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

На правах рукописи

**АКИНИНА МАРИЯ ВЛАДИМИРОВНА**

# РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМИРУЕМОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La) С ПОВЫШЕННЫМ УРОВНЕМ ПРОЧНОСТНЫХ И ЖАРОПРОЧНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук
Волкова Екатерина Фёдоровна

Москва - 2024

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ……. 5
ВВЕДЕНИЕ…….. 6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР……..... 15
1.1 Теоретические основы создания высокопрочных и жаропрочных деформируемых магниевых сплавов……. 15
1.2 Серийные высокопрочные и жаропрочные деформируемые магниевые сплавы……..... 27
1.3 Выбор легирующих компонентов для создания высокопрочного сплава, обладающего жаропрочными свойствами……..... 30
1.4 Двойные диаграммы состояния……..... 36
1.4.1 Диаграмма Mg-Y……..... 36
1.4.2 Диаграмма Mg-Nd……..... 37
1.4.3 Диаграмма Mg-Zn……..... 39
1.4.4 Диаграмма Mg-Zr…….. 40
1.4.5 Диаграмма Mg-La……..... 41
1.4.6 Диаграмма Mg-Ca……..... 42
1.5 Многокомпонентные системы……..... 43
1.6 Некоторые особенности сплавов на основе системы Mg-Y……..... 52
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ……... 57
2.1 Объекты исследования ……..... 57
2.1.1 Приготовление сплава для исследования……..... 57
2.1.2 Изготовление прессованных полуфабрикатов……..... 58
2.2. Методы исследования……..... 60
ГЛАВА 3. КОМПОЗИЦИЯ СПЛАВА, ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВЫБОР ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СПЛАВА…….. 64
3.1 Композиция сплава…… 64

3.2 Исследование влияния легирующих элементов на основные механические свойства и выбор химического состава сплава……...…… 65
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛИТКОВ ДЕФОРМИРУЕМОГО ВЫСОКОПРОЧНОГО ЖАРОПРОЧНОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА ВМД16…….. 70
4.1 Исследование влияния технологических параметров выплавки слитков деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16 на структуру, фазовый состав и механические свойства сплава в литом состоянии…….. 70
4.2 Структура и механические свойства слитков высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16, отлитых в промышленных условиях…… 80
4.3 Исследование влияния гомогенизационного отжига на структуру слитков высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16……... 84
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПРЕССОВАННЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕФОРМИРУЕМОГО ВЫСОКОПРОЧНОГО ЖАРОПРОЧНОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА ВМД16……... 95
5.1 Исследование влияния температуры деформации на свойства высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16. Определение допустимой степени деформации и выбор режима деформации (прессования) сплава ВМД16…….. 95
5.2 Исследование влияния технологических параметров изготовления прессованного прутка Ø 45 мм из высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16 на его микроструктуру и механические свойства, выбор режима деформации…… 98

5.3 Исследование влияния режимов термической обработки на микроструктуру и механические свойства прессованного прутка Ø 45 мм из высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16……..... 109

5.4 Структура и механические свойства прессованных полуфабрикатов из высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16, изготовленных в промышленных условиях……..…..... 115

5.4.1 Отработка технологии изготовления, исследование микроструктуры и определение механических свойств прессованных полуфабрикатов (пруток Ø 60 мм, полоса сечением 16×65 мм) из высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16……..…… 115

5.4.2 Исследование микроструктуры и определение механических свойств прессованных полуфабрикатов (пруток Ø 161 мм, полоса сечением 40×310 мм) из высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16……..... 119

ГЛАВА 6. СВОЙСТВА ДЕФОРМИРУЕМОГО ВЫСОКОПРОЧНОГО ЖАРОПРОЧНОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА ВМД16 ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ…… 132

ГЛАВА 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕФОРМИРУЕМОГО ВЫСОКОПРОЧНОГО ЖАРОПРОЧНОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА ВМД16 (ПРЕССОВАННЫЕ ПОЛУФАБРИКАТЫ)……..…… 139

ЗАКЛЮЧЕНИЕ…… 145

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ……..... 148

БЛАГОДАРНОСТЬ……. 164

# ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

РЗЭ – редкоземельные элементы;

ОЦК – объемоцентрированная кубическая решетка;

ГПУ – гексагональная плотноупакованная решетка;

LPSO-фазы – самоорганизующиеся упорядоченные длиннопериодные фазы (long period stacking ordered phases);

ТМО – термомеханическая обработка;

МТО – механико-термическая обработка;

ВТМО – высокотемпературная термомеханическая обработка;

НТМО – низкотемпературная термомеханическая обработка;

Т/о – термическая обработка;

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

ОМ – оптическая микроскопия;

ДТА – дифференциальный термический анализ;

$\sigma_В$ – временное сопротивление, МПа;

$\sigma_{0,2}$ – предел текучести, МПа;

Е – модуль нормальной упругости при растяжении, ГПа;

$\delta$ – относительное удлинение, %;

$\sigma^c_{0,2}$ – предел текучести при сжатии, МПа;

$\Psi$ – относительное сужение, %;

МЦУ – предел малоцикловой усталости;

V – скорость коррозии, г/м$^2$ в сутки;

$\gamma$ – плотность, кг/м$^3$.

# ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы**

Авиационно-космическая промышленность является одной из самых высокотехнологичных отраслей и в настоящее время претерпевает серьезные изменения. Это вызвано главным образом ускоренным темпом изменений в мировой экономике и современным характером конкуренции. Технологический портфель отрасли меняется весьма динамично, пополняясь новыми образцами продукции и далеко не всегда «открытыми» разработками.

Характерной особенностью развития авиационно-космической промышленности на данный момент является развитие технологий, которые могут найти свое применение для производства как гражданской, так и военной техники, иными словами активно развиваются технологии двойного назначения.

Новые конструкционные материалы являются одним из основных сегментов авиастроения, в котором в той или иной степени проявляются переломные моменты технологической эволюции сектора. Исторически развитие авиации было направлено на преодоление двух барьеров – максимальных высот и скоростей полета [1].

Одним из самых эффективных способов улучшить динамику полета авиационной техники остается снижение массы самой конструкции, двигателя, систем и оборудования [2].

Снижение массы в значительной степени может быть достигнуто за счет внедрения новых легких конструкционных материалов.

Условия эксплуатации изделий авиационной техники предопределяют жесткие требования к материалам, от качества которых в существенной мере зависят надежность и конкурентоспособность летательных аппаратов. Они должны обеспечить прочность конструкции при воздействии значительных силовых нагрузок, повышенных и пониженных температур, обладая при этом минимальным удельным весом. Поэтому при разработке материалов ключевыми параметрами

являются: весовая эффективность, надежность и ресурс, объединенные понятием «качество авиационных материалов» [3].

Для материалов, отправляющихся в полёт, важна не просто прочность, а удельная прочность (отношение прочности к удельному весу). «Летающие» металлы должны быть лёгкими. И это при большой абсолютной прочности. Деформируемые сплавы на основе магния во многом отвечают поставленной задаче. Магниевые сплавы являются наиболее легкими металлическими конструкционными материалами, по степени прочности на единицу своего веса они превосходят некоторые легированные стали и алюминиевые сплавы [4, 5]. Использование конструкционных материалов на магниевой основе обеспечивает дополнительное преимущество в виде уменьшения массы и позволяет изыскивать новые способы облегчения конструкции.

Кроме того, известно, что магниевые сплавы по сравнению с другими металлическими материалами обладают такими существенными преимуществами, как: высокая удельная жесткость (при изгибе они превосходят по значениям этой характеристики стали и алюминиевые сплавы на 50 % и 20 %, соответственно), высокая удельная вибрационная прочность магниевых сплавов (с учетом демпфирующей способности значения этой характеристики почти в 100 раз больше, чем у дюралюмина, и в 20 раз больше, чем у легированной стали), способность работать в широком диапазоне температур – от криогенных (-70 ºС) до высоких (+250 ºС), стабильность механических свойств при длительном хранении благодаря практически полному отсутствию способности естественно стариться [4, 5].

Магниевые сплавы являются весьма многообещающей альтернативой некоторых алюминиевых сплавов, которые в настоящее время широко используются в самолетостроении. Практическую значимость имеет тот факт, что масса деталей, изготовленных из магниевых сплавов, примерно на 25 % ниже, чем из алюминиевых, в связи с чем применение деформируемых магниевых сплавов в конструкциях летательных аппаратов (самолетов, вертолетов, ракет, снарядов и др.), обеспечивая снижение их массы, улучшает тем самым летно-технические

характеристики (дальность и скорость полета, увеличение объема полезной нагрузки и т.д.) и повышает экологическую безопасность.

За рубежом спрос на передовые магниевые сплавы для изготовления деталей летательных аппаратов как коммерческой, так и военной авиации продолжает расти и разработка магниевых сплавов, обладающих одновременно повышенными механическими характеристиками, такими как прочность и пластичность, остается весьма востребованной.

Для успешной конкуренции с алюминиевыми сплавами необходимо повысить на 10 - 15 % значения временного сопротивления и пределов текучести при растяжении и сжатии деформируемых магниевых сплавов.

В некоторых случаях условия эксплуатации деформируемых магниевых сплавов в конструкции предусматривают использование области повышенных рабочих температур (150 - 250) ºС. Температурный интервал эксплуатации существующих серийных высокопрочных деформируемых магниевых сплавов ограничен 100 - 150 ºС. Серийные деформируемые жаропрочные магниевые сплавы не отличаются достаточно высокими прочностными характеристиками при повышенных температурах и в то же время обладают неудовлетворительными прочностными характеристиками при комнатной температуре.

Таким образом, возникает необходимость в разработке новых деформируемых сплавов на основе магния с более высоким и стабильным уровнем свойств при повышенных температурах и сохранением хороших прочностных характеристик при нормальной температуре, а также в разработке серийных технологий их производства.

С позиции повышения уровня механических свойств при нормальной температуре наиболее перспективной системой легирования деформируемых магниевых сплавов является система Mg-Zn-Zr. Сплавы этой системы характеризуются высокой прочностью при нормальной температуре и удовлетворительной коррозионной стойкостью. Сбалансированное легирование сплавов системы Mg-Zn-Zr определенными редкоземельными элементами (РЗЭ),

оказывающими благоприятное воздействие на структуру и фазовый состав сплава, позволяет повысить их прочность при повышенных температурах, а при нормальной температуре сохранить необходимый запас пластичности.

Особого внимания заслуживает предположение о возможном проявлении синергетического эффекта при совместном легировании магния элементами иттриевой и цериевой подгрупп РЗЭ в определенных количествах. Легирование несколькими РЗЭ, относящимися к разным подгруппам, позволяет усилить эффект упрочнения твердого раствора и, как следствие, повысить прочностные характеристики магниевых сплавов [6, 7].

В связи с вышеизложенным, задача создания нового поколения деформируемых высокопрочных жаропрочных магниевых сплавов, легированных РЗЭ, остается весьма актуальной.

**Цель работы** – разработка нового деформируемого магниевого сплава, легированного редкоземельными элементами (иттрием, неодимом, лантаном), обеспечивающего комплекс основных механических свойств прессованных полуфабрикатов ($\sigma_B \geq 320$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 230$ МПа, $\delta_5 \geq 12{,}0$ %), интервал температуры эксплуатации изделий длительно – до 200 °С, кратковременно – до 300 °С, и научно обоснованной технологии получения прессованных полуфабрикатов из него.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Обоснование выбора легирующих элементов, входящих в состав деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La).

2. Исследование влияния технологических параметров выплавки слитков на структуру, фазовый состав и основные механические свойства ($\sigma_B$, $\sigma_{0,2}$, $\delta_5$) деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La) в литом состоянии.

3. Исследование влияния термической обработки (гомогенизационного отжига) на структуру, фазовый состав и основные механические свойства ($\sigma_B$, $\sigma_{0,2}$, $\delta_5$) деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La) в литом состоянии, выбор режима гомогенизационного отжига.

4. Исследование влияния технологических параметров деформации и режимов термической обработки на структуру, фазовый состав и основные механические свойства ($\sigma_B$, $\sigma_{0,2}$, $\delta_5$) прессованных полуфабрикатов из деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La).

5. Определение механических свойств прессованных полуфабрикатов из деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La) в интервале температур от -70 до +300 °С в рамках общей квалификации (паспортизации).

**Научная новизна работы**

1. Практически подтверждена возможность реализации синергетического эффекта от совместного легирования магния элементами иттриевой и цериевой подгрупп РЗЭ в установленных пределах на примере разработанного деформируемого магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La), что выразилось в достижении высокого уровня прочностных и жаропрочных характеристик за счет формирования новых интерметаллидных фаз сложного состава.

2. Выявлены и изучены особенности влияния бесфлюсовой плавки на структуру и свойства деформируемого магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La) в литом состоянии. Установлено, что использование защитной газовой атмосферы в процессе проведения бесфлюсовой плавки приводит к снижению содержания примесей в слитках (в 1,3 - 5 раз) и как следствие, к улучшению коррозионной стойкости сплава (практически в 5 раз), а также способствует

формированию высокодисперсных интерметаллидов – цирконидов цинка и вызывает повышение прочностных свойств сплава в литом состоянии на 9 - 15 %.

3. Доказан факт зарождения самоорганизующихся упорядоченных длиннопериодных фаз (long period stacking ordered phases) – LPSO-фаз в литом состоянии и дальнейшее их сохранение в гомогенизированном и деформированном состояниях деформируемого магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La).

4. Установлено, что расположение LPSO-фаз как в объёме зерен, так и в виде блоков в многослойных фрагментах эвтектической составляющей, и равномерное распределение высокодисперсных интерметаллидных включений размером (70 - 100 нм), в том числе, частиц цирконидов цинка, в объеме зерен сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La) в совокупности способствуют достижению повышенного уровня прочностных свойств прессованных полуфабрикатов в исходном состоянии в широком интервале температур ($\sigma_В \geq 320$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 230$ МПа, $\delta_5 \geq 12{,}0$ %, $\sigma_В^{-70} \geq 375$ МПа, $\sigma_{100}^{200} = 167$ МПа, $\sigma_{0,2/100}^{200} \geq 98$ МПа).

**<u>Положения, выносимые на защиту</u>**

1. Обоснование выбора легирующих элементов, входящих в состав деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La).

2. Установленные особенности влияния бесфлюсовой плавки и термической обработки (гомогенизационного отжига) на структуру и основные механические свойства ($\sigma_В$, $\sigma_{0,2}$, $\delta_5$) деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La) в литом состоянии.

3. Установленные особенности влияния технологических параметров деформации и термической обработки (рекристаллизационного отжига) на структуру, фазовый состав и основные механические свойства ($\sigma_В$, $\sigma_{0,2}$, $\delta_5$)

прессованных полуфабрикатов из деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La).

4. Результаты определения механических свойств прессованных полуфабрикатов из деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La) в интервале температур от -70 до +300 °С в рамках общей квалификации (паспортизации).

**Личный вклад автора** состоит в выполнении всех этапов диссертационного исследования, включающих анализ научно-технической литературы, участии в разработке экспериментальных композиций, выборе состава деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La) и оформлении заявки на охраноспособное техническое решение (изобретение), участии в выборе технологических параметров и технологическом сопровождении выплавки слитков, разработке режима гомогенизационного двухступенчатого отжига слитков, выборе технологических параметров изготовления прессованных полуфабрикатов (полоса, пруток), участии в разработке программы общей квалификации (паспортизации), обработке и анализе полученных экспериментальных данных, в том числе в разработке необходимой научно-технической документации, написании научных публикаций и выступлениях с докладами на научных конференциях.

**Практическая значимость**

1. Разработан и защищен патентом RU 2554269 химический состав высокопрочного жаропрочного магниевого сплава марки ВМД16, легированного РЗЭ (Y, Nd, La), который обеспечивает высокий уровень прочности в широком интервале температур, а при нормальной температуре сохраняет необходимый запас пластичности прессованных полуфабрикатов ($\sigma_B^{300} \geq 165$ МПа, $\sigma_B \geq 320$ МПа, $\delta_5 \geq 12{,}0$ %).

2. Разработаны технология изготовления и режим термической обработки (гомогенизационного отжига) слитков деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La) марки ВМД16 и выпущена технологическая рекомендация ТР 1.2.2828-2020 «Бесфлюсовая плавка и литье слитков из жаропрочного магниевого сплава марки ВМД16». Технология опробована в производстве ООО «СОМЗ».

3. Разработана технология изготовления прессованных полуфабрикатов из деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La) марки ВМД16 и выпущена технологическая инструкция ТИ 303.85.0647-13 «Полоса, пруток прессованные из магниевого сплава ВМД16. Изготовление (опытная партия)», а также технические условия ТУ 1-804-531-2013 «Прессованные полуфабрикаты (полоса, пруток) из магниевого сплава марки ВМД16». Технология опробована в производстве ПАО «КУМЗ».

4. Проведены всесторонние исследования свойств деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La). Выпущен паспорт на сплав марки ВМД16.

**Достоверность** полученных в работе **результатов** обеспечена и подтверждается большим объемом проведенных исследований с использованием аттестованного, поверенного современного оборудования при проведении экспериментов, а также апробацией результатов работы.

**Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались на конференциях:

- Доклад «Пути повышения основных механических характеристик магниевых деформируемых сплавов» на III Всероссийской научно-технической конференции «Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники» (г. Москва, Россия, 17 июля 2017 г.)

- Доклад «Перспективы применения магниевого деформируемого LPSO-фазосодержащего сплава нового поколения в изделиях современной авиационной техники» на V Всероссийской научно-технической конференции «Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники» (г. Москва, Россия, 19 июля 2021 г.).

- Доклад «Легкие и прочные деформируемые сплавы на магниевой основе для изделий ракетно-космической отрасли» на XXII Научно-технической конференции учёных и специалистов (г. Королёв, Россия, 13 – 17 сентября 2021 г.).

**Публикации**

По теме диссертации опубликовано 8 работ, в том числе 3 статьи в журналах из перечня ВАК РФ, 1 статья в издании, индексируемом базами Web of Science и Scopus, 3 доклада в сборниках трудов конференций и 1 патент на изобретение.

**Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы, благодарности. Содержит 164 страницы машинописного текста, в том числе 64 рисунка и 20 таблиц. Список литературы включает 174 наименования.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Теоретические основы создания высокопрочных и жаропрочных деформируемых магниевых сплавов

Реальная прочность металлов и сплавов на несколько порядков ниже теоретической. Основной причиной несоответствия реальной и теоретической прочности металлических материалов является то, что теоретическая прочность, определяемая силами взаимодействия между частицами, т.е. силами межатомной связи в кристаллической решетке, предполагает одновременное участие в разрушении металла всех атомов. Однако в реальном металле одновременно в сопротивлении внешним силам участвует небольшая доля атомов. Причиной такого поведения реального металла является наличие различных дефектов кристаллической решетки [9, 10, 11].

Возможны два пути [12] повышения прочности твердых тел путем изменения структуры:

- уменьшение в кристаллической решетке металла числа несовершенств, создание бездефектных кристаллов, в которых устранены источники внутренних напряжений, приводящие в конечном счете к зарождению трещин;

- увеличение плотности дефектов кристаллической решетки (дислокаций, вакансий) и увеличение упорядоченности их распределения по объему металла путем максимального искажения внутренней структуры кристалла введением в него примесей, выделением дисперсных фаз, сильным пластическим деформированием и т.д.

В настоящее время практическую значимость имеет, в основном, второй путь, т.к. путь изготовление бездефектных кристаллов реализован пока лишь в нитевидных кристаллах, которые представляют собой монокристаллы, выращенные в специальных условиях методом разложения или восстановления соответствующих химических соединений, путем конденсации паров чистых металлов при соответствующих температурах в среде водорода или инертного газа, или методом

электроосаждения металлов из растворов на очень маленькие электроды. Размеры нитевидных кристаллов находятся обычно в пределах от 2 до 10 мм в длину и от 0,05 до 5 мкм в толщину [12].

Создание в металлах структуры с определенной плотностью и упорядоченностью распределения дефектов возможно за счет многокомпонентного легирования и комбинированного воздействия деформации и термической обработки [13].

Основная идея различных способов упрочнения – создание барьеров для движения дислокаций, условий для их торможения, повышения сопротивления пластическому деформированию металла [10].

В то же время ограничение подвижности дислокаций в материале уменьшает его пластичность, способствует хрупкому разрушению. Пластичность как способность металлического сплава к технологической обработке давлением, является одним из важнейших свойств конструкционного материала, а «запас пластичности» определяет надежность материала, особенно при длительной эксплуатации конструкции в условиях постоянно действующей нагрузки. Таким образом, способность к пластическому деформированию (пластичность) является, как и прочность, достоинством конструкционного материала [10].

Для конструкционных материалов наилучшее сочетание прочности и пластичности достигается в твердых растворах или дисперсных смесях [14].

Общие правила относительно пределов растворимости в твердом состоянии, закономерностей распространения и стабильности некоторых промежуточных фаз были сформулированы в середине XX века и до настоящего времени остаются основополагающими.

Согласно этим положениям взаимная растворимость элементов друг в друге определяется тремя факторами:

1. Кристаллографическим (подобие или отличие кристаллических решеток растворителя и растворенного элемента);

2. Размерным (разница в размерах атомов компонентов);

3. Химическим (величина электроотрицательности, отображающая положение элементов в периодической системе, точнее – энергию связи между двумя элементами).

Для образования непрерывной растворимости или широкой области твердых растворов между металлами необходимо соблюдение следующих условий:

- компоненты должны обладать одинаковыми по типу (изоморфными) кристаллическими решетками;

- различие в атомных размерах компонентов должно быть незначительным и не превышать 8-15 % (размер атома условно определяется как кратчайшее расстояние между атомами в кристаллической решетке);

- компоненты должны принадлежать к одной и той же (или родственной) группе периодической системы элементов [11, 15, 16, 17].

Поскольку эффект упрочнения твердого раствора прямо пропорционален разнице атомных размеров растворителя и растворяющейся добавки, то очевидно, что существенно упрочнить твердый раствор можно, легируя растворитель таким компонентом, размерный фактор которого имеет критическое значение, т.е. находится на границе благоприятной и неблагоприятной зон по отношению к растворителю [15, 16].

Г.В. Рейнором была построена применительно к магнию диаграмма межатомных расстояний в кристаллах элементов, позволяющая в первом приближении охарактеризовать взаимодействие магния с некоторыми элементами (рисунок 1.1) [17].

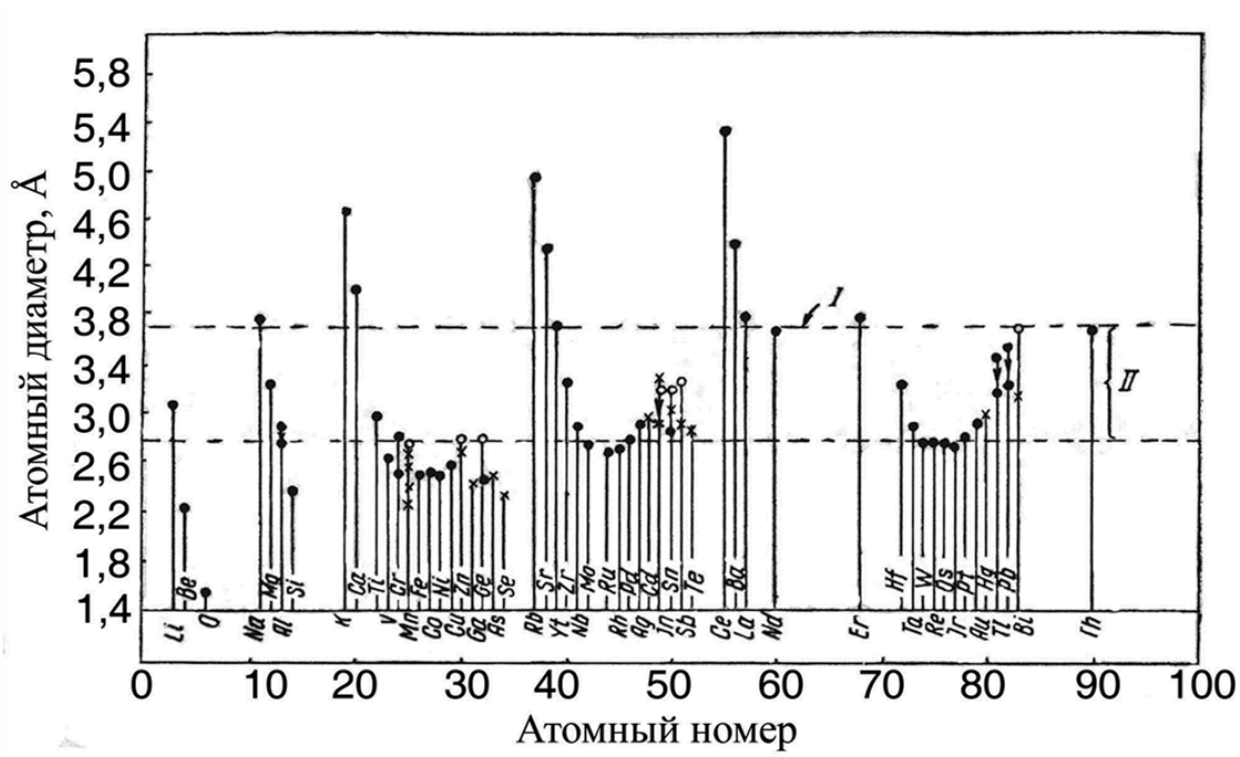



Рисунок 1.1 – Межатомные расстояния в кристаллах элементов:

I – группа редкоземельных элементов;

II – зона благоприятных факторов атомных объемов элементов относительно магния

Зона благоприятных объемных факторов ограничена различием в атомных диаметрах этих элементов и магния в ±15 %.

Точки воспроизводят межатомные расстояния. Для полностью ионизированных элементов стрелками показан вероятный атомный диаметр в полностью ионизированном состоянии.

Элементы алюминий, цинк, марганец, служащие для легирования ряда серийных деформируемых магниевых сплавов, занимают граничное положение на диаграмме, что соответствует изложенному выше.

Обращает на себя внимание тот факт, что такие редкоземельные элементы как неодим, лантан, иттрий, гадолиний также располагаются на границе благоприятной зоны.

Дальнейшее упрочнение сплава может быть достигнуто в процессе деформации и связано с тем, что с увеличением степени деформации увеличивается сопротивление деформированию, в частности, происходит увеличение предела текучести.

Одновременно с упрочнением при деформации может происходить разупрочнение за счет процессов возврата и рекристаллизации [18]. Эффект упрочнения при температуре деформации определяется соотношением скоростей упрочнения и разупрочнения [16, 19].

Согласно дислокационным представлениям деформационное упрочнение, или наклеп, является результатом взаимодействия между дислокациями или взаимодействия их с примесями внедрения [18, 20].

Процесс пластического изменения формы при деформации поликристаллического материала с полным упрочнением характеризуется следующими явлениями: изменением формы и кристаллографической ориентировки зерен, образованием текстуры, накоплением потенциальной энергии (упругие напряжения) во внутрикристаллитных и межкристаллитных повреждениях [18].

Основу явления пластической деформации составляет движение дислокаций, осуществляемое путем скольжения и при определенных условиях – двойникованием [12, 18, 20].

Наиболее склонны к двойникованию при деформации наименее пластичные кристаллы с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решеткой с ограниченным числом систем скольжения [10].

Скольжение происходит в кристаллографических плоскостях, обладающих минимальной поверхностной энергией, т.е. в наиболее плотноупакованных плоскостях и направлениях [10, 12].

Пластическая деформация кристаллического тела может сопровождаться и явлениями междублочного сдвига (поворот отдельных мозаичных блоков внутри каждого монокристалла друг относительно друга). В поликристаллических телах

блокообразование следует рассматривать как необходимость, которая облегчает деформацию поликристалла в целом [21].

К внешним условиям пластической деформации, оказывающим влияние на механические свойства сплава, относятся:

- механическая схема деформации;
- скорость и температура деформации;
- температура инструмента;
- окружающая среда;
- контактное трение.

Допустимый температурный интервал деформации позволяет установить диаграмма состояния.

Построение диаграмм рекристаллизации и технологической пластичности дает возможность определить оптимальные условия деформации (схема деформации, степень, скорость и температуру деформации для данного сплава) [22, 23].

В общем случае пластическая деформация представляет собой сложный физико-химический процесс, сопровождаемый структурными изменениями и изменениями физических и физико-химических свойств деформируемого тела [21].

ГПУ кристаллическая решетка магния с соотношением осей c/a = 1,623 [5] во многом определяет специфику протекания пластической деформации.

Для кристаллов с ГПУ решеткой при соотношении c/a > 1,633 наиболее плотноупакованной плоскостью является плоскость базиса (0001), при соотношении c/a < 1,633 плотноупакованными плоскостями являются плоскости призм {1010}. Поэтому в цирконии и иттрии призматические плоскости скольжения являются доминирующими [5, 15, 22, 23].

Магний представляет собой некоторое отклонение от указанного правила. Несмотря на то, что отношение осей кристаллической решетки у магния меньше 1,633, наиболее активно действующей плоскостью скольжения является плоскость базиса (0001) [22].

При комнатных условиях деформация магния осуществляется двойникованием по пирамидальным плоскостям $\{10\bar{1}2\}$ второго порядка [22, 24].

При температуре до ~225 ºС деформация осуществляется скольжением по плоскости базиса (0001) в направлении $< 11\bar{2}0 >$ [22, 24].

В случае напряжений, параллельных плоскости базиса (0001) двойникование этого типа возможно только при сжатии, а в случае напряжений, перпендикулярных этой плоскости – при растяжении. Подобное явление представляет собой геометрическое следствие из того факта, что для магния с/а < 1,633 [22].

При температурах выше ~225 ºС начинают действовать дополнительные плоскости скольжения и уже при 300 ºС пластичность чистого магния в девять раз больше, чем при комнатной температуре [17].

Число вовлекаемых в деформацию систем скольжения возрастает также с увеличением чистоты металла по примесям внедрения, что, в свою очередь, связано с изменением соотношения осей с/а в гексагональной решетке [19].

В сплавах на основе магния сохраняется ГПУ решетка (за исключением, некоторых магниеволитиевых сплавов), и имеет место наследование особенностей поведения «гексагональных» металлов при деформации.

Дополнительное повышение прочности деформированного полуфабриката из сплава возможно путем проведения упрочняющих видов термической обработки, что позволяет искусственно преобразовывать структуру, а, следовательно, и свойства сплава.

Природа происходящих при этом структурных изменений определяется исходным состоянием сплава (химическим и фазовым) и режимами термического воздействия.

Согласно работе [25], высокая прочность сплавов при старении определяется не только напряжениями в них или размерами и дезориентировкой блоков мозаики, но и наличием зон Гинье-Престона и метастабильных выделений. При максимальной твердости зоны Гинье-Престона составляют примерно 70 %, а частицы метастабильной фазы – 30 % выделений в сплаве.

Главному снижению твердости соответствует исчезновение зон Гинье-Престона и медленная коагуляция выделившихся частиц второй фазы.

Наблюдаемое при старении увеличение прочности сплава объясняется тем, что образование в процессе выделения промежуточных метастабильных фаз отражается на пределе текучести вследствие различий в модуле сдвига выделившихся фаз [26].

При коагуляции частиц выделившейся фазы расстояние между ними возрастает и предел текучести падает в соответствии с выражением (1):

$$\sigma_{0,2} = \sqrt{\frac{G \cdot b \cdot G_ч}{2 \cdot \lambda \cdot c}} \qquad (1)$$

где:

$\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести при растяжении;

G – модуль сдвига металла матрицы;

b – вектор Бюргерса дислокаций;

$G_ч$ – модуль сдвига частицы;

$\lambda$ – расстояние между частицами;

c – константа материала.

Закалка и старение магниевых сплавов отличаются рядом особенностей, которые обусловлены прежде всего небольшой скоростью диффузионных процессов в магнии. Из-за малой скорости диффузии атомов легирующих элементов пересыщенные твердые растворы на основе магния фиксируются при сравнительно небольших скоростях охлаждения. Поэтому магниевые сплавы обычно закаливают на воздухе и иногда в горячей воде.

После закалки сплавы подвергаются искусственному старению, в процессе которого происходит распад пересыщенного твердого раствора, сопровождающийся на определенных стадиях упрочнением [16].

Большие возможности повышения прочностных свойств при комнатной и повышенных температурах заключены в методах термомеханической обработки, основанных на совместном действии пластической деформации и термической обработки.

При комбинированном термомеханическом воздействии на структуру сплава происходит увеличение плотности дефектов кристаллической решетки (дислокаций, вакансий), достижение определенной упорядоченности их распределения в объеме сплава, и, следовательно, дополнительное упрочнение материала.

Различают два основных вида термомеханического воздействия:

- термомеханическая обработка (ТМО), сочетающая интенсивный наклеп материала в области существования высокотемпературной фазы с интенсивным его охлаждением. Подобная обработка приводит к созданию в металле высокой плотности дислокаций и к упорядоченному их расположению;

- механико-термическая обработка (МТО), сводящаяся к деформированию металла на небольшую степень деформации (до 10 %) при температурах ниже температуры начала рекристаллизации с последующей выдержкой при этой температуре. Такая обработка приводит к упорядочению дислокационной структуры (выстраивание дислокаций в «стенки» и образование ячеистой структуры) в слабо наклепанном материале [9], и образованию полигонизованной структуры, что способствует повышению жаропрочности материала [27].

Наиболее распространенными видами ТМО являются высокотемпературная (ВТМО) и низкотемпературная (НТМО) термомеханические обработки [9, 28].

ВТМО предусматривает нагрев до температуры, обеспечивающей образование перенасыщенного твердого раствора, проведение горячей пластической деформации и немедленной закалки, имеющей целью предотвратить рекристаллизацию и распад пересыщенного твердого раствора. Затем следует старение.

В результате ВТМО повышаются прочностные свойства сплавов, поддающихся старению, при комнатной и повышенных температурах.

НТМО включает в себя закалку с температуры твердого раствора, холодную пластическую деформацию и старение.

Характер изменения свойств в результате наклепа зависит от состава сплава, степени деформации, режима старения и температуры испытаний. При этом

прочностные характеристики в результате пластической деформации могут возрастать, оставаться практически неизменными или снижаться [28].

В отношении деформируемых магниевых сплавов применение ТМО практически не нашло распространения в промышленных масштабах.

Основной причиной, по которой применение ТМО к магниевым сплавам затруднено, является гексагональная кристаллическая решетка, которая обуславливает их низкую пластичность при комнатной температуре, затрудняющую проведение холодной деформации [28].

Дальнейший прогресс в области магниевых сплавов невозможен без создания сплавов, обладающих одновременно повышенными характеристиками прочности при обычной температуре и жаропрочностью.

Металловедческие основы теории жаропрочности металлических материалов были заложены еще в середине XX века отечественными учеными А.А. Бочваром [14], С.Т. Кишкиным [29], Ф.Ф. Химушиным [30].

Согласно этой теории, упрочненное состояние жаропрочных сплавов может быть достигнуто созданием структуры, препятствующей образованию и движению дислокаций.

Для получения оптимального структурного состояния в деформированном материале с высоким сопротивлением пластической деформации обычно проводится старение (дисперсионное твердение), приводящее к распаду пересыщенного твердого раствора. При этом образуется тонкая субмикроскопическая неоднородность структуры, обеспечивающая стабильность механических свойств деформированного материала при нагреве [31].

Большое значение придается фазам-упрочнителям, свойства которых должны отвечать определенным требованиям: наиболее устойчивыми упрочнителями являются фазы – химические соединения типа дальтонидов. Чем сложнее состав и строение выделяющихся фаз и чем они больше отличаются от состава и строения исходного раствора, тем медленнее, как правило, протекают диффузионные процессы [14].

Получение необходимого фазового состава как в исходном состоянии, так и после дисперсионного твердения – сложная задача, решение которой требует правильного выбора легирующих элементов и разработки соответствующих температурно-временных режимов термической обработки.

Основными физическими факторами, определяющими жаропрочность, являются прочность межатомных связей в кристаллических решетках фаз, составляющих сплав, и структура. Эти два фактора взаимосвязаны. Соответствующая структура затрудняет образование и движение дислокаций, повышая этим количество связей между атомами, одновременно участвующих в сопротивлении внешним силам. С другой стороны, высокое значение величин межатомных связей позволяет продолжительно сохранять необходимую структуру при высоких температурах [32].

Создание жаропрочных сплавов на основе магния затруднено тем, что металлы с ГПУ решеткой и другие анизотропные металлы менее жаропрочны, чем металлы с кубической кристаллической решеткой с близкой температурой плавления. Это отличие связано с влиянием неравенства коэффициента теплового расширения по разным направлениям [14].

Для получения отечественных серийных деформируемых жаропрочных сплавов на основе магния использованы такие легирующие элементы, как марганец, неодим, никель (марки МА11, МА12). Температура длительной эксплуатации изделий из наиболее жаропрочного сплава не превышает 250 °С. Также были разработаны жаропрочные магниево-ториевые сплавы с температурой длительной эксплуатации до 350 °С. Применение магниево-ториевых сплавов в настоящее время исключено ввиду радиоактивности тория. Существенным недостатком магниевых сплавов марок МА11, МА12 являются весьма низкие прочностные характеристики при комнатной температуре [33].

Изложенная выше информация позволяет обозначить основные пути повышения прочности и получения жаропрочных свойств при разработке нового деформируемого магниевого сплава:

- легирование элементами, образующими твердый раствор и в то же время способными привести к максимальным искажениям кристаллической решетки металла-растворителя;

- введение элементов, способствующих гетерогенизации твердого раствора за счет выделения вторых фаз по границам зерен и внутри зерен, а также элементов, образующих фазы, выделяющиеся в процессе дисперсионного твердения;

- пластическая деформация сплава при соблюдении оптимальных условий;

- термическая и термомеханическая обработка деформированных полуфабрикатов из сплава.

## 1.2 Серийные высокопрочные и жаропрочные деформируемые магниевые сплавы

Применяемые в настоящее время высокопрочные деформируемые магниевые сплавы принадлежат, в основном, к двум системам легирования: Mg-Zn-Zr, Mg-Al-Zn-Mn (таблица 1.1) [33, 34].

Таблица 1.1 – Свойства прессованных полуфабрикатов из высокопрочных деформируемых магниевых сплавов при нормальной температуре

| Система легирующих компонентов | Сплав | Вид полуфабриката | Термообработка | $\sigma_{0,2}$ | $\sigma_в$ | $\delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | МПа | | % |
| Mg-Al-Zn-Mn | МА5 | Прутки прессованные | Закалка | 175-185 | 265-295 | 4,0-6,0 |
| | | | Без т/о | | | |
| Mg-Zn-Zr | МА14 | | Искусственное старение | 175-245 | 265-315 | 4,0-6,0 |
| Mg-Zn-Zr-La | МА15 | | Без т/о | 215-235 | 275-295 | 5,0-6,0 |
| Mg-Zn-Zr-Nd | МА19 | | Без т/о | - | 340-350 | 4,0-5,0 |

Жаропрочные деформируемые магниевые сплавы разработаны на основе систем легирования Mg-Nd-Mn, Mg-Nd-Zr (таблица 1.2) [33].

Таблица 1.2 – Свойства прессованных полуфабрикатов из жаропрочных деформируемых магниевых сплавов

| Система легирующих компонентов | Сплав | Вид полуфабриката | Термическая обработка | $\sigma_{0,2}$ | $\sigma_в$ | $\delta$ | $\sigma_в$ | $\delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | МПа | | % | МПа | % |
| Mg-Nd-Mn-Ni | МА11 | Полоса прессованная | Закалка и искусственное старение | При 20 °С | | | При 250 °С | |
| | | | | 130-140 | 255-265 | 5,0 | 175-185 | 10,0 |
| Mg-Nd-Zr | МА12 | Прутки прессованные | Закалка и искусственное старение | При 20 °С | | | При 200 °С | |
| | | | | 115-125 | 255-265 | 4,0 | 135-145 | 10,0 |

Деформируемые сплавы системы Mg-Zn-Zr и производных от нее систем, как можно заключить из приводимых в таблице 1.1 данных, обладают большей возможностью дальнейшего повышения уровня прочностных свойств деформированных полуфабрикатов всех видов, чем сплавы системы Mg-Al-Zn-Mn. В последнем случае рост прочностных характеристик связан, в основном, с увеличением содержания алюминия. Однако наличие в сплавах свыше 5-6 мас. % алюминия приводит к снижению технологичности и коррозионных свойств [17, 35].

Дальнейшее усовершенствование сплавов системы Mg-Zn-Zr возможно за счет введения РЗЭ [15, 16, 22].

Легирование редкоземельными элементами позволяет получать сплавы с более высокими механическими свойствами, что в известной мере объясняется характерными особенностями взаимодействия РЗЭ с магнием:

- РЗЭ сравнительно мало понижают температуру плавления магния и образуют с магнием в большинстве случаев диаграммы эвтектического типа, характерные для области сплавов, богатых магнием; возможно также взаимодействие по перитектическому и эвтектоидному типам в областях, богатых РЗЭ;

- РЗЭ обычно образуют с магнием ряд соединений (интерметаллидных фаз);

- РЗЭ имеют небольшую растворимость в магнии при комнатной температуре (0,4-2,0 мас. %);

- растворимость РЗЭ в магнии повышается при увеличении температуры, что дает возможность применять термическую обработку, т.е. упрочнять сплавы путем закалки и искусственного старения [15, 35, 38].

Разработанные сплавы в настоящее время уже не отвечают в должной мере растущим потребностям промышленности.

Присущие этим сплавам недостатки снижают к ним интерес со стороны конструкторов и ограничивают их применение.

Так, деформированные полуфабрикаты из высокопрочных сплавов МА14 и МА19 страдают значительной анизотропией механических свойств (до 50 %).

Например, временное сопротивление прессованных прутков из сплава МА19 составляет в поперечном направлении (175-235) МПа, а в продольном – (340-370) МПа [38].

Прочностные свойства полуфабрикатов из сплавов МА14, МА15 (в особенности, предел текучести при сжатии) в ряде случаев являются недостаточными [33].

Температура длительной эксплуатации изделий из рассматриваемых высокопрочных сплавов ограничена (100-150) °С [33].

Изделия из жаропрочных сплавов МА11 и МА12 предназначены для длительной эксплуатации при 250 и 200 °С, соответственно [33].

Очевидно, возможности легирующих элементов Nd, La, Ce в значительной степени изучены и реализованы.

В настоящее время в мире интенсивно проводятся работы по исследованию влияния таких РЗЭ как иттрий, самарий, гадолиний, диспрозий на свойства деформируемых магниевых сплавов [40-45].

Авиационной промышленности необходимы новые легкие сплавы с высокими показателями прочности (в том числе, по пределу текучести при сжатии), как при комнатной, так и при повышенных температурах, а также с малой анизотропией механических свойств деформированных полуфабрикатов.

### 1.3 Выбор легирующих компонентов для создания высокопрочного сплава, обладающего жаропрочными свойствами

В настоящее время РЗЭ, или лантаноиды, наряду с лантаном отнесены к побочной подгруппе III группы таблицы Д.И. Менделеева и достаточно хорошо изучены. Большинство РЗЭ имеют высокую температуру плавления (свыше 1400 °С). В свою очередь, все РЗЭ подразделяют дополнительно в соответствии с наиболее характерными химическими свойствами на две подгруппы:

- подгруппу цериевых РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm и Eu);
- подгруппу иттриевых элементов (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

К иттриевой подгруппе также относят иттрий и частично – скандий [15, 36, 37].

Следует учитывать, что при разработке новых сплавов с целью повышения конкурентоспособности немаловажное значение приобретает экономическая составляющая. Магниевые сплавы с улучшенными эксплуатационными свойствами, как правило, являются сложнолегированными. Целесообразность легирования в минимально эффективных пределах (до 4 – 7 мас. %) с учетом стоимости РЗЭ свидетельствует в пользу применения иттрия в качестве легирующего компонента при разработке магниевых сплавов нового поколения. Одной из заметных современных тенденций при создании новых материалов на основе магния является одновременное использование в качестве легирующих компонентов различных РЗЭ. Их сочетание и соотношение рассчитываются таким образом, чтобы каждый РЗЭ мог максимально проявить свои достоинства. При этом весьма эффективным является одновременное применение двух и более РЗЭ, принадлежащих к различным подгруппам. При легировании сплава РЗЭ, принадлежащим к различным подгруппам, проявляется усиленный эффект взаимного воздействия этих РЗЭ (синергетический эффект) на структуру, механические и коррозионные свойства сплава благодаря улучшению совместной растворимости элементов в основном α-твердом растворе и образованию высокодисперсных упрочняющих фаз [6, 7]. В результате совместного легирования магниевого сплава РЗЭ из разных подгрупп

время достижения наибольшего эффекта при старении сокращается по сравнению со сплавом, легированным только одним элементом, в частности, иттрием [15, 16, 46]. В качестве примера может служить американский серийный сплав WE54, основными легирующими компонентами которого являются иттрий и неодим, принадлежащие к разным подгруппам РЗЭ [46, 47].

Результаты исследования бинарных и более сложных по составу сплавов, содержащих РЗЭ, позволяют наметить перспективы применения РЗЭ при выборе композиции и разработке новых сплавов.

Как особо востребованные в настоящее время можно рассматривать следующие элементы из обеих подгрупп РЗЭ: Y, Nd, La [46, 48].

Большинство отечественных исследований сплавов системы Mg-Y проведено на прессованных полуфабрикатах. Установлено, что с повышением содержания иттрия наблюдается значительный рост прочностных свойств. Также отмечается, что сплавам системы Mg-Y присуще сочетание высоких показателей прочности не только при комнатной, но и при повышенных температурах [15].

Важным свойством магниевоиттриевых сплавов является их способность подвергаться упрочняющим видам термической обработки. Обнаружено также, что максимальные прочностные свойства деформируемых магниевых сплавов с иттрием имеют место после старения, непосредственно следующего за операцией пластической деформации [15].

Несмотря на неоспоримые достоинства сплавов магния с иттрием, им свойственны некоторые недостатки, снижающие в известной мере ценность этих сплавов, как конструкционного материала.

В частности, деформированные полуфабрикаты сплавов с высоким содержанием иттрия (8 мас. % и более) склонны к охрупчиванию и малопластичны [15, 49]. Кроме того, установлено, что с повышением содержания иттрия в бинарных магниевых сплавах, коррозионная стойкость последних заметно снижается [50].

С целью повышения пластических свойств магниевоиттриевых сплавов целесообразно их дополнительное легирование. Цинк является одним из наиболее

часто применяемых в серийных деформируемых магниевых сплавах легирующих элементов. Это объясняется благоприятным воздействием данного элемента на механические свойства магния. В количестве до 3 мас. % цинк одновременно повышает прочностные и пластические характеристики деформированного магния. Сплавы магния с цинком, содержащие свыше 2 мас. % цинка способны подвергаться упрочняющим видам термической обработки. Максимальной прочностью они обладают при содержании 8 мас. % цинка. При содержании цинка в сплавах свыше 3 мас. % наблюдается резкое падение пластичности [22].

Следствием низкой температуры плавления эвтектики ($\alpha$+$Mg_{51}Zn_{20}$[1]) [38] является склонность сплавов магния с цинком к горячеломкости.

Указанные особенности сплавов магния с цинком приводят к необходимости введения дополнительного легирующего элемента, в частности, циркония, с которым цинк образует устойчивые и термостабильные фазы – цирконiды цинка [51].

Положительный эффект от введения циркония в магниевоцинковые сплавы объясняется не только образованием устойчивых интерметаллидов, но и собственным воздействием циркония на структуру и свойства магния.

Цирконий имеет большое практическое значение для разработки композиций деформируемых магниевых сплавов с повышенным комплексом механических свойств. Это связано с тем, что цирконий представляет собой наиболее сильный модификатор магниевых сплавов. При введении 0,2-0,3 мас. % циркония в расплав технического магния наблюдается уменьшение размеров зерна в 30-40 раз, а при введении 0,5-0,6 мас. % циркония – в 80-100 раз [51].

Механизм измельчения зерен магния под воздействием циркония принято связывать с образованием первично кристаллизующихся тонко распределенных частиц циркония (зародышей кристаллизации), потому что размеры кристаллической решетки магния и циркония практически одинаковые [51].

[1] Соединение, обозначаемое ранее как $Mg_7Zn_3$ [35].

Отмечая наличие более мелкого зерна в тройных магниевоцинкциркониевых сплавах по сравнению с двойными магниевоциркониевыми сплавами, предполагается, что в тройных сплавах модифицирование происходит как по механизму, отвечающему эвтектической кристаллизации, так и путем возникновения и роста зерна на зародышах соединений циркония с элементами и примесями сплавов [51].

Большое практическое значение имеет другое свойство циркония – повышать температуру рекристаллизации магния при содержании свыше 0,15 ат. % [31], что обеспечивает сопротивление росту зерен в деформируемых магниевых сплавах при высоких температурах [22] и, как следствие, – вызывает явление пресс-эффекта в сплавах Mg-Zr [52]. Подобное воздействие, вероятно, объясняется тем, что цирконий значительно понижает скорость диффузии в магнии.

Благодаря этим особенностям цирконий применяется при легировании не только высоко-, но и жаропрочных деформируемых сплавов на основе магния.

Цирконий оказывает положительное воздействие на коррозионную стойкость магния, удаляя из расплава примеси (железо, кремний, никель и др.) путем образования с ними устойчивых тугоплавких и нерастворимых в магнии интерметаллических фаз ($Fe_2Zr$, $Si_2Zr$ и др.), выпадающих в осадок [51].

Кроме того, введение цинка до 2 мас. % и циркония до 0,4-0,6 мас. % значительно повышает уровень прочностных свойств рассматриваемых сплавов [53].

Введение неодима в известную систему Mg-Zn-Zr дает возможность существенно повысить прочностные свойства сплава в широком интервале температур.

Главное достоинство магниевых сплавов, содержащих неодим, – высокие прочностные свойства при 200-300 °С в случае кратковременного воздействия напряжений или 200-250 °С при длительном воздействии.

Были выявлены основные особенности строения магниевонеодимовых сплавов, благодаря которым они обладают высокой жаропрочностью [28].

Первая особенность заключаются в том, что в структуре магниевых сплавов, содержащих неодим, может образовываться большое количество дисперсных частиц достаточно жаропрочной фазы $Mg_{12}Nd$, выделившихся при распаде пересыщенного твердого раствора на основе магния. Высокая жаропрочность магниевых сплавов с неодимом связана с большой растворимостью неодима в магниевом твердом растворе при эвтектической температуре. Для реализации высокой жаропрочности магниевонеодимовых сплавов их обработка должна проводиться таким образом, чтобы как можно большее количество неодима перешло в магниевый твердый раствор и потом выделилось из него в виде дисперсных частиц $Mg_{12}Nd$ при старении. Необходимость получения в структуре максимально возможного количества дисперсных частиц $Mg_{12}Nd$ определяет и оптимальное содержание неодима в сплавах – около 3 мас. %.

Вторая важнейшая особенность магниевых сплавов, содержащих неодим, – высокая термическая устойчивость искажений кристаллической решетки магниевого твердого раствора, возникающих при деформации. Это находит свое выражение в высокой температуре рекристаллизации магниевонеодимовых сплавов, а также в том, что переход от низкотемпературного к высокотемпературному механизму пластической деформации происходит при достаточно высоких температурах. Благодаря высокой термической устойчивости, искажения кристаллической решетки, возникшие в результате деформации, сохраняют свое упрочняющее действие после нагрева при высоких температурах и при высокотемпературных испытаниях. Предполагается, что одной из причин высокой термической устойчивости искажений кристаллической решетки является присутствие в структуре достаточно большого количества дисперсных кристаллов $Mg_{12}Nd$. Располагаясь по границам зерен и двойников, а также в их внутренних областях, дисперсные частицы $Mg_{12}Nd$ препятствуют перемещению дислокаций, миграции границ зерен, росту вновь образовавшихся рекристаллизованных зерен и другим процессам, определяющим восстановление неискаженной кристаллической структуры. Таким образом, способность к образованию большого числа дисперсных

частиц жаропрочной фазы в магниевонеодимовых сплавах, вероятно, в определенной степени обусловливает и высокую термическую устойчивость искажений кристаллической решетки [28].

Введение лантана в магний приводит к образованию в структуре сплава крупных частиц фаз, не растворяющихся в магниевом твердом растворе, при комнатной температуре и, как следствие, к упрочнению. При этом упрочняющее действие данных частиц в литых сплавах оказывается значительно меньшим, чем в деформированных, очевидно, вследствие того, что при обработке давлением эти образовавшиеся при кристаллизации частицы дробятся и становятся более мелкими. При повышении температуры упрочняющее действие крупных частиц уменьшается и увеличение их количества может практически не сказываться на прочностных свойствах. Однако при повышенных температурах присутствие в структуре частиц богатых лантаном фаз может способствовать повышению пластичности [15].

Влияние крупных частиц богатых редкоземельными элементами фаз на сопротивление ползучести магниевых сплавов неоднозначно. Но в случае сплавов магния с лантаном они приводят к повышению сопротивления ползучести [15].

Также, в части практического использования, с точки зрения стоимости материала, можно отметить тот факт, что магниевый сплав, содержащий две части неодима и одну часть лантана, лишь слегка уступает по механическим свойствам сплаву, содержащему только неодим [15].

Поскольку иттрий обладает высоким сродством к кислороду [54], для уменьшения окисляемости магниевоиттриевого сплава при плавке и литье желательно легирование сплава небольшим количеством кальция (0,05-0,2 мас. %) [22, 55].

Таким образом, при разработке деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава целесообразно в качестве исходной системы взять систему Mg-Zn-Zr при дополнительном легировании иттрием, неодимом, лантаном и кальцием – в качестве микродобавки.

## 1.4 Двойные диаграммы состояния

### *1.4.1 Диаграмма Mg-Y*

Диаграмма состояния Mg-Y представлена на рисунке 1.2. Для системы Mg-Y характерно образование нескольких соединений: ε – $Mg_{24}Y_5$, δ – $Mg_2Y$, γ – MgY. Эти соединения образуются по перетектическим реакциям Ж + $Mg_2Y$ ⇋ $Mg_{24}Y_5$, Ж + MgY ⇋ $Mg_2Y$ и Ж + (βY) ⇋ MgY при температурах 620 ºС, 780 и 935 ºС соответственно [38].

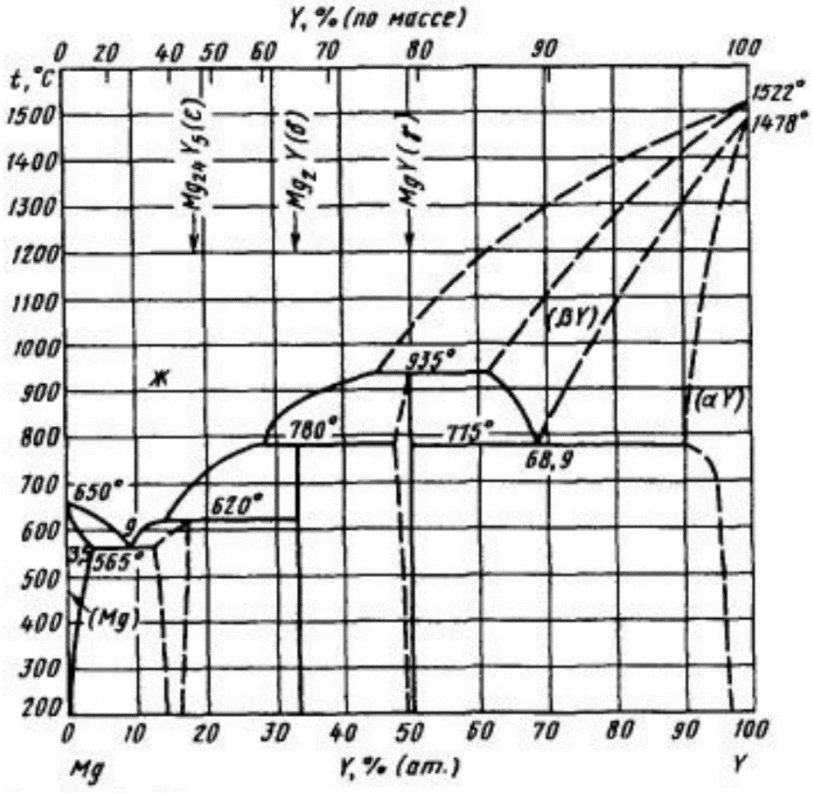



Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния Mg-Y

Для фаз ε ($Mg_{24}Y_5$) и γ (MgY), отожженных при температурах несколько ниже температур соответствующих эвтектического или перитектического превращений, были определены области гомогенности: они расположены для фазы ε при концентрациях иттрия от 13 до 16 ат. % (35,3-41,0 мас. %), для фазы γ от 48 до 50 ат. % (77,3-78,5 мас. %) иттрия. Области гомогенности ε и γ фаз несколько смещены от стехиометрического состава соединений $Mg_{24}Y_5$ и MgY в сторону магния. Изменение границ областей гомогенности фаз ε и γ с температурой не определено. Поэтому на диаграмме они обозначены штриховыми линиями.

Со стороны магния диаграмма состояния (рисунок 1.2) относится к эвтектическому типу. Эвтектическое равновесие Ж ⇋ (Mg) + $Mg_{24}Y_5$ имеет место при температуре 565 ºС и концентрации 9 ат. %. иттрия.

Со стороны иттрия имеет место эвтектоидное равновесие (βY) ⇋ MgY + (αY) при температуре 775 ºС и концентрации 68,9 ат. % Y [38].

Поскольку поведение сплава при повышенных температурах во многом определяется природой вторых фаз и склонностью их к разупрочнению, представляют интерес данные по величине микротвердости и величине разупрочнения при 250 ºС фазы ε ($Mg_{24}Y_5$). Интерметаллическая ε фаза обладает:

- высокой микротвердостью при комнатной температуре – 196 кГ/мм$^2$ (~1920 МПа) и при 250 ºС – 165 кГ/мм$^2$ (~1620 МПа);

- незначительной склонностью к разупрочнению при 250 ºС (15,8 %) [56].

### *1.4.2 Диаграмма Mg-Nd*

Диаграмма состояния Mg-Nd (рисунок 1.3) характеризуется образованием нескольких соединений: $Mg_{12}Nd$, $Mg_{41}Nd_5$, $Mg_3Nd$, $Mg_2Nd$ и MgNd [38].

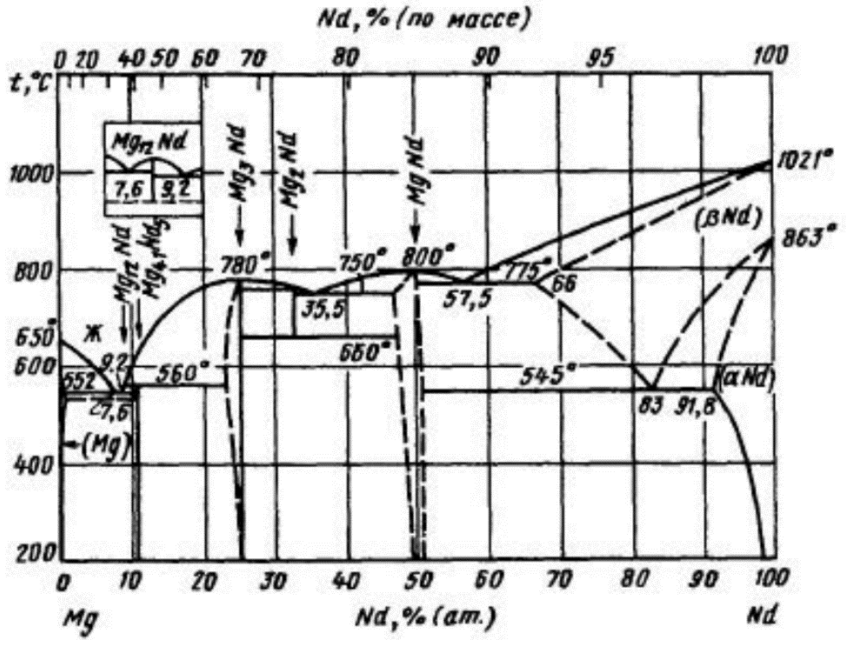



Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния Mg-Nd

Со стороны магния в системе имеет место эвтектическое превращение Ж ⇋ (Mg) + $Mg_{12}Nd$, которое протекает при температуре 552 ºС. Концентрация неодима в эвтектике со стороны магния составляет 7,6 ат. % (33 мас. %). Строение диаграммы состояния между эвтектической точкой со стороны магния и ~10,1 ат. % (40 мас. %) неодима показано без масштаба на вставке в левом углу. Оно основывается главным образом на наблюдениях микроструктуры [15]. Согласно этим данным соединение $Mg_{12}Nd$ плавится конгруэнтно и распадается по эвтектоидной реакции на (Mg) и $Mg_{41}Nd_5$. К соединению $Mg_{12}Nd$ примыкают два эвтектических превращения. Различия в температурах обоих превращений и температуре кристаллизации соединения $Mg_{12}Nd$ установить не удалось. Они все оказались близкими к 522 ºС. Температура эвтектоидного распада соединения $Mg_{12}Nd$ составляет значение выше 530 ºС. Концентрация эвтектической точки между $Mg_{12}Nd$ и $Mg_{41}Nd_5$ – 9,2 ат. % (37,5 мас. %) Nd.

Соединение $Mg_{41}Nd_5$ образуется по перетектической реакции из жидкой фазы и $Mg_3Nd$ при температуре 560 ºС [38].

Соединение $Mg_3Nd$ плавится конгруэнтно при температуре 780 ºС. Характер микроструктуры сплавов с некоторым избытком магния по сравнению со стехиометрическим составом указывает на наличие растворимости магния в соединении $Mg_3Nd$, уменьшающейся с понижением температуры [15, 57, 58].

Соединение $Mg_2Nd$ образуется по перитектической реакции из жидкой фазы и $Mg_3Nd$ при температуре, несколько превышающей 750 ºС, и эвтектоидно распадается на $Mg_3Nd$ и MgNd при температуре 660 ºС. Соединение MgNd плавится конгруэнтно при температуре 800 ºС и участвует в двух эвтектических превращениях. Одно из них: Ж ⇋ $Mg_2Nd$ + MgNd проходит при температуре 750 ºС и концентрации неодима в эвтектической точке – 35,5 ат. %, другое превращение: Ж ⇋ MgNd + (βNd) – при 775 ºС и 57,5 ат. % Nd [38].

Установлено, что со стороны неодима в системе имеет место эвтектоидное превращение, связанное с полиморфизмом неодима. Это превращение протекает при температуре 551 ºС либо при 545 ºС и концентрации 83 ат. % неодима [38].

### *1.4.3 Диаграмма Mg-Zn*

Элементом, часто применяемым в композиции деформируемых высокопрочных сплавов, является цинк.

Цинк находится на границе благоприятного объемного фактора относительно магния (рисунок 1.1). Однако если ближайшее расстояние между атомами в кристалле цинка принять за атомный диаметр его, то объемный фактор будет неблагоприятен [17].

Диаграмма состояния Mg-Zn (рисунок 1.4) характеризуется наличием соединений: $Mg_{51}Zn_{20}$, MgZn, $Mg_2Zn_3$, $MgZn_2$ и $Mg_2Zn_{11}$, которые имеют незначительные области гомогенности. Область гомогенности соединения $MgZn_2$ простирается от 66 ат. % цинка при температуре 416±2 ºС до 67,1 ат. % цинка при температуре 381 ºС. Соединение $MgZn_2$ плавится конгруэнтно при температуре 588 ºС. Остальные соединения образуются по перитектическим реакциям:

Ж + MgZn ⇋ $Mg_{51}Zn_{20}$ при 342±1 ºС;

Ж + $Mg_2Zn_3$ ⇋ MgZn при 347±1 ºС;

Ж + $MgZn_2$ ⇋ $Mg_2Zn_3$ при 416±2 ºС;

Ж + $MgZn_2$ ⇋ $Mg_2Zn_{11}$ при 381 ºС [38].

Соединение $MgZn_2$ является классическим примером так называемых фаз Лавеса ($AB_2$).

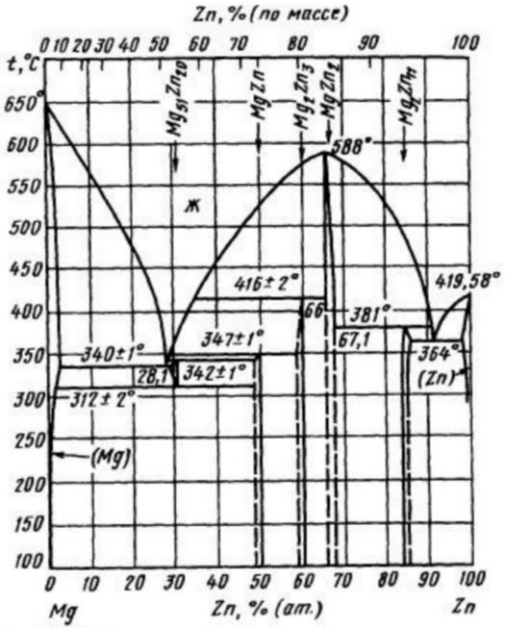



Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния Mg-Zn

В системе имеют место также два эвтектических равновесия: Ж ⇋ (Mg) + $Mg_{51}Zn_{20}$ при температуре 340±1 ºС и концентрации 28,1 ат. % цинка и Ж ⇋ $Mg_2Zn_{11}$ + (Zn) при температуре 364 ºС и концентрации 92,2 ат. % цинка, а также одно эвтектоидное равновесие $Mg_{51}Zn_{20}$ ⇋ (Mg) + MgZn при температуре 312±2 ºС и концентрации 30 ат. % Zn.

Растворимость Mg в (Zn) при эвтектической температуре равна около 0,3 ат. %, а при температуре 200 ºС около 0,18 ат. % [38].

### *1.4.4 Диаграмма Mg-Zr*

Характер взаимодействия магния с цирконием служит подтверждением того факта, что принцип благоприятного объемного фактора является условием необходимым, но недостаточным для образования широкой области твердых растворов (рисунок 1.1). Несмотря на благоприятный объемный фактор, цирконий растворяется в твердом магнии в очень ограниченных количествах (рисунок 1.5).

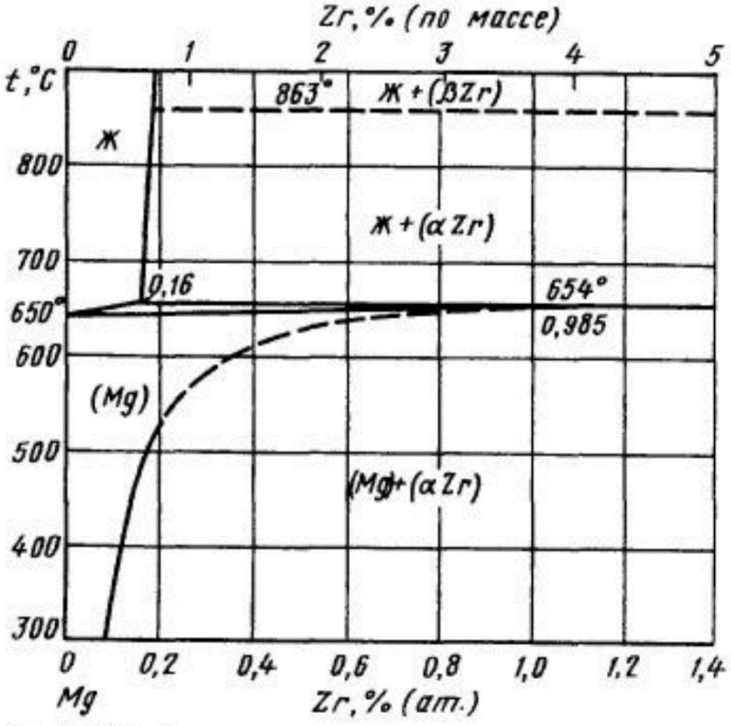



Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния Mg-Zr

В системе имеются равновесия между твердым и жидким магнием и обеими модификациями циркония. Согласно температуре полиморфного превращения

циркония, равновесие между (Mg) и жидким Mg и (αZr) происходит предположительно при температуре ниже 863 ºС, а между жидким Mg и (βZr) – при температуре выше 863 ºС.

В системе со стороны магния имеет место нонвариантное равновесие перитектического типа при температуре 654 ºС, которая только на 4 ºС превышает температуру плавления магния.

Растворимость циркония в жидком Mg при перитектической температуре составляет 0,155-1,161 ат. % [38].

### *1.4.5 Диаграмма Mg-La*

Со стороны магния диаграмма состояния Mg-La характеризуется эвтектическим превращением и уменьшением растворимости лантана в магнии с понижением температуры (рисунок 1.7) [15, 16].

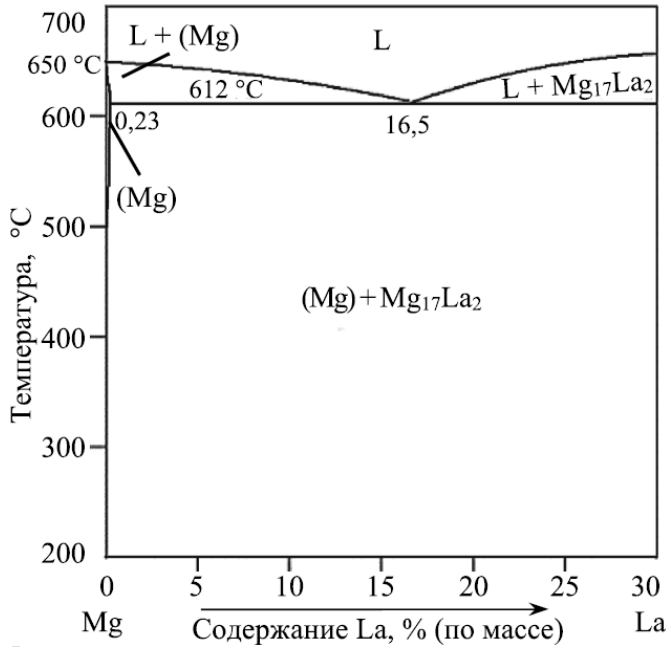



Рисунок 1.6 – Диаграмма состояния Mg- La [16]

Температура эвтектического превращения составляет (612 ± 3) °С, концентрация эвтектической точки – 16,5 мас. % La. Растворимость лантана в твердом магнии при эвтектической температуре составляет 0,23 мас. %.

Ближайшее к магнию соединение отвечает формуле $Mg_{17}La_2$. Кристаллическая решетка соединения $Mg_{17}La_2$ гексагональная с 38 атомами в элементарной ячейке с параметрами: a = 10,35 - 10,34 Å, c = 10,25 - 10,30 Å и c/a = 0,990 - 0,996 [15].

### *1.4.6 Диаграмма Mg-Ca*

Диаграмма состояния Mg-Ca в приводимой по [57] области носит эвтектический характер (рисунок 1.7).

Превращение Ж ⇋ α + $Mg_2Ca$ протекает при температуре около 517 ºС. Максимальная растворимость кальция в твердом Mg не превышает 1 мас. % [57].

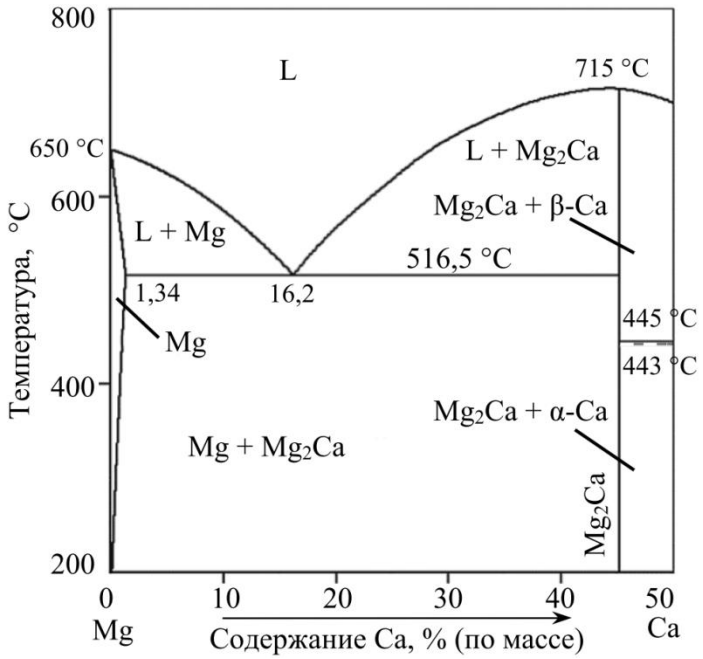



Рисунок 1.7 – Диаграмма состояния Mg-Ca [16]

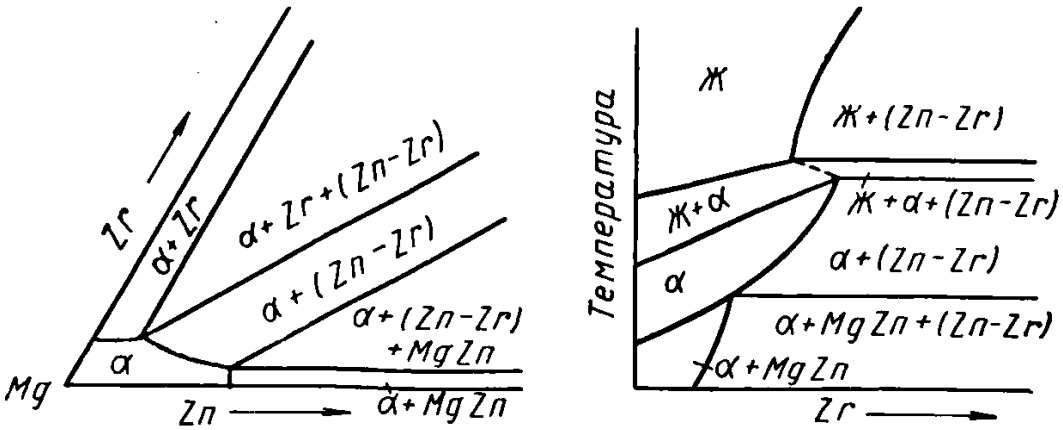
## 1.5 Многокомпонентные системы

С позиций создания деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава интерес представляют многокомпонентные системы, содержащие рассмотренные выше легирующие элементы.

В литературе имеются сведения по системам Mg-Zn-Zr, Mg-Y-Me (где третьим компонентом Me являются элементы Zn, Zr, Cd, Sc, Nd, Si, Mn, Al), Mg-Y-Nd-Zn.

Система Mg-Zn-Zr является основой для многих отечественных и зарубежных деформируемых магниевых сплавов [5, 22].

Е.Ф. Эмли в [22] приводит ориентировочный вид угла диаграммы состояния Mg-Zn-Zr (рисунок 1.8) со стороны Mg.




а б

Рисунок 1.8 – Диаграмма состояния системы Mg-Zn-Zr (ориентировочная): а – фазы в твердом состоянии; б – квазибинарный разрез системы Mg-Zn-Zr для случая сплавов промышленного состава, содержащих несколько процентов Zn

Механизм упрочнения сплавов системы Mg-Zn-Zr можно объяснить следующим образом:

- упрочнение при введении цинка обусловливается образованием твердого раствора на основе магния;

- упрочняющее действие циркония связано не только с измельчением зерна в литом и деформированном состояниях, но и с образованием дисперсных интерметаллидных фаз, располагающихся по границам и вблизи границ зерен, способствуя тем самым дополнительному упрочнению сплава.

Характер фазовых равновесий системы Mg-Zn-Zr в областях концентрации цинка и циркония, имеющих практическое значение, исследован в работах [59-61].

Авторами [59, 60] методом электролитического разделения фаз определены составы фаз, образующиеся в сплавах магния, содержащих (4,5-8,5) мас. % цинка и до 1 мас. % циркония. Помимо соединений, свойственных системе Mg-Zn, в сплавах обнаружены соединения – цирконицы цинка, образующиеся в двойной системе Zn-Zr: $Zn_2Zr_3$, $Zn_2Zr$, ZnZr. Механизм упрочнения сплавов системы Mg-Zn-Zr за счет образования цирконидов цинка был подробно рассмотрен в работах [62, 63].

В работе [61] система Mg-Zn-Zr исследована в области концентраций по цинку до 10 мас. % и по цирконию до 2 мас. % методами микроструктурного, рентгенофазового и дифференциального термического анализов. По полученным результатам построено политермическое сечение системы Mg-Zn-Zr, проходящее через двойные сплавы Mg-10Zn и Mg-2Zr.

Обнаружены три нонвариантных превращения: перитектического типа $Ж+Zr \leftrightharpoons \alpha + Zn_2Zr_3$ при температуре около 570 ºС, эвтектического типа $Ж \leftrightharpoons \alpha + Zn_2Zr_3 + Mg_7Zn_3$ при 340 ± 2 ºС и эвтектоидного типа $Mg_7Zn_3 \leftrightharpoons \alpha + MgZn + Zn_2Zr_3$ при 335 ± 2 ºС.

Построено изотермическое сечение системы Mg-Zn-Zr при 300 ºС (рисунок 1.9).

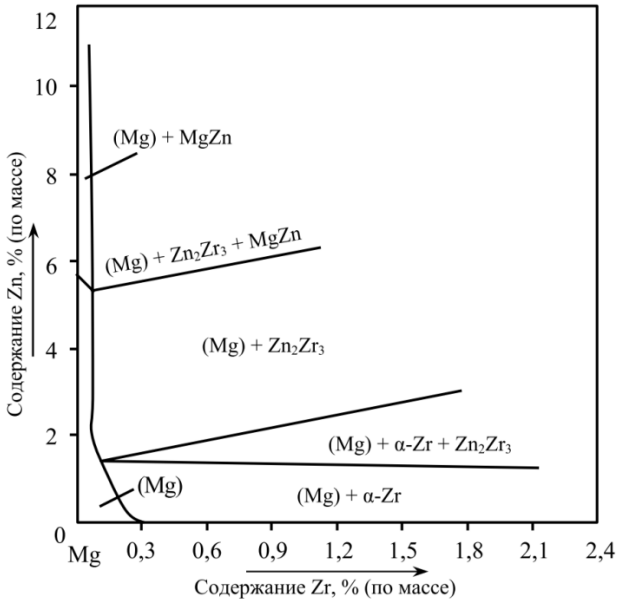



Рисунок 1.9 – Изотермическое сечение системы Mg-Zn-Zr при 300 ºС [16]

Последнее время большое внимание уделяется вопросу повышения характеристик прочности и жаропрочности деформируемых магниевых сплавов путем легирования их РЗЭ, в частности иттрием.

Область диаграммы состояния Mg-Y-Zn, богатая магнием (при содержании до 15 мас. % иттрия и цинка) была изучена термическим, микроскопическим, электронномикроскопическим, дифрактометрическим методами и методом измерения сопротивлений.

На основании экспериментальных данных построено изотермическое сечение системы Mg-Y-Zn при 300 ºС (рисунок 1.10).

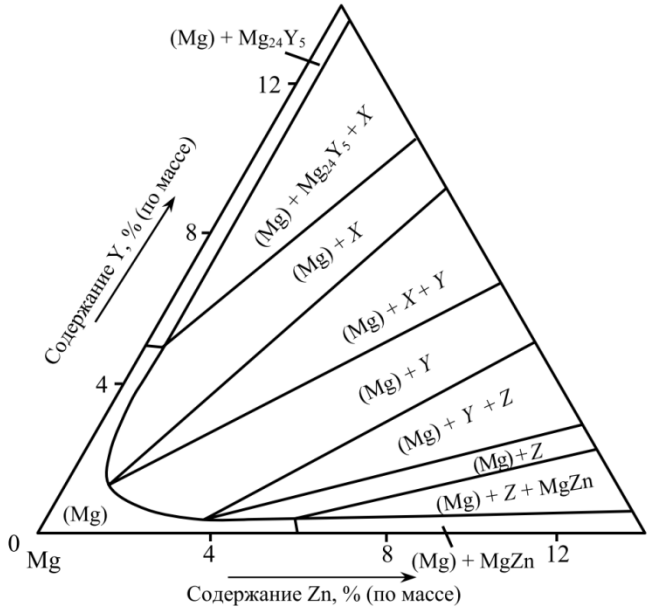



Рисунок 1.10 – Частичное изотермическое сечение диаграммы состояния системы сплавов системы Mg-Y-Zn при температуре 300 ºС [16]

Помимо фаз, являющихся соединениями двойных систем (Mg-Y и Mg-Zn), в равновесии с твердым магнием в этой системе находятся еще три фазы – тройные соединения, обозначенные как X, Y и Z. Фаза X имеет приблизительный состав $Y_6Mg_{85}Zn_6$ и гексагональную кристаллическую решетку с параметрами: a = 0,3224 нм, c = 0,46985 нм. Фаза Y имеет состав $Y_2Mg_9Zn_9$ и кубическую кристаллическую решетку с параметром a = 0,6848 нм. Фаза Z имеет состав $YMg_3Zn_6$ и квазикристаллическое соединение [16, 64].

В сплавах системы Mg-Y-Zn, содержащих переходные металлы (ПМ) и РЗЭ иттриевой подгруппы, наблюдается формирование упорядоченных длиннопериодных фаз (long period stacking ordered phase) – LPSO-фаз [65].

LPSO-фазы не являются уникальным явлением для магниевых сплавов, они также наблюдаются в сплавах систем Ni-Mn-Ga [66], Al-Cu-Ni [67], Fe-Mn-Al-C [68], Ti- Al [69], Cu-Pd [70] и многих других сплавах.

На сегодняшний день сообщалось о различных типах LPSO-фаз в сплавах Mg-ПМ-РЗЭ: 18R, 14H, 10H, 24R, 15R, 12H и 21R, которые образуются путем укладки структурных блоков, состоящих из 6, 7, 5, 8, 5, 6 и 7 плотноупакованных атомных слоев [71 72]. Структуру LPSO-фаз принято рассматривать как периодические дефекты упаковки в 2H Mg с обогащением ПМ и РЗЭ в двух или четырех последовательных слоях [73-74]. На рисунке 1.11 показана последовательность укладки политипов LPSO-фаз в сплавах Mg-Y-Zn. 18R и 14H являются наиболее распространенными типами LPSO-фазы в сплавах Mg-Y-Zn. Последовательность укладки плотноупакованных плоскостей 18R – ABABACACACABBCBCBC, а последовательность укладки 14H – ABABCACACACCBAB [71, 74, 76].

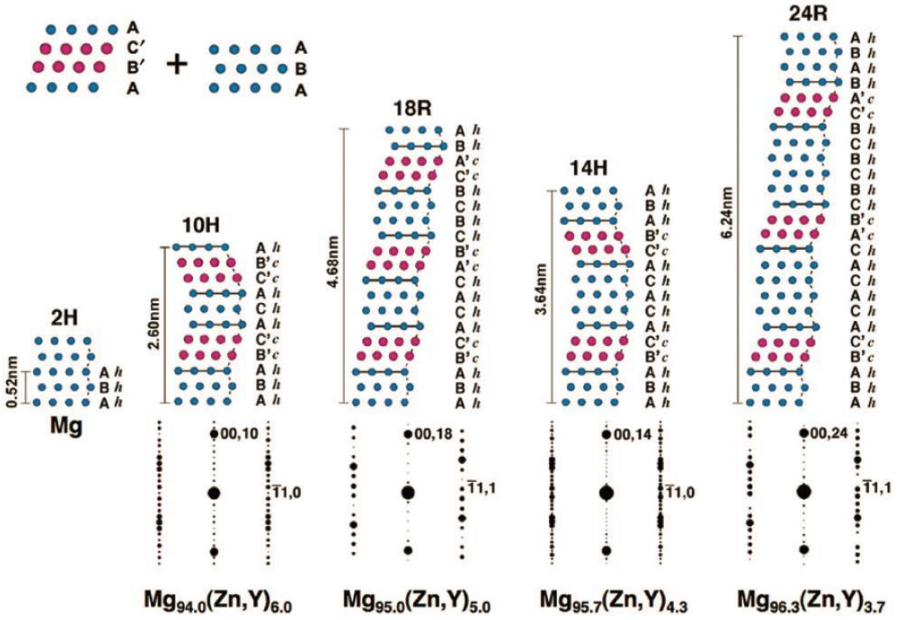



Рисунок 1.11 – Структурные модели некоторых политипов LPSO-фаз в сплавах системы Mg-Y-Zn. Синие и красные кружки обозначают места Mg и Zn/Y, соответственно [73]

18R или 14H зависит от концентрации и расположения Zn/Y [77]. Ранние исследования [74] показали, что атомы Zn/Y обогащены двумя последовательными слоями (см. красные атомы на рисунке 1.11). 18R представляет собой упорядоченную базоцентрированную моноклинную структуру (a = 11,12 Å, b = 19,26 Å, c = 46,89 Å, β =85,25°; пространственная группа C2/m) с химическим составом $Mg_{10}ZnY$. 14H – гексагональную (a= 11,1 Å и c = 36,5 Å) химического состава $Mg_{12}ZnY$. Также авторы [78] сообщают, что LPSO-фазы типа 18R, могут трансформироваться в тип 14H после проведения термической обработки.

Однако LPSO-фаза не имеет стехиометрического состава. Авторы [77] обобщили измеренные химические составы LPSO-фаз, о которых сообщалось в других источниках (рисунок 1.12). Значения меняются, но соотношение Zn/Y, похоже, фиксированное и составляет около 3/4. Когда сплав содержит меньше Zn и Y, LPSO-фаза также содержит меньше Zn и Y.

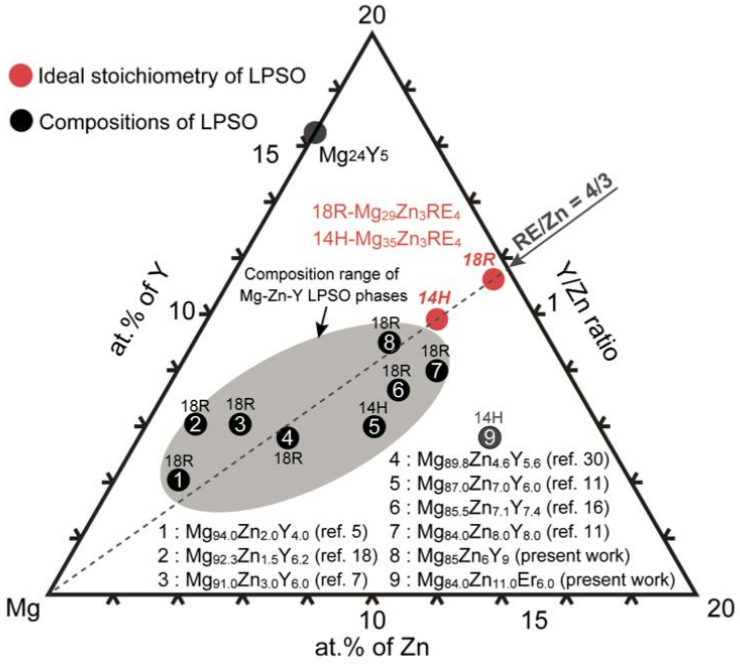



Рисунок 1.12 – Схематический квазиизотермический разрез тройной диаграммы состояния Mg-Y-Zn. Обозначены экспериментально измеренные составы LPSO-фаз (черные кружки) в сплавах Mg-Y-Zn и идеальные стехиометрические составы (красные кружки) LPSO-фаз [76]

Авторы [77] предположили существование кластеров $Zn_6Y_8$. Позже это было подтверждено и другими исследователями [73] с использованием сканирующего просвечивающего электронного микроскопа (СПЭМ) атомного разрешения, как показано на рисунке 1.13 (а). Схематическое изображение кластера $Zn_6Y_8$ представлено на рисунке 1.13 (б) [79]. Авторы [75] использовали СПЭМ со сверхвысоким разрешением, скорректированным по Cs, для анализа кластеров, и результаты показывают, что центральные места кластеров частично заняты Zn, Y и Mg (рисунок 1.13 (в)). Основываясь на существовании кластеров $Zn_6Y_8$ (без атома в центральном положении), авторы [75, 77] пришли к выводу, что идеальной стехиометрией 18R-LPSO и 14H-LPSO в сплавах Mg-Zn-Y являются $Mg_{29}Zn_3Y_4$ и $Mg_{35}Zn_3Y_4$ соответственно.

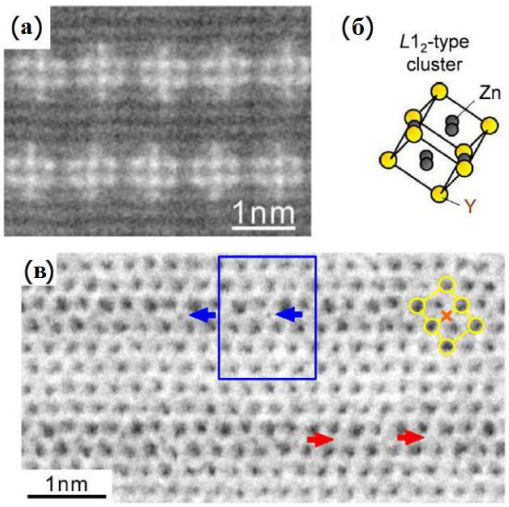



Рисунок 1.13 – (а) HADF-STEM[2]-изображение 18R-LPSO в $Mg_{76.7}Zn_{10}Y_{13.3}$, термообработанном при 500 °C в течение 72 часов [75]; (б) схематическое изображение кластера $Zn_6Y_8$ [79]; (в) СПЭМ-изображение фазы 18R-LPSO со сверхвысоким разрешением, скорректированное Cs. Синие и красные стрелки указывают центральный участок с появлением темных пятен и без них [75].

Изучен механизм образования LPSO-фаз. LPSO-фазы в тройной системе Mg-Y-Zn образуются не в результате эвтектической реакции, а в результате

[2] HADF-STEM – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия в темном поле с большим углом.

перитектической реакции во время затвердевания [80]. В работе [73] выдвинуто предположение, что в полуфабрикате из сплава $Mg_{97}ZnY_2$, полученного методом быстрой кристаллизации и последующего прессовании, LPSO-фазы образуются в результате горячей обработки давлением. Процесс трансформации включает появление дефектов упаковки в ГПУ-структуре магния и доставку атомов Zn и Y в поврежденные слои. Авторы [81] предположили, что доминирующими факторами в формировании LPSO-фаз являются спинодальный распад и структурная трансформация от 2H к другим структурам с периодическими дефектами упаковки. Другими исследователями было выдвинуто предположение, что LPSO-фазы образуются в результате нового иерархического фазового превращения при нагревании аморфного образца; при этом преобразовании сначала происходит кластеризация, а затем нанокластеры перестраиваются с появлением дефектов упаковки, что в конечном итоге приводит к двумерному наноскопическому упорядочению сегрегированных слоев [82]. Хотя существуют разные теории механизмов образования LPSO-фаз, центральное место занимают гипотезы о формировании дефектов упаковки и доставке атомов Zn и Y в поврежденные слои, а также кластеризации [65].

Многие исследователи [83-87] сходятся во мнении, что LPSO-фазы одновременно способствуют повышению уровня механических характеристик и коррозионной стойкости сплавов системы Mg-Zn-Y.

Также ранее было обнаружено, что введение цинка в двойные магниевоиттриевые сплавы несколько улучшает коррозионную стойкость этих сплавов при условии, что суммарное содержание иттрия и цинка в этих сплавах не превышает 11 мас. % [89].

Система Mg-Y-Zr изучена в области содержания иттрия до 20 % и циркония до 2 %. Построено изотермическое сечение системы Mg-Y-Zr при 500 ºС (рисунок 1.14). Установлено, что в равновесии с твердым раствором на основе магния могут находиться двойная фаза $Mg_{24}Y_5$ и циркониевая фаза Zr [89].

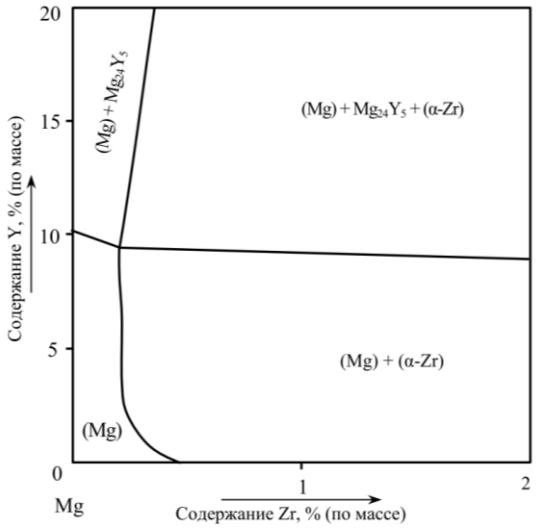



Рисунок 1.14 – Изотермическое сечение системы Mg-Y-Zr при 500 ºС [16]

Анализ результатов исследования тройных систем Mg-Y-Me, где третьим компонентом Me являются элементы Zn, Mn, Nd, Zr, Si, Al позволяет выявить некоторые закономерности взаимодействия элементов в соответствующих тройных системах:

- совместная предельная растворимость иттрия и второго легирующего элемента в твердом магнии при температурах снижается по сравнению со случаем раздельного легирования магния каждым из компонентов;

- в фазовом составе сплавов наряду с основным твердым раствором α на основе магния могут присутствуют не только фазы, отвечающие диаграммам состояния двойных систем Mg-Y, Mg-Me, но и тройные соединения этих элементов.

Некоторое отклонение от этих закономерностей наблюдается в системе Mg-Y-Cd. В исследованной области содержания кадмия (до 10 мас. %) и иттрия (12 мас. %) совместная растворимость элементов снижается.

В изученной области обнаружено существование α твердого раствора и только одной фазы $Mg_{24}Y_5$, характерной для системы Mg-Y [90].

Значительное усложнение фазового состава сплавов наблюдается при введении четвертого компонента.

По данным микроструктурных исследований и химического анализа сплавов системы Mg-Y-Nd-Zn с содержанием неодима до 4 мас. %, иттрия до 12 мас. % и

цинка до 8 мас. % построено частичное сечение изотермического тетраэдра при 300 ºС (рисунок 1.15). Исходя из рассмотрения фазовых областей, соприкасающихся с областью твердых растворов на основе магния, было установлено, что исследованная область содержит шесть критических точек совместной растворимости иттрия, неодима и цинка, которые отвечают следующим равновесиям: $\alpha_1 \leftrightharpoons Mg_9Nd + Mg_{24}Y_5 + V$, $\alpha_2 \leftrightharpoons Mg_9Nd + X + V$, $\alpha_3 \leftrightharpoons X + V + W$, $\alpha_4 \leftrightharpoons X + Y + W$, $\alpha_5 \leftrightharpoons Y + Z + W$ и $\alpha_6 \leftrightharpoons MgZn + Z + W$ [16].

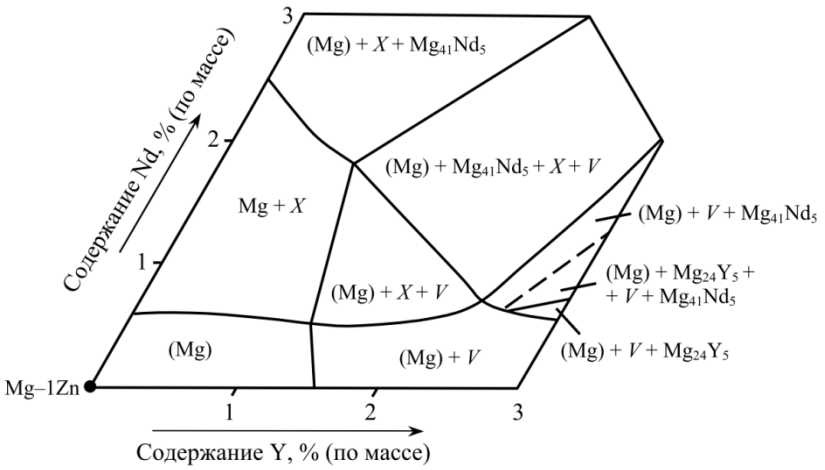



Рисунок 1.15 – Частичное сечение изотермического тетраэдра системы Mg-Y-Nd-Zn при постоянном содержании цинка 1 мас. % при температуре 300 ºС [16]

## 1.6 Некоторые особенности сплавов на основе системы Mg-Y

Как отмечалось выше, достоинством сплавов системы Mg-Y является сочетание высоких прочностных свойств при комнатной и при повышенных температурах.

В качестве характерной особенности магниевоиттриевых сплавов следует отметить высокий уровень значений предела текучести при сжатии, составляющий 80-100 % от предела текучести при растяжении, в то время как для стандартных магниевых сплавов предел текучести при сжатии составляет 50-67 % от предела текучести при растяжении.

Специфичность сплавов магния, содержащих иттрий, проявляется и в процессе старения.

Наибольший эффект старения наблюдается при проведении этой операции непосредственно после деформации сплавов, без проведения закалки [15].

Для прессованных прутков это явление объясняется тем, что в процессе нагрева перед деформацией происходит насыщение твердого раствора иттрием, при последующем прессовании – закалка на воздухе, а в ходе искусственного старения – упрочняющий распад пересыщенного твердого раствора [90].

Напротив, закалка со старением приводит даже к некоторому разупрочнению деформированных полуфабрикатов [90].

Подробные исследования процесса старения магниевоиттриевых сплавов [15, 90] позволили выявить некоторые его характерные особенности для сплавов с высоким содержанием иттрия (Y > 6 мас. %):

- оптимальной температурой старения следует считать 200 ºС;

- старение протекает, как правило, в две стадии: в зависимости от содержания иттрия первый максимум твердости наблюдается в интервале 24-36 часов, а второй – после 4-10 суток (при 200 ºС);

- возрастание прочностных свойств при комнатной и повышенной температурах с увеличением содержания иттрия вызвано упрочнением твердого

раствора на основе магния, а также появлением в структуре частиц соединения $Mg_{24}Y_5$, микротвердость которого составляет 2010-2060 МПа.

Твердые частицы соединения блокируют границы зерен и способствует тем самым повышению жаропрочности [91, 92].

Тонкими методами исследования установлено, что в сплавах магния с 8-9 мас. % иттрия имеется по крайней мере три стадии выделения в процессе старения при разных температурах:

- упрочняющий распад при 200 ºС и ниже;

- распад, протекающий между 200 и 300 ºС;

- равновесный распад при температуре свыше 300 ºС.

На первой стадии метастабильные фазы когерентно сопряжены с матрицей и имеют три направления, согласующиеся с матрицей; структура относится к простой моноклинной.

Характерно, что в противоположность многим алюминиевым сплавам центры распада при низких температурах в магниевоиттриевых сплавах не служат центрами распада при более высоких температурах [89].

С точки зрения повышения прочностных свойств в деформированном и состаренном состояниях желательно введение иттрия в сплавы магния в значительных (более 6-7 мас. %) количествах. Однако в ряде случаев это связано со снижением их пластичности.

Подобное явление объясняется не только упрочнением твердого раствора и увеличением количества твердой фазы $Mg_{24}Y_5$. Указанная закономерность обусловлена высокой способностью иттрия к окислению, в силу чего при нагревах под деформацию и термообработку в воздушной среде в сплавах магний-иттрий возникает оксид $Y_2O_3$. Энергия окисления иттрия меньше, чем у магния. Поэтому в первую очередь с кислородом воздуха взаимодействует иттрий.

Присутствие хрупкого оксида $Y_2O_3$ в структуре магниевоиттриевого сплава существенно снижает его пластичность.

Кроме того, иттрий, подобно другим РЗЭ, относится к сильным поглотителям водорода [35, 91].

Реакция взаимодействия водорода с иттрием протекает экзотермически, в результате возможно образование двух основных соединений: дигидрида и тригидрида иттрия [93, 95].

Отмечается более высокая термическая устойчивость дигидрида иттрия по сравнению с тригидридом. Последний при температуре 280-310 ºС разлагается, в то время как дигидрид иттрия способен существовать при температурах до 950-1000 ºС [93-95].

Таким образом, в сплавах магния с иттрием при определенных условиях возможно образование гидридов иттрия, в частности дигидрида. Поскольку это соединение отличается повышенной хрупкостью и в то же время высокой твердостью Hv = 300 кгс/мм$^2$ (2942 МПа) [93], то его появление в структуре магниевого сплава наряду с повышением прочностных характеристик может приводить к некоторому снижению пластичности.

Для сплавов магния с иттрием, дополнительно содержащих цирконий, не исключена возможность появления гидридов циркония, поскольку этот элемент также весьма энергично взаимодействует с водородом [93, 96, 97], образуя гидриды трех типов: $ZrH_2$, ZrH, $ZrH_4$ [19, 98].

Наиболее изучена форма ε – гидрида циркония (ε-$ZrH_2$). Частицы ε-$ZrH_2$ в магниевых сплавах представляют собой крупные пластинчатые выделения сложной формы, ориентированные определенным образом по отношению к матрице. Избирательное выделение ε-$ZrH_2$ в магниевом сплаве может затруднить процесс скольжения при деформации сплава.

При проведении исследований сложнолегированных сплавов, содержащих одновременно иттрий, цинк, цирконий, неодим установлено, что увеличение содержания иттрия в сплаве однозначно приводит к повышению газонасыщенности этих сплавов (рисунок 1.16). Однако дисперсные частицы окислов иттрия,

обнаруженных в этих сплавах, возможно, способствуют повышению их жаропрочности [99, 100].

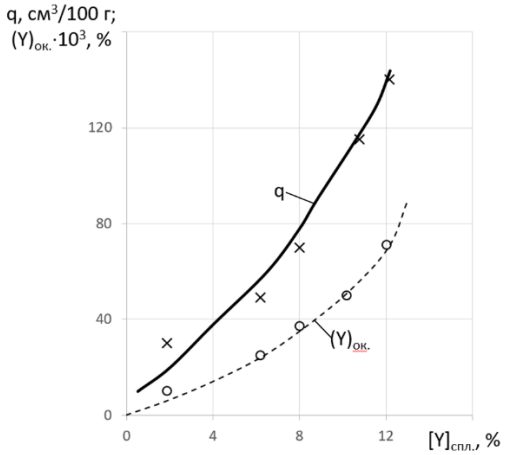



Рисунок 1.16 – Влияние содержания иттрия $[Y]_{спл.}$ в сплавах Mg-Y на количество газов в сплавах (q) и содержание иттрия, связанного в окислы $(Y)_{ок.}$

Таким образом, наличие в структуре магния соединений иттрия с кислородом в определенных количествах полезно.

Точно так же, твердые и мелкодисперсные частицы гидридов иттрия при небольшом содержании могут способствовать дополнительному упрочнению сплава.

Следует, однако, избегать возможности образования соединений иттрия и циркония с газами в значительных количествах, т.к. это приводит к заметному снижению пластичности, значений усталостных характеристик и технологичности магниевоиттриевых сплавов [101, 102].

Образованию гидридов в структуре магниевых сплавов, содержащих иттрий и цирконий, способствуют не только длительные и высокотемпературные нагревы этих сплавов в период термообработки, но и возможность занесения водорода через флюсы и лигатуры при проведении плавки [99, 101].

Кроме того, флюсы и лигатуры могут внести в сплав крайне нежелательные с точки зрения ухудшения коррозионной стойкости магниевоиттриевых сплавов примеси: железо, никель, кремний [89].

Рассмотренные особенности магниевоиттриевых сплавов приводят к необходимости соблюдения определенных условий при их производстве. Очевидно, что при получении этих сплавов следует исключить флюсы, использовать высокочистые шихтовые материалы, плавку и литье проводить с применением защитной атмосферы.

В последние годы исследования в области сплавов магния, содержащих иттрий, не теряют своей актуальности [103-108].

За рубежом компания Luxfer MEL Technologies (Великобритания) успешно поставляет для нужд авиационно-космической промышленности деформируемые магниевые сплавы, в том числе высокопрочный сплав марки Electron WE43, работающий длительно до температуры 250 ºС и, содержащий в своем составе такие РЗЭ, как иттрий и неодим [109].

# ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

## 2.1 Объекты исследования

Исследования проводили на образцах, вырезанных из слитков Ø 135 мм, Ø 365 мм, и из прессованных полуфабрикатов: прутков Ø 45 мм, Ø 60 мм, Ø 161 мм, полос сечением 16×65 мм и 40×310 мм из деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La), а также на образцах, вырезанных из прессованных прутков Ø 20 мм из сплавов экспериментальных составов, легированных Y, Zn, Zr, La, Nd.

### *2.1.1 Приготовление сплава для исследования*

При приготовлении деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La), а также сплавов экспериментальных составов, легированных Y, Zn, Zr, La, Nd в качестве шихтовых материалов использовались:

– магний первичный в чушках марки Мг 95 по ГОСТ 804 [110];

– цинк первичный в чушках марки Ц0 по ГОСТ 3640 [111];

– лигатура магний-циркониевая марки Л2 в чушках по ТУ 1714-002-00545484 [112];

– лигатура магний-иттрий марки МгИт-1 по ТУ 48-4-479 [113];

– лантан электролитический марки ЛАЭ-0 по ТУ 48-4-529 [114];

– лигатура магний-неодим марки МН по ТУ 48-4-271 [115].

При проведении плавок для предотвращения взаимодействия расплава с печными газами использовали:

– флюс покровно-рафинирующий марки ВИ2 по ОСТ 1 90380 [116];

– смесь защитных газов, состоящую из газообразного аргона высшего сорта по ГОСТ 10157 [117] и газообразного серы гексафторида (элегаз) по ТУ 6-02-1249 [118];

– смесь защитных газов, состоящую из газообразного аргона высшего сорта по ГОСТ 10157 [117] и газообразного дифтордихлорметана (хладон) 12 по ГОСТ 19212- [119];

– смесь защитных газов, состоящую из газообразного гелия марки А [120] по ТУ 0271-135-31323949 и газообразного серы гексафторида (элегаз) по ТУ 6-02-1249 [118].

Плавка с использованием флюса ВИ2 осуществлялась в тигельной печи с газовым обогревом в стальном тигле вместимостью 25 кг. Заливку расплава проводили в чугунные изложницы круглого сечения.

Плавку в защитной газовой атмосфере осуществляли в индукционных плавильных установках в стальных тиглях вместимостью 50 кг и 150 кг. При плавке в тигле вместимостью 50 кг заливку расплава проводили в чугунные изложницы круглого сечения. При плавке в тигле вместимостью 150 кг заливку осуществляли методом всасывания – вакуумирование формы (стальной кокиль).

С целью получения более однородной структуры, а также для снятия внутренних напряжений и повышения технологической пластичности сплава при дальнейшей деформации проводили термическую обработку (гомогенизационный отжиг) слитков в камерной высокотемпературной печи с электрическим обогревом в воздушной атмосфере с добавлением сернистого газа.

Далее на ленточно-отрезном станке по металлу без применения смазывающих или охлаждающих жидкостей от слитков отрезали литниковые и донные части, осуществляли вырезку заготовок под образцы для контроля механических свойств и микроструктуры. Затем слитки подвергали механической обработке на токарно-винторезном станке для удаления поверхностных дефектов.

### *2.1.2 Изготовление прессованных полуфабрикатов*

Для изготовления прессованных полуфабрикатов из деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd,

La) использовали предварительно механически и термически обработанные заготовки из слитков.

Нагрев заготовок перед деформацией проводили в камерных высокотемпературных печах с электрическим обогревом в воздушной атмосфере с добавлением сернистого газа.

Прессование заготовок для получения прессованных прутков Ø 20 мм и Ø 45 мм проводили на горизонтальном гидравлическом профильном прессе усилием 1250 тс.

Прутки Ø 60 мм и полосы сечением 16×65 мм были отпрессованы на горизонтальном гидравлическом прессе усилием 5000 тс.

Для получения прессованных прутков Ø 161 мм прессование проводили на горизонтальном гидравлическом прессе усилием 12000 тс.

Полосы сечением 40×310 мм были отпрессованы на горизонтальном гидравлическом прессе усилием 50 МН.

Горячее прессование заготовок для получения всех вышеуказанных полуфабрикатов проводили прямым методом, используя одноочковую матрицу.

Резку прессованных полуфабрикатов на мерные длины с удалением выходных и утяжных концов и вырезку заготовок под образцы для контроля механических свойств, макро- и микроструктуры осуществляли на циркульных или дисковых пилах и на ленточно-отрезном станке по металлу без применения смазывающих или охлаждающих жидкостей.

Термическую обработку (отжиг) прессованных полуфабрикатов проводили в камерной высокотемпературной печи с электрическим обогревом в воздушной атмосфере с добавлением сернистого газа.

## 2.2 Методы исследования

В работе применялись следующие методы исследования: атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный методы химического анализа, оптическая микроскопия, растровая микроскопия, просвечивающая микроскопия, рентгеноструктурный анализ, механические и технологические испытания. Экспериментальная работа проводилась на оборудовании цехов и лабораторий НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ.

*Атомно-абсорбционный метод химического анализа* проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Varian 240FS в соответствии с ГОСТ 3240.0 [121], ГОСТ 3240.3 [122], ГОСТ 3240.5 [123], ГОСТ 3240.6 [124], ГОСТ 3240.7 [125], ГОСТ 3240.8 [126], ГОСТ 3240.9 [127], ГОСТ 3240.12 [128], ГОСТ 3240.14 [129], ГОСТ 3240.15 [130], ГОСТ 3240.20 [131], ГОСТ 3240.21 [132].

*Атомно-эмиссионный метод химического анализа* с индуктивно связанной плазмой проводили на атомно-эмиссионном спектрометре Agilent 5100 ICP-OES в соответствии с МИ 1.2.078 [133], МИ 1.2.079 [134].

*Металлографический анализ (оптическая микроскопия)* проводили на металлографическом комплексе фирмы «Leica» при увеличениях: ×200, ×500 и ×2000 в соответствии с ММ 1.595-17-321 [135]. Съемку изображений вели при помощи цифровой камеры VEC-335 (3 мегапикселя). Увеличение изображений и их подготовку к количественному анализу, а также математическую обработку результатов выполняли при помощи компьютерной программы Image Expert Pro 3x.

Для исследования структуры на оптическом микроскопе использовали следующие травители:

- Азотная кислота (2 об. %) [136] + дистиллированная вода (98 об. %) [137];
- Азотная кислота (1 об. %) [136] + этиленгликоль (75 об. %) [138] + дистиллированная вода (24 об. %) [137].

*Исследование микроструктуры методом растровой электронной микроскопии (РЭМ)* проводилось на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO

МА 10, оснащенном энергодисперсионным спектрометром «X-Max» и растровом электронном микроскопе с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа в соответствии с РТМ 1.2А-096 [139].

Фотографии микроструктуры образцов выполнены в режиме композиционного контраста, который определяется средним атомным номером области (фазы), и чем выше средний атомный номер исследуемой области (фазы), тем светлее данный участок выглядит на фотографии.

Определение локального элементного состава образцов проводилось в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309 [140] с локального анализа 1 мкм$^2$ и глубиной анализа 1 мкм. Для анализа и обработки данных применялось программное обеспечение Aztec 2.3.

*Исследование микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)* проводилось на просвечивающем электронном микроскопе Tecnai G2 F20 S-TWIN TMP фирмы FEI с термополевым вольфрамовым катодом типа Шоттки при ускоряющем напряжении 200 кВ. Съёмку осуществляли в режиме светлого поля на боковую оптическую камеру ES500W фирмы Gatan. Локальный химический анализ структурных составляющих проводился рентгеноспектральным методом с использованием энергодисперсионного спектрометра X-max$^N$ 80T фирмы Oxford. Испытания проводились в соответствии с ММ 1.2.122 [141].

Подготовку образцов для исследований осуществляли в несколько операций: электроэрозионная резка на станке Арта 120, механическое утонение на SiC бумаге до толщины в 100 мкм, струйная электролитическая полировка при температуре -40 °С и напряжении 14 В на установке Tenupol-5 в среде азотно-спиртового электролита состава $CH_3OH$ : $HNO_3$ = 85 : 15 объёмных частей. На последней стадии проводили ионную полировку для удаления пассивационной плёнки, образующейся при электролитической полировке. Ионную полировку проводили на установке PIPS II в среде аргона при ускоряющем напряжении 1,5 кВ в течение 1 часа.

*Рентгенофазовый анализ* проводили на дифрактометре Empyrean фирмы «PanAlytical». Регистрация дифрактограмм проведена в монохроматическом

$CuK_{\alpha}$-излучении в геометрии Брегга-Брентано. Расшифровка дифрактограмм проведена с помощью специализированной программы HighScore+ и базы данных PDF-2 2014. Рентгеновская съемка проведена на шлифованной и полированной поверхности монолитного образца. На дифрактограммах шкалы приведены в зависимости корня интенсивности от углового положения 2θ. Для дополнительного исследования химического состава фаз применяли методику количественного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) ММ 1.595-17-225 [142].

*Допустимую степень деформации* определяли при технологической осадке в соответствии с ГОСТ 8817 [143].

*Механические свойства при растяжении* определяли в соответствии с ГОСТ 1497 [144], ГОСТ 9651 [145], ГОСТ 11150 [146]. Скорость нагружения составляла 0,5 мм/мин. Температура испытаний от -70 до 300 °С.

*Механические свойства при сжатии* цилиндрических образцов (h=22 мм, Ø=15 мм) определяли в соответствии с ГОСТ 25.503 [147]. Параметры испытаний были следующими: скорость деформации в интервале от $10^{-3}$ - 10 $с^{-1}$, предельная степень деформации ε = 70 %. Температура испытаний от 20 до 300 °С.

*Длительную прочность* определяли в соответствии с ГОСТ 10145 [148], *предел ползучести* – ГОСТ 3248 [149].

*Малоцикловую усталость* определяли в соответствии с ГОСТ 25.502 [150].

*Ударную вязкость* (KCU) определяли на образцах с U-образным надрезом на маятниковом копре РН25 в соответствии с ГОСТ 9454 [151].

*Испытания на общую коррозию* проводились в соответствии с ГОСТ 9.913 [152].

*Физические свойства* определяли по следующей нормативной документации: плотность по СТО 1-595-36-374 [153]; теплопроводность по МИ 1.2.031 [154]; удельную теплоемкость по МИ 1.2.030 [155]; температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) по МИ 1.2.028 [156], удельное электросопротивление по СТП 1-595-4-237 [157].

Исследование *критической температуры фазового превращения* проведено методом дифференциального термического анализа (ДТА) на дифференциально-сканирующем калориметре (ДСК) в диапазоне температур от 20 до 500 °С со скоростью нагревания 10 °К/мин в среде гелия в соответствии с МИ 1.2.030 [158].

# ГЛАВА 3. КОМПОЗИЦИЯ СПЛАВА, ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВЫБОР ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СПЛАВА

## 3.1 Композиция сплава

На основании анализа современных тенденций в области легирования деформируемых магниевых сплавов в качестве основы композиции нового деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава выбрана система Mg-Zn-Zr при дополнительном легировании Y, Nd, La.

Система Mg-Zn-Zr весьма перспективна и имеет ряд преимуществ по сравнению с системами на основе других легирующих элементов.

Введение иттрия, как было отмечено ранее в главе 1, в наибольшей степени способствует получению высокого уровня прочностных и жаропрочных характеристик.

Введение таких элементов как неодим и лантан было признано целесообразным, поскольку дает возможность существенно повысить прочностные свойства сплава при повышенных температурах.

В сплаве для уменьшения окисляемости магниевоиттриевого сплава предусмотрено также наличие кальция в качестве технологической добавки – в интервале легирования (0,005-0,03) мас. %. Это условие соблюдается при введении лигатуры магний-иттрий, содержащей в соответствующем качестве примесный кальций.

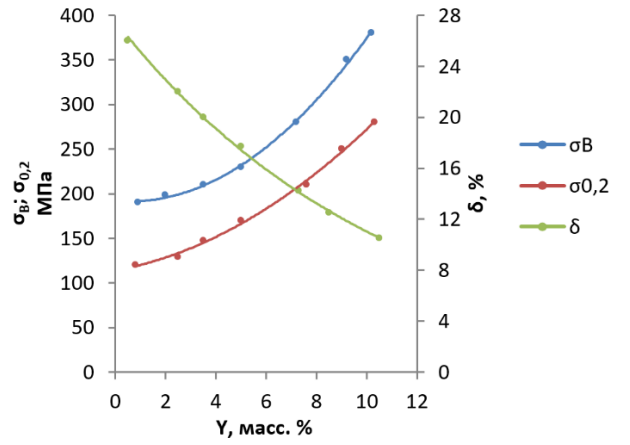
### 3.2 Исследование влияния легирующих элементов на основные механические свойства и выбор химического состава сплава

В лабораторных условиях изучено влияние легирующих элементов на основные механические свойства сплавов магния в горячепрессованном состоянии.

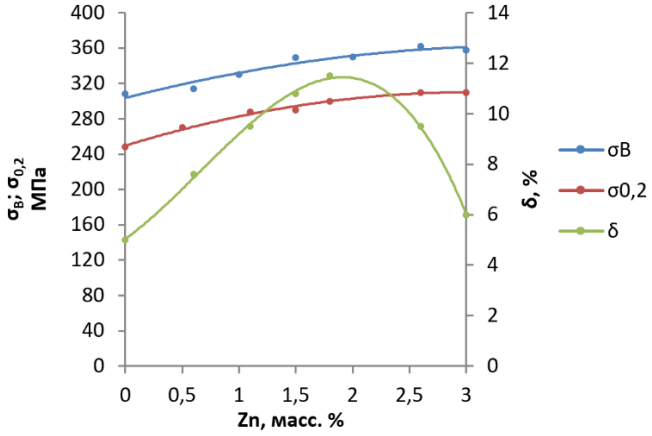
Исходя из результатов анализа литературных данных, для исследования были намечены следующие интервалы легирования выбранных элементов, мас. %: (0,1-3,0) Zn, (0,05-1,0) Zr, (0,5-12,0) Y, (0,05-2,5) Nd, (0,05-2,5) La.

По результатам испытаний основных механических свойств прессованных прутков диаметром 20 мм построены графические зависимости состав – свойство (рисунок 3.1).

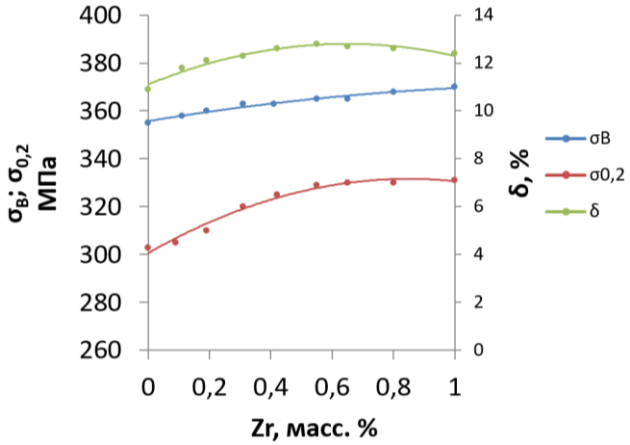
С увеличением содержания иттрия отмечается эффективное повышение прочностных характеристик при одновременном снижении пластичности (рисунок 3.1 а).



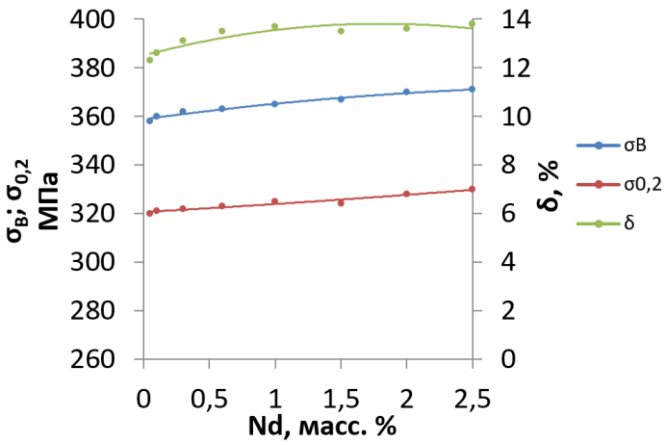

а



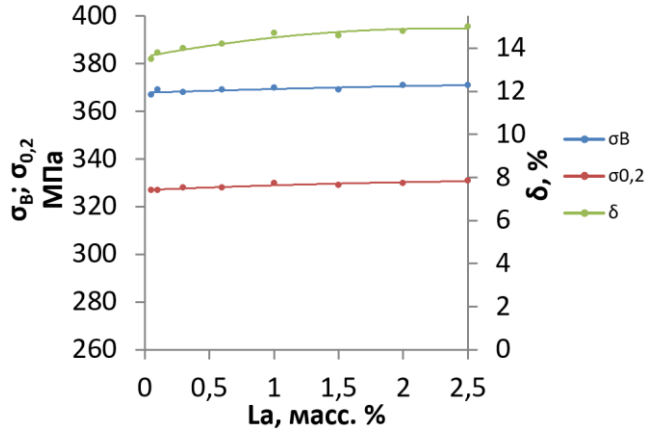

б




в




г




д

Рисунок 3.1 – Влияние иттрия (а), цинка (б), циркония (в), неодима (г), лантана (д) на механические свойства прессованных прутков экспериментальных составов

Как видно из графика (рисунок 3.1 а), для получения благоприятного сочетания прочностных и пластических свойств сплава, следует ограничить интервал легирования по иттрию в диапазоне от 5 до 9 мас. %.

Двойные сплавы, содержащие иттрий в этих пределах, в горячепрессованном состоянии обладают следующими механическими свойствами: $\sigma_B$ = (250 - 350) МПа, $\sigma_{0,2}$ = (175 - 250) МПа, $\delta$ = (17 - 12) % (рисунок 3.1 а).

Изучение механических свойств прутков сплава состава в мас. %: Mg-(7,2-8,3) Y при содержании до 3 мас. % Zn (рисунок 3.1 б) показало, что в исследованном интервале легирования цинк способствует равномерному повышению механических свойств: предел прочности возрастает с 310 до 350 МПа, предел текучести с 250 до 300 МПа. Следует отметить, что введение цинка более 2,0 мас. % вызывает падение относительного удлинения с 11,5 до 6 %. В данном случае это явление можно объяснить изменением фазового состава сплава за счет взаимного снижения растворимости иттрия и цинка в твердом магнии [15].

Цирконий оказывает упрочняющее воздействие. Увеличение содержания циркония от 0,05 до 1,0 мас. % в сплаве состава в мас. %: Mg-(7,2-8,3) Y-(1,9-2,1) Zn приводит к повышению пределов прочности и текучести (рисунок 3.1 в).

По-видимому, именно усложнение фазового состава в сплавах системы Mg-Zn-Zr-Y, вызывая дополнительное упрочнение, одновременно снижает величину относительного удлинения этих сплавов по мере легирования цирконием (рисунок 3.1 в), в то время как в двойных сплавах Mg-Y цирконий способствует росту этой характеристики [15, 89].

Модифицирующее воздействие циркония проявляется в магниевоиттриевых сплавах в обоих рассмотренных случаях (при наличии и в отсутствии цинка) и усиливается по мере увеличения содержания циркония.

Принимая во внимание тот факт, что пластичность двойных магниевых сплавов с увеличением содержания РЗЭ цериевой подгруппы (La, Nd и т.д.) снижается, а при концентрации их более 4 % относительное удлинение становится менее 2 % [15], легирование сплава неодимом и лантаном было ограничено интервалом от 0,05 до 2,5 мас. %.

Изучение механических свойств прутков сплава состава в мас. %: Mg-(7,2-8,3) Y-(1,9-2,1) Zn-(0,1-0,55) Zr при содержании неодима в интервале от 0,05 до 2,5 мас. % показало, что легирование неодимом приводит к равномерному повышению механических свойств на ~ 10 МПа (рисунок 3.1 г).

Легирование сплава состава в мас. %: Mg-(7,2-8,3) Y-(1,9-2,1) Zn-(0,1-0,55) Zr-(2,1-2,5) Nd лантаном до 2,5 мас. % практически не влияет на прочностные свойства прутков, однако приводит к повышению их пластичности на 10 % (рисунок 3.1 д).

Полученные опытным путём данные о влиянии совместного легирования элементами иттриевой и цериевой подгрупп РЗЭ (иттрием, неодимом и лантаном) на основные механические свойства магниевого сплава при нормальной температуре свидетельствуют об усилении эффекта их взаимного воздействия (явление синергетического эффекта).

Как следует из анализа литературных источников, основная задача введения неодима и лантана, – повышение жаропрочности магниевых сплавов. Легирование этими элементами признано весьма целесообразным, поскольку целью настоящей

работы является создание сплава, работоспособного в широком интервале температур.

Проведенные в лабораторных условиях исследования позволяют утверждать, что из всех изученных сплавов наиболее перспективным с точки зрения получения высоких прочностных свойств ($\sigma_B \geq 320$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 230$ МПа) наряду с удовлетворительной пластичностью ($\delta \geq 12$ %) в прессованном состоянии, является магниевый сплав, содержащий в мас. %:

- цинк – (0,1 - 3,0);
- цирконий – (0,05 - 0,9);
- иттрий – (3,5 - 9,5);
- неодим – (2,0 - 2,5);
- лантан – (0,05 - 1,5).

Химический состав вышеуказанного сплава защищен патентом RU 2554269 [159] и сплаву присвоена марка ВМД16.

## Выводы по главе 3

1. На основании анализа современных тенденций в области легирования деформируемых магниевых сплавов в качестве основы композиции нового деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава выбрана система Mg-Zn-Zr при дополнительном легировании Y, Nd, La.

2. Исследовано влияние легирования элементами (Zn, Zr, Y, Nd, La) на основные механические свойства сплавов магния в горячепрессованном состоянии. Установлено, что основное упрочняющее воздействие на сплав при нормальной температуре оказывает легирование иттрием и цирконием.

3. Установлена область концентраций легирующих элементов (в мас. %) в магниевом сплаве, позволяющая получить заданный уровень свойств ($\sigma_B \geq 320$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 230$ МПа, $\delta \geq 12$ %):

- цинк – (0,1 - 3,0);
- цирконий – (0,05 - 0,9);
- иттрий – (3,5 - 9,5);
- неодим – (2,0 - 2,5);
- лантан – (0,05 - 1,5).

4. Химический состав деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава, легированного РЗЭ (Y, Nd, La), защищен патентом RU 2554269 [159] и сплаву присвоена марка ВМД16.

# ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛИТКОВ ДЕФОРМИРУЕМОГО ВЫСОКОПРОЧНОГО ЖАРОПРОЧНОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА ВМД16

## 4.1 Исследование влияния технологических параметров выплавки слитков деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16 на структуру, фазовый состав и механические свойства сплава в литом состоянии

Одним из ответственных этапов производства деформируемых магниевых сплавов является процесс получения заготовительного литья.

Наличие РЗЭ в качестве легирующих компонентов вносит определенные практические трудности при проведении плавки и литья магниевых сплавов. Наиболее распространенной технологией плавки с целью получения заготовительного литья из деформируемых магниевых сплавов у нас в стране остается плавка под флюсом. В качестве защитных сред в первую очередь используются жидкотекучие солевые флюсы на основе хлоридов магния и калия с различными добавками, служащими загустителями и утяжелителями. Использование флюса, содержащего в большом количестве в своём составе хлориды при приготовлении магниевых сплавов, легированных РЗЭ, приводит к неконтролируемым потерям этих элементов. Безвозвратные потери легирующих элементов (РЗЭ, а также циркония и некоторых других легирующих элементов) при плавке и приготовлении магниевых сплавов могут составлять 15 - 20 %. Наряду с этим, возможно попадание флюсовых включений в тело слитка при разливке расплава. Наличие хлористых флюсовых включений на поверхности слитков вызывает интенсивную флюсовую коррозию.

Следует констатировать, что на сегодняшний день флюсовая технология приготовления магниевых сплавов является в значительной мере устаревшей.

При отказе от применения флюса, в качестве наиболее надежного и эффективного способа защиты магниевого расплава от окисления следует рассматривать процесс проведения плавки с использованием защитной атмосферы (как правило, при использовании смесей различных инертных и активных газов).

Применение газовой защитной атмосферы имеет следующие достоинства:

- металл не загрязняется флюсовыми включениями, что должно повышать его коррозийную стойкость;

- появляется возможность упростить технологический процесс;

- снижаются потери дорогостоящих легирующих элементов (в частности, РЗЭ и циркония).

Поэтому закономерно, что для повышения уровня механических и коррозионных свойств магниевого сплава и получения в дальнейшем конкурентно способных деформированных полуфабрикатов, большое значение на первом этапе всего технологического процесса приобретает вопрос обоснованного выбора технологии плавки с защитной атмосферой для изготовления качественного заготовительного литья.

Вследствие своих природных особенностей, магний и его сплавы изначально обладают недостаточно высокой коррозионной стойкостью, которая в значительной степени зависит от целого ряда факторов. Существенное отрицательное влияние на коррозионную стойкость магниевого сплава оказывают примесные элементы, такие как, Fe, Ni, Cu. Особо вредное воздействие оказывают неметаллические включения (в частности, ионы хлора $Cl^-$, флюсовые включения, частицы окисных плен). В таблице 4.1 приведены результаты химического анализа по содержанию примесей в слитке в зависимости от условий проведения плавки[3].

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что плавка с применением выбранных защитных атмосфер позволяет значительно снизить наличие вредных примесей в слитках сплава ВМД16 по сравнению со слитками, изготовленными по

[3] Плавка в защитной атмосфере проводилась в индукционной плавильной установке в тигле вместимостью 50 кг. Плавка под флюсом проводилась в тигельной печи с газовым обогревом в тигле вместимостью 25 кг [см. главу 2, раздел 2.1.1].

технологии с использованием флюса. Так, содержание наиболее вредной примеси – Fe снижается в 4,5 раза; примесных элементов Si, Cu, Ni, Be – в 1,3 - 5 раз (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Результаты химического анализа содержания примесей в слитках сплава ВМД16

| № образца | Условия проведения плавки | Содержание примесей, мас. % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Fe | Si | Cu | Ni | Be |
| 1 | Плавка под флюсом (ВИ-2) | 0,018 | 0,005 | 0,003 | 0,004 | 0,0005 |
| 2 | Плавка в защитной атмосфере (Ar + $SF_6$) | 0,004 | <0,001 | 0,002 | 0,003 | 0,0001 |
| 3 | Плавка в защитной атмосфере (Ar + Хладон 12) | 0,011 | <0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,0002 |
| 4 | Плавка в защитной атмосфере (He + $SF_6$) | 0,011 | <0,001 | 0,002 | 0,001 | 0,0001 |

Такой эффект рафинирования при применении защитных атмосфер в процессе плавки можно объяснить несколькими причинами:

- флюс ВИ-2 не обеспечивает надежную защиту расплава от вредных металлических примесей [160]; кроме того, составляющие флюс соли могут сами содержать металлические примеси, в том числе, Fe [161];

- благодаря воздействию защитных сред, резко снижаются потери циркония при проведении плавки, это способствует не только более активному проявлению его модифицирующей способности, но и усиливает взаимодействие циркония с вредными металлическими примесями (Fe, Ni, Si, Cu и др.); результатом такого взаимодействия является образование тугоплавких нерастворимых в магнии соединений, которые высаживаются из расплава, что существенно снижает содержание вредных металлических примесей в отлитом слитке.

Важное значение имеет тот факт, что следствием бесфлюсовой плавки является практическое отсутствие примеси иона хлора.

Исследование на растровом электронном микроскопе позволило подтвердить, что характер микроструктуры в образцах №№ 1 - 4 (таблица 4.1) практически идентичен. Выявлено содержание двух основных групп структурных составляющих: α - твердый раствор на основе магния в теле зерна и группа эвтектических

составляющих, представленных выделениями интерметаллидных фаз на основе магния, цинