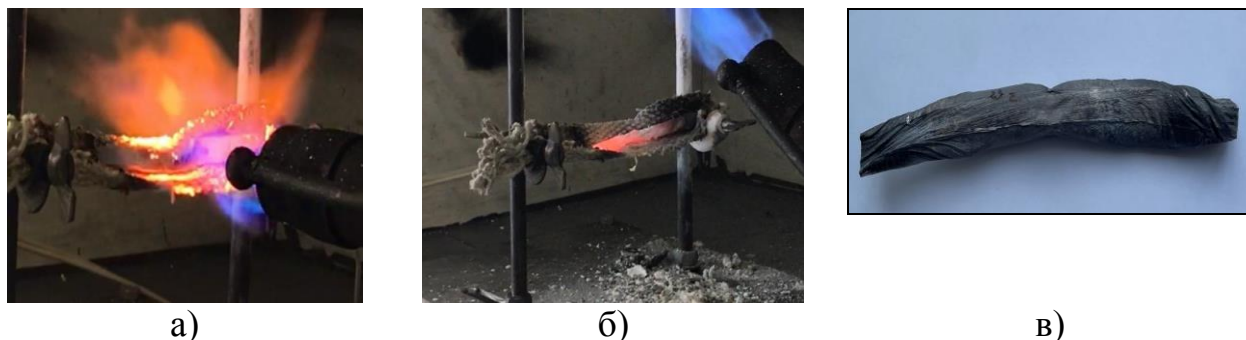


Рисунок 36. Сплав Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr в процессе испытаний:

- а) в процессе воздействия пламени; б) после возгорания;
- в) образец после проведения огневых испытаний

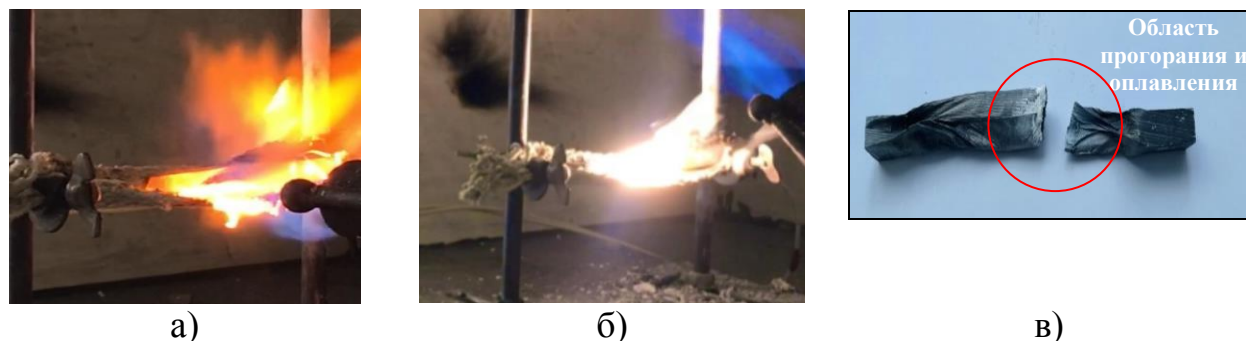


Рисунок 37. Сплав МЛ10 в процессе испытаний:

- а) в процессе воздействия пламени; б) после возгорания;
- в) образец после проведения огневых испытаний

В процессе проведения огневых испытаний образец сплава системы Mg-Y-Nd-Gd-Zn-Zr мгновенно покрывался защитной окисной пленкой, препятствующей взаимодействию с кислородом. Тем самым, образец не выгорал, а «скручивался», максимально сохраняя массу, потеря которой не превышала 0,4 %.

⁶ Огневые испытания выполнены Вольным О.С. (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

В случае с серийным магниевым сплавом МЛ10, горение продолжалось до полного расплавления зоны воздействия пламени, образующийся на поверхности слой окислов был не способен предотвратить контакт атомов магния с кислородом воздуха, что и приводило к полному выгоранию образца в месте воздействия пламени. Потеря массы составляла до 20 %.

3.8 Опробование разработанных сплавов в промышленных условиях

В производственных условиях НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, а также в производственных условиях АО «МКБ «Факел» и АО «АК «Рубин» изготовлены опытно-промышленные партии отдельно отлитых образцов и отливок из разработанных на основе проведенных исследований пожаробезопасного литейного магниевового сплава ВМЛ26⁷ и жаропрочного магниевового сплава ВМЛ25⁸. Исследованы и определены оптимальные режимы плавки, литья и термической обработки (температура и количество введения легирующих компонентов, температура и время рафинирования, выстаивания и заливки), обеспечивающие достигнутые характеристики:

Для подтверждения готовности разработанных технологий исследованы механические свойства, показавшие соответствующие требуемым характеристикам:

- для сплава ВМЛ25(Т6): $\sigma_B=270-280$ МПа; $\sigma_{0,2}=215-230$ МПа; $\delta= 3,0 -6,5\%$.
- для сплава ВМЛ26 (Т6): $\sigma_B=300-310$ МПа; $\sigma_{0,2}=190-220$ МПа; $\delta= 2,0 -6,5\%$.

На основании проведенных исследований выпущены технологические рекомендации и инструкции по изготовлению образцов и отливок из сплавов ВМЛ25 и ВМЛ26, включающие оптимальные режимы введения легирующих компонентов и термической обработки, обеспечивающие достигнутые характеристики, и методические материалы по проведению огневых испытаний:

⁷ Работы по разработке и исследованию пожаробезопасного литейного магниевового сплава ВМЛ26 выполнены совместно с Трофимовым Н.В. (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ).

⁸ Работы по разработке и исследованию жаропрочного литейного магниевового сплава ВМЛ25 выполнены совместно с к.т.н. Мухиной И.Ю., к.т.н. Уридией З.П. (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

- ТИ 1.595-24-638-2015 «Плавка и литье жаропрочного литейного магниевого сплава, легированного РЗМ» с литерой О₁ [127];
- ТИ 1.595-24-737-2015 «Термическая обработка жаропрочного литейного магниевого сплава, легированного РЗМ» с литерой О₁ [128];
- ТР 1.2.2872-2020 «Плавка, литье и термическая обработка литейного магниевого сплава марки ВМЛ26» [129];
- ТИ 1.595-24-1480-2021 «Изготовление фасонных отливок из магниевого сплава марки ВМЛ26» [130];
- ММ 1.2.216-2021 «Определение температуры воспламенения образцов магниевых сплавов» [131];
- ММ 1.2.217-2021 «Определение времени остаточного горения образцов магниевых сплавов при температуре 1100 °С» [132];
- Патент № 2562190 «Сплав на основе магния» [133];
- Патент № 2753660 «Пожаробезопасный высокопрочный литейный магниевый сплав» [134].

Изготовленные отливки приведены на рисунке 38. Изготовление велось в формы из холодно-твердеющих смесей. Анализ микроструктуры, рентгеноконтроль, анализ химического состава сплавов показали отсутствие каких-либо дефектов. Изготовленные опытно-промышленные партии использовались для выполнения работ по общей квалификации (паспортизации) разработанных сплавов, представленных в главе 4.



Рисунок 38. Отливки из разработанных литейных магниевых сплавов

ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВОВ ВМЛ26, ВМЛ25

Для проведения общей квалификации (паспортизации) в соответствии с разработанными ТИ 1.595-24-638-2015, ТР 1.2.2872-2020, ТИ 1.595-24-1480-2021 изготовлены опытно-промышленные партии и образцы сплавов ВМЛ25 и ВМЛ26, термообработка проводилась по режиму Т61 в соответствии с ТИ 1.595-24-737-2015 и ТР 1.2.2872-2020. В рамках паспортизации определялись следующие характеристики:

- физические свойства (удельные вес, электросопротивление, теплоёмкость, коэффициенты термического линейного расширения и теплопроводности);
- механические свойства (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение) при различных температурах (минус 70 °С; 25 °С; 200, 250, 300 °С);
- жаропрочные (предел длительной прочности) свойства;
- предела ползучести по остаточной деформации 0,2 %;
- пределы прочности и текучести при сжатии;
- малоцикловая усталость (МЦУ);
- ударная вязкость (КСУ);
- коррозионные (по потере массы, по количеству выделившегося водорода) свойства.

Результаты механических, жаропрочных и коррозионных свойств приведены в таблицах 23-27.

Таблица 23. Механические свойства пожаробезопасного литейного магниевого сплава ВМЛ26

Вид полуфабрикатов	Температура испытаний, °С	Вид термической обработки	Показатели механических свойств (минимальные значения)		
			Временное сопротивление, σ_B	Предел текучести, $\sigma_{0,2}$	Относительное удлинение, δ , %
Образцы, вырезанные из отливки диаметром 5 мм	-70	Т61	280	165	2,8
	20*		300	190	2,0
			275	175	4,5
	200		230	160	3,3
	250		230	150	3,6
	300		195	145	8,0
* Значения дополнительно определялись на отдельно отлитых образцах диаметром 12 мм					

Таблица 24. Механические свойства жаропрочного литейного магниевого сплава ВМЛ25

Вид полуфабрикатов	Температура испытаний, °С	Вид термической обработки	Показатели механических свойств (минимальные значения)		
			Временное сопротивление, σ_B	Предел текучести, $\sigma_{0,2}$	Относительное удлинение, δ , %
Образцы, вырезанные из отливки диаметром 5 мм	-70*	Т61	270	210	1,5
	20*		270	215	3,0
	200		250	175	6,0
	250		205	195	2,0
	300		195	170	2,6
* Значения определялись на отдельно отлитых образцах диаметром 12 мм					

Таблица 25. Показатели длительной прочности и ползучести пожаробезопасного литейного магниевого сплава ВМЛ26

Показатель		Вид полуфабрикатов	Вид т/о	Температура, °С, время испытания 100 ч/500ч		
Длительная прочность	Напряжение, МПа			200	250	300
		Вырезанные образцы, диаметром 10 мм	Т61	215/165	135/120	65/45
Предел ползучести		Вырезанные образцы, диаметром 8 мм		175/140	60/30	20/-

Таблица 26. Показатели длительной прочности и ползучести жаропрочного литейного магниевого сплава ВМЛ25

Показатель		Вид полуфабрикатов	Вид т/о	Температура, °С, время испытания 100 ч/500ч		
Длительная прочность	Напряжение, МПа			200	250	300
		Вырезанные образцы, диаметром 10 мм	Т61	185/135	100/90	40/30
Предел ползучести	Вырезанные образцы, диаметром 8 мм	175/140		85/30	-/-	

Таблица 27. Коррозионная стойкость сплавов ВМЛ26 и ВМЛ25

Марка сплава	Вид термической обработки	Коррозионная стойкость в 3% -ном р-ре NaCl	
		по водородному показателю за 48 ч, см ³ /см ²	по потере массы, г/м ² ·сут
ВМЛ26	Т61	0,78	5,19
ВМЛ25	Т61	9,50	15,61

4.1 Перспективы применения новых литейных магниевых сплавов

По результатам проведенной квалификации выпущены паспорта № 1945 на жаропрочный литейный магниевый сплав марки ВМЛ25 и № 2042 на пожаробезопасный высокопрочный литейный магниевый сплав марки ВМЛ26.

Наличие паспортов на материал является основным документом, показателем качества, позволяющим применять данные материалы в авиационной и оборонной отраслях.

Сравнительные характеристики разработанных сплавов с отечественными и зарубежными аналогами приведены в таблице 27.

Таблица 27. Превосходство разработанных сплавов в сравнении с отечественными и зарубежными аналогами

Наименование характеристики		Уровень свойств (минимальные значения)					
		ВМЛ26* (Т61)	ВМЛ25 (Т61)	МЛ5 (Т4)	МЛ10 (Т61)	МЛ19 (Т6)	WE43 (Т6)
				РФ			
Временное сопротивление при 20 °С, σ _в , МПа		300	270	235	230	220	230
Предел текучести при 20 °С, σ _{0,2} , МПа		190	210	90	140	120	130
Т _{воспл} , °С		802	-	579	~ 650	~ 700	680
Длительная прочность	σ ₁₀₀ ²⁵⁰ , МПа	135	100	44	69	113	-
	σ ₁₀₀ ³⁰⁰ , МПа	65	40	-	24,5	58	-

Жаропрочный литейный магниевый сплав ВМЛ25 предназначен для изготовления нагруженных деталей двигателей и агрегатов; корпусных деталей насосов, маслоагрегатов самолетов, вертолетов, специальной техники, эксплуатирующихся длительно при температуре от минус 70 °С до плюс 250 °С и кратковременно до плюс 300 °С в течении 100 ч.

Пожаробезопасный высокопрочный литейный магниевый сплав ВМЛ26 предназначен для нагруженных корпусных деталей двигателей и агрегатов, корпусных деталей насосов, деталей внутреннего набора и маслоагрегатов самолетов, редукторов вертолетов, специальной техники, работоспособных при температуре от минус 70 до плюс 250 °С.

ВЫВОДЫ

1. Установлены редкоземельные элементы (Sc, Lu, Er, Tm, Ho, Dy, Gd, Tb, Y, Sm, Nd), обладающие высокой растворимостью и повышенной способностью образовывать с магнием широкие области твердых растворов за счет невысокой разницы атомных радиусов, не превышающей 15 %, и небольшой разницы электроотрицательности (Юм-Розери В.).

2. Установлено качественное (Y, Nd, Gd) и количественное (до 10 масс. %) соотношение легирующих редкоземельных элементов, обладающих совокупностью благоприятных металлохимических (размерным фактором ($\leq 15\%$), электроотрицательностью ($\leq 0,2$)) факторов по отношению к магнию, способствующих формированию устойчивого состояния кристаллической решетки, при котором достигается максимальное для системы упрочнение твердого раствора.

3. Разработаны регрессионные модели прогнозирования по химическому составу прочностных свойств (временное сопротивление и предел текучести) магниевых сплавов системы Mg-PЗЭ-Zn-Zr, где в качестве PЗЭ выступают иттрий, неодим и гадолиний.

4. Исследовано влияние температурно-временных параметров термической обработки на физико-механические характеристики пожаробезопасного литейного магниевых сплава системы Mg-PЗЭ-Zr и показано, что оптимальным режимом термической обработки, обеспечивающим максимальное упрочнение ($\sigma_B \geq 300$ МПа), является: высокотемпературная выдержка при температуре 560 °С в течение 10 ч с последующим старением при температуре 220 °С в течение 10 ч.

5. Установлено, что легирование магния редкоземельными элементами, а также цинком и цирконием, в совокупности с разработанным режимом термической обработки обеспечивает формирование в структуре β (β_H , β'' , β_T , β' , β_1) и сложносоставных выделений типа $[\beta_T/\beta_1]$ и $[\beta_T/\beta_1/\beta']$, а также LPSO фаз, представленных как единичными блоками γ' и γ'' фаз, так и сеткой параллельных

друг другу наноразмерных пластин на их основе, содержащих различное количество слоев, обогащенных иттрием и цинком.

6. Установлена последовательность фазовых превращений фаз, протекающих в процессе термической обработки в магниевых сплавах системы Mg-PЗЭ-Zr, имеющая следующий вид: $\alpha_{\text{Mg}} \rightarrow \text{зоны Гинье-Престона} / \beta_{\text{H}} \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' / \beta_{\text{T}} \rightarrow \beta_{\text{T}} / \beta' \rightarrow \beta_{\text{L}} / \beta' / \beta_{\text{T}} \rightarrow \beta$.

7. Установлено, что интерметаллиды на основе циркония (ZrMn_2 , Zr_3Zn_2 и Zr_2Zn) служат центрами гетерогенного зарождения метастабильной β_1 и последующего ускоренного роста пластин, размер которых достигает 500 нм (при гомогенном зарождении размер фаз составляет до 5 нм), формирующих вокруг себя зоны, свободные от выделений шириной до 400 нм, разупрочняющие твердый раствор, в том числе вблизи границ зерен.

8. Разработаны и проведена общая квалификация (паспортизация) пожаробезопасного и жаропрочного литейных магниевых сплавов системы Mg-PЗЭ-Zr марок ВМ26 и ВМЛ25, обладающие высокими прочностными ($\sigma_{\text{B}} \geq 270 \dots 300$ МПа), жаропрочными ($\sigma_{100}^{250} \geq 100$ МПа, $\sigma_{100}^{300} \geq 40$ МПа) и огневыми ($T_{\text{воспл.}} = 800 \dots 1000$ °С) свойствами в сравнении с серийными магниевыми сплавами и зарубежными аналогами ($\sigma_{\text{B}} = 220 \dots 230$ МПа, $\sigma_{100}^{250} = 69 \dots 113$ МПа, $\sigma_{100}^{300} = 24,5 \dots 59$ МПа, $T_{\text{воспл.}} = 700 \dots 800$ °С).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники // В сб.: 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932-20007. М.: ВИАМ. 2007. С. 20-26.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. // Авиационные материалы и технологии. М.: ВИАМ. 2012, № 5. С. 7-17.
3. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. М.: ВИАМ. 2012, № 9. С. 157-166.
4. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Оценка пожаробезопасности полимерных материалов авиационного назначения: анализ состояния, методы испытаний, перспективы развития, методические особенности / под общ. Ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 424 с.
5. Юм-Розери В. Введение в физическое металловедение. Изд-во «Металлургия», Москва, 1964 г.
6. Юм-Розери В., Рейнор Г.В. Структура металлов и сплавов. Пер. с англ. Metallurgizdat, 1959.
7. Уманский Я.С. Физические основы металловедения. Metallurgizdat, 1949.
8. Darken L.S., Gurry R.W. Physical chemistry of metals. Mc. Graw-Hill Co. New York, 1953.
9. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. 1977 Т.1 стр.190
10. Бочвар А.А. Металловедение, М., Metallurgizdat, 1956, 495 с.
11. Воздвиженский В. М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М. изд-во «Металлургия», 1975, с.73.

12. Уридия З.П. Закономерности взаимодействия легирующих компонентов и их влияние на структуру, фазовый состав и свойства литейных магниевых сплавов системы Mg-Zn-Zr/ Диссер. На соиск. Уч. Ст. канд.тех.наук. 2013
13. Pauling L. – The Nature of Chemical Bond, Cornell. Univ. Res., 1950
14. Gordy W.–Physical Review, 1946, 69,604.
15. Даркен Л. С. Гурри Р. В. Физическая химия металлов. «Металлургиздат», 1960. 245 с.
16. Гшнейднер К.А. Сплавы редкоземельных металлов. М.: «Мир», 1965. 185 с.
17. Уоббер Дж. Металлургия и металловедение плутония и его сплавов / Дж. Уоббер, М.: Госатомиздат, 1962. С. 102.
18. Carapella L.A. Metal Progress, 48, 297, 1955
19. Hume-Rothery W., Mabbott G.W. and Channel-Evans K.M., Phil. Trans. Roy. Soc, 233A, 44, 1934
20. Koeneman J. Metcalf E.G. –«Trans. Am. Soc. Metals», 1959, v.51, p.1072-1081.
21. Корнилов И.И. и др. Металлохимические свойства элементов периодической системы Изд. Наука. М., 1966.
22. Рейнор Г.В. Металловедение магния и его сплавы. Пер. с англ. Е.А. Гальперина и Н.М. Тиховой. М., «Металлургия», 1964. 486 с. С ил.
23. Уманский Я.С. Физические основы металловедения. Metallurgizdat, 1949.
24. Агеев Н.В. Периодический закон Менделеева – основа науки о металлических сплавах. Сборник докладов по теории металлических сплавов. Изд-во АН СССР, 1952.
25. Тихова Н.М., Крысин Б.Т., Блохина В.А., Антипова А.П., Вологодина Н.И., Кондакова Л.В., Извеков Ю.М. в кн.: Редкие металлы в цветных сплавах. М., «Наука», 1970, с 175-181 с ил.
26. Рохлин Л.Л. Магниеые сплавы, содержащие редкоземельные

металлы. Издательство «Наука». 1980.

27. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975. 272 с.
28. Савицкий Е.М. Редкие металлы и сплавы. Физико-химический анализ и металловедение / Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов; Акад. Наук СССР, Ин-т металлургии им. А.А. Байкова. – М.: Наука, 1980. – 255 с.: ил. – Библиогр.: с. 236-253. – 2-70.
29. Фролов А.В., Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Уридия З.П. Влияние легирующих элементов и структурных факторов на жаропрочность магниевых сплавов. Труды ВИАМ. № 12. 2015. Ст. 1
30. Уманский Я.С. Физические основы металловедения. Металлургиздат, 1949.
31. Коттрелл А.Х. Дислокация и пластическое течение в кристаллах. Пер. с англ. М., Металлургиздат, 1958, с. 244.
32. Дриц М.Е. Магниево-алюминиевые сплавы и пути повышения их прочности.
33. Мальцев М. В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1964. 214 с. С ил.
34. Чухров М.В. Модифицирование магниевых сплавов М. «Металлургия», 1972. 176 с. С ил.
35. Эмли Е.Ф. «Основы технологии производства и обработки магниевых сплавов», М., «Металлургия» 1972, 488с с ил (с.128-194).
36. Волкова Е.Ф., Рохлин Л.Л., Овсянников Б.В. Современные деформируемые магниевые сплавы: состояние и перспективы применения в высокотехнологичных отраслях промышленности. Учебное издание. 2021.
37. ГОСТ 2856-79 Сплавы магниевые литейные. Марки.
38. Авиационные материалы. Справочник. Том 5. Магниево-алюминиевые сплавы, спецматериалы для трения. Припой. 2013
39. Дриц М.Е. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния. «Наука». 1977

40. Альтман М.Б., Лебедев А.А., Чухров М.В. Плавка и литьё лёгких сплавов Изд-во «Металлургия», Москва, 1969г. С.148-176.
41. Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В., Никитина Н.И., Тарытина И.Е. Магниевые сплавы, легированные кальцием // Металловедение и термическая обработка металлов. 2009. № 4. С. 14-19
42. Aircraft Materials Fire Test Handbook-DOT/FAA/AR-00/12
43. Магниевые сплавы, содержащие тяжелые земли: № WO 2011117628; заявл. 23.03.2011; опубл. 29.09.2011
44. Литейные магниевые сплавы: № WO 2005035811; заявл. 08.10.2004; опубл. 21.04.2005
45. Жаропрочные магниевые сплавы: № US 6767506; заявл. 14.03.2002; опубл. 27.06.2004
46. Безалюминиевый жаропрочный литой редкоземельный магниевый сплав: № CN 10114872; опубл. 07.11.2007
47. Высокопрочный высоко-цинковый жаропрочный магниевый сплав: № CN101235453; опубл. 29.02.2008
48. Жаропрочный магниевый сплав без Al и способ его приготовления: № CN101982553; опубл. 21.09.2010
49. Термостойкий магниевый сплав для литья и жаропрочного магниевого сплава: №JP200900767; заявл. 30.07.2008; опубл. 15.01.2009
50. Способ получения сплава на основе магния с высоким содержанием гольмия: № CN102146544; заявл. 25.03.2011; опубл. 10.08.2011
51. Высокопрочный жаропрочный сплав Mg-Er и способ его приготовления, пригодный для литья под низким давлением: № EP1308531; заявл. 03.01.2002; опубл. 07.05.2003
52. Редкоземельный магниевый сплав, содержащий сурьму, и способ его получения: № CN 109811162; заявл. 03.04.2019; опубл. 28.05.2019
53. Литье из жаропрочного магниевого сплава: № JP2005240130; заявл. 27.02.2004; опубл. 08.09.2005
54. Литье из жаропрочного магниевого сплава: № JP2005187896; заявл.

26.12.2003; опублик. 14.07.2005

55. Литейный магниевый сплав с редкоземельными металлами: пат. № RU 2617072; заявл. 06.10.2015 – 2015142214; опублик. 19.04.2017. Бюл. № 11
56. Сплав на основе магния и способ его получения: пат. № RU 2215056; заявл. 26.12.2001 – 2991135898/02; опублик. 27.10.2003. Бюл. №
57. Сплав на основе: пат. № RU 2218438; заявл. 26.12.2001 – 2001135786/02; опублик. 10.12.2003. Бюл. №
58. Литейный магниевый сплав: пат. № RU 2687359; заявл. 23.11.2018; опублик. 13.05.2019.
59. Волкова Е.Ф., Антипов В.В., Заводов А.В. Исследование тонкой структуры и фазового состава магниевого сплава ВМД16 в литом и гомогенизированном состояниях // Металловедение и термическая обработка металлов. 2019. № 3. С. 3-8
60. Акинина М.В., Мостяев И.В., Волкова Е.Ф., Алиханян А.А. Сравнительные исследования структуры, особенностей фазового состава и механических свойств деформированных полуфабрикатов из магниевого сплава ВМД16 // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 4 (69). С. 36-50
61. Волкова Е.Ф., Мостяев И.В., Акинина М.В. О природе жаропрочности деформированного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-P3Э. Металловедение и термическая обработка металлов. 2021. № 4 (790). С. 21-27
62. ГОСТ 804-93 Магний первичный в чушках. Технические условия.
63. ГОСТ 3640-94 Цинк. Технические условия.
64. ГОСТ 1467-67 Кадмий. Технические условия.
65. ТУ-48-4-210-72 Гадолиний металлический ГдМ-1
66. ТУ 48-4-529-90 Церий металлический ЦеЭ-0
67. ТУ 48-4-2004-72 Иттербий металлический ИтбМ-1
68. ТУ 48-4-214-72 Диспрозий металлический ДиМ-1

69. ТУ 48-4-212-72 Эрбий металлический ЭрМ-1
70. ТУ 1714-002-00545484-99 Лигатура магний-цирконий марки Л2.
71. ТУ 48-4-479-86 Лигатура магний-иттрий
72. ТУ 48-4-271-91 Лигатура магний-неодим МН
73. МИ 1.2.030-2011 Методика измерений теплоемкости материалов на основе тугоплавких соединений в диапазоне температур от 20 °С до 1400 °С
74. ГОСТ Р ИСО 22309-2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Микроанализ электронно-зондовый. Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектроскопии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше
75. ММ 1.2.122-2009 Измерение линейных размеров и определение ориентационных соотношений фаз в металлических материалах и сплавах на основе алюминия
76. ММ 1.595-17-225-2004 Измерение остаточных напряжений на анализаторе напряжений PSF – 3М фирмы RIGAKU
77. ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение
78. ГОСТ 11150-84 Металлы. Методы испытания на растяжение при пониженных температурах
79. ГОСТ 9651-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение при повышенных температурах
80. ГОСТ 25.502-79 Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Методы механических испытаний металлов. Методы испытаний на усталость
81. ГОСТ 10145-81 Металлы. Метод испытания на длительную прочность
82. ГОСТ 9.913-90 Единая система защиты от коррозии и старения. Алюминий, магний и их сплавы. Методы ускоренных коррозионных испытаний
83. ММ 1.2.216-2021 «Определение температуры воспламенения образцов магниевых сплавов»

84. Hildebrand J., Scott R. The solubility of Nonelectrolites. N.Y., 1950.
85. Mott B.M. – «Phil. Mag», 1957, Ser. 8, №2, p.259.
86. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов.
87. Свидерская З.А., Падежнова Е.М. Растворимость неодима и иттрия в твердом магнии // Известия АН СССР. Сер.: Металлы. 1971. № 6. 201-204
88. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л., Никитина Н.И. и др. Исследование сплавов систем Mg-Sc-Y-Mn и Mg-Gd-Y-Mn // Магниевые сплавы. М.: Наука, 1978. С. 82-85
89. Рохлин Л.Л., Бочвар Н.Р. Диаграмма состояния Mg-La-Ce // Известия АН СССР. Металлы. 1972. № 2. С. 193-197
90. Рохлин Л.Л., Бочвар Н.Р. Диаграмма состояния Mg-Nd-Pr // Metallovedenie цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1972. С. 58-61
91. Свидерская З.А. Тройные системы // Магниевые сплавы: справочник, М.: Металлургия, 1978. Т. 1. С. 33-61
92. Михеева В.И. Сплавы магния с алюминием и цинком. М.: Изд-во АН СССР, 1946. 196 с.
93. Clark J.B. Phase Relations in the Magnesium-Rich Region of the Mg-Al-Zn Phase Diagram // Transactions of American Society for Metals. 1961. Vol. 53. P. 295-306
94. Seifert H.J. Magnesium-Zinc-Zirconium // Ternary. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams: Reference book / ed. G. Effenberg, F. Aldinger, P. Rogl. Stuttgart: MSI, 2001. Vol. 18. P. 714-720
95. Дриц М.Ю., Рохлин Л.Л., Абрикина Н.П. Исследование совместной растворимости самария и цинка в твердом магнии // Известия вузов. Сер.: Цветная металлургия. 1986. № 2. С. 83-87
96. Kevorkov D., Medraj M., Li J. et al. The 400 °C isothermal section of the Mg-Al-Ca system // Intermetallics. 2010. Vol. 18. No. 18. P. 1498-1506

97. Рохлин Л.Л., Никитина Н.И. Фазовые равновесия в системе Mg-Dy-Zn // Известия АН СССР. Сер.: Металлы. 1992. № 3. С. 213-219
98. Lebrun N., Stamou A., Baetzner Ch. Et al. magnesium-Yttrium-Zinc // Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams. Stuttgart: MSI, 2001. Vol. 18. P. 702-710.
99. Ren. Y.P., Qin G.W., Pei W.L. et. Al. Isothermal section of the Mg-Al-Mn ternary system at 400 °C // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 479. P. 237-241.
100. Добаткина Т.В. О растворимости иттрия и цинка в твердом магнии // Известия АН СССР. Сер.: Металлы. 1979. № 2. С. 211-214
101. Дриц М.Е., Падежнова Е.М., Гузей Л.С. Исследования фазовых равновесий и свойств магниевых сплавов Mg-Y-Zr // Известия АН СССР. Сер.: Металлы. 1977. № 3. С. 218-221.
102. Дриц М.Е., Падежнова Е.М., Гузей Л.С. Диаграмма состояния Mg-Nd-Zr, в области, богатой магнием // Известия АН СССР. Сер.: Металлы. 1978. № 1. С. 218-220.
103. Падежнова Е.М., Добаткина Т.В., Муратова Е.В. О диаграмме состояния Mg-Y-La в области, богатой магнием // Металлы. 1983. № 4. С. 194-197.
104. Дриц М.Е., Падежнова Е.М., Добаткина Т.В. и др. Магниевый угол системы Mg-Y-Sc // Металлы. 1981. № 6. С. 206-210.
105. Крипьякевич П.И., Евдокименко В.И. Богатые магнием соединения бария и редкоземельных металлов цериевой подгруппы // Вестник Львовского университета им. Ивана Франко. Сер. : Химическая. 1969. № 11. С. 3-7
106. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л., Сирченко Н.П. Фазовые равновесия в системе Mg-Sm-Y // Известия вузов. Сер.: Цветная металлургия. 1983; 6. С. 78-82.
107. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л., Никитина Н.И. Диаграмма состояния Mg-Y-

- Gd в области, богатой магнием // Известия АН СССР. Сер.: Металлы. 1983. № 5. С. 215-219.
108. Рохлин Л.Л., Никитина Н.И. Исследование совместной растворимости самария и эрбия в твердом магнии // Металлы. 2002. № 2. С. 119-123.
109. Фролов А.В., Мухина И.Ю., Леонов А.А., Уридия З.П. Влияние легирования редкоземельными металлами на свойства и структуру литейного магниевого сплава экспериментального состава системы Mg-Zr-Zn-Y-Nd // Труды ВИАМ. 2016. № 3 (39). С. 3.
110. Дуюнова В.А., Леонов А.А., Трофимов Н.В., Ростовцева А.С. Особенности влияния качественного и количественного соотношения редкоземельных элементов в новом пожаробезопасном литейном магниевого сплаве // Металлы. 2021. № 6. С. 34-38
111. Дуюнова В.А., Леонов А.А., Трофимов Н.В. Исследования влияния редкоземельных элементов и термической обработки на структуру и свойства жаропрочного литейного магниевого сплава системы Mg-РЗМ-Zr // Металлы. 2020. № 5. С. 58-63
112. 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 МЛ9 в литом и термообработанном состояниях// Авиационные материалы и технологии. № 2 (59). 2020
113. Трофимов Н.В., Леонов А.А., Дуюнова В.А., Мухина И.Ю., Ростовцева А.С., Токарев М.С. Использование РЗМ как основной фактор, влияющий на повышение температуры воспламенения и механические свойства перспективного пожаробезопасного магниевого сплава // В сборнике: Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники. Материалы V Всероссийской научно-технической конференции. Москва. 2021. С. 125-138.
114. Новиков И.И. Теория термической обработки. М. Металлургия 1978. 389 с. С ил.

115. Антонов Е.Г., Арбузов В.М., Бабкин В.М., Бондарев Б.И., Бычков Е.П., Васильева Н.И., Воробьев Ю.А. и др. Магниевого сплавы. Ч. 2. Справочник. Технология производства и свойства отливок и деформированных полуфабрикатов. Изд. «Металлургия». 1978
116. Леонов А.А., Дуюнова В.А., Трофимов Н.В., Уридия З.П., Мухина И.Ю. Исследование влияния режимов термической обработки на структуру и свойства пожаробезопасного литейного магниевого сплава системы Mg-PZM-Zr // Металлы. 2023. № 1. С. 16-22.
117. ГОСТ 21073.0-75 Металлы цветные. Определение величины зерна. Общие требования
118. ГОСТ 21073.1-75 Металлы цветные. Определение величины зерна методом сравнения со шкалой микроструктур
119. ГОСТ 21073.2-75 Металлы цветные. Определение величины зерна методом подсчета зерен
120. ГОСТ 21073.3-75 Металлы цветные. Определение величины зерна методом подсчета пересечений зерен
121. ГОСТ 21073.4-75 Металлы цветные. Определение величины зерна планиметрическим методом
122. Bamberger M., Atiya G., Khawaled S., Katsman A., Comparison Study of Microstructure and Phase Evolution in Mg-Nd- and Mg-Gd-Based Alloys, Metall. Mater. Trans. A. 45 (2014) 3241–3253. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-2069-0>
123. 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 МЛ9 в литом и термообработанном состояниях // Авиационные материалы и технологии. № 2 (59). 2020.
124. Леонов А.А., Трофимов Н.В., Дуюнова В.А., Уридия З.П. Тенденции развития литейных магниевых сплавов с повышенной температурой воспламенения (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 2 (96). С. 3-9.
125. Barbot'ko S., Voliy O., Trofimov N., Leonov A., Sivenkov A., Gravit M.

Development and performing of a method of comparative flammability tests of magnesium alloys/ E3S Web of Conferences 320. 2021

126. Мостяев И.В., Трофимов Н.В., Леонов А.А. Магниевого сплава нового поколения с повышенной температурой воспламенения для элементов внутреннего набора планера // В книге: Молодежь и будущее авиации и космонавтики. Сборник аннотаций конкурсных работ XIV Всероссийский межотраслевой молодежный конкурс научно-технических работ и проектов. Москва. 2022. С. 193-195.
127. ТИ 1.595-24-638-2015 «Плавка и литье жаропрочного литейного магниевого сплава, легированного РЗМ» с литерой О₁
128. ТИ 1.595-24-737Э-2014 «Термическая обработка жаропрочного литейного магниевого сплава, легированного РЗМ» с литерой О₁
129. ТР 1.2.2872-2020 «Плавка, литье и термическая обработка литейного магниевого сплава марки ВМЛ26»
130. ТИ 1.595-24-1480-2021 «Изготовление фасонных отливок из магниевого сплава марки ВМЛ26»
131. ММ 1.2.216-2021 «Определение температуры воспламенения образцов магниевых сплавов»
132. ММ 1.2.217-2021 «Определение времени остаточного горения образцов магниевых сплавов при температуре 1100 °С»
133. Пат. 2562190 Российская Федерация, МПК: С22С 23/04, С22С 23/06. Сплав на основе магния / Каблов Е.Н., Антипов В.В., Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Уридия З.П., Фролов А.В., Леонов А.А.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ» 2014145124/02 заявл. 10.11.2014; опубл. 10.09.2015, бюл. № 25
134. Пат. 2753660 Российская Федерация, СПК С22С 23/04, С22С 23/06. Пожаробезопасный высокопрочный литейный магниевый сплав / Каблов Е.Н., Трофимов Н.В., Леонов А.А., Уридия З.П., Дуюнова В.А.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ» 2020136001 заявл. 02.11.2020; опубл. 19.08.2021, бюл. № 23

Благодарность

Автор выражает благодарность ведущему научному сотруднику НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ к.т.н. Мухиной И.Ю. за помощь и поддержку при выполнении работ по теме диссертации.

Автор выражает признательность за содействие в исследованиях, оказанное при выполнении работы:

д.т.н. Барботько С.Л. и ведущему инженеру Вольному О.С. – в части исследований стойкости магниевых сплавов к воздействию открытого пламени и разработки методик проведения огневых испытаний;

к.т.н. Заводову, начальнику сектора А.В. Филоновой Е.В., к.т.н. Ашмарину А.А. – в части исследований микроструктур пожаробезопасного литейного магниевого сплава;

Трофимову Н.В. – в части подготовки материала, исследований и разработки пожаробезопасного литейного магниевого сплава;

Щетининой Н.Д. – в части разработки математических моделей прогнозирования.

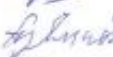
«УТВЕРЖДАЮ»
Заместитель генерального директора-
Главный инженер
АО «МКБ «Факел»

В.Г. Крайнов
«___» _____ 2020 г.
М.П.

АКТ
изготовления фасонных отливок из жаропрочного литейного магниевого
сплава, легированного РЗМ

В период с марта 2019 г. по март 2020 г. на АО «МКБ «Факел» изготовлены фасонные отливки из жаропрочного литейного магниевого сплава, легированного РЗМ. Опытная партия отливок в количестве 2,5 т. изготовлена в соответствии с ТИ1.595-24-638-2015 «Плавка и литьё жаропрочного литейного магниевого сплава, легированного РЗМ» и ТИ 1.595-24-737-2015 «Термическая обработка жаропрочного литейного магниевого сплава, легированного РЗМ», разработанных в рамках НИР шифр «Бриз» и предоставленной по Лицензионному договору №077-18-23 от 15.01.18 г. и Дополнительному соглашению №1 от 05.03.19 г. между ФГУП «ВИАМ» и АО «МКБ «Факел».

От АО «МКБ «Факел»:

 (Курчанов Г.И.)
 (Бензельский П.А.)
 (Арутюнов А.В.)

Заместитель главного
конструктора
Заместитель начальника
отдела
Начальник бюро
специалистов
металлургического профиля

От ФГУП «ВИАМ»:

Начальник НИО
Начальник лаборатории
Научный руководитель
раздела НИР,
начальник сектора
Ответственный исполнитель
раздела НИР, ведущий
научный сотрудник





В.А. Дуканова
А.А. Леонов
И.Ю. Мухина
З.П. Уридия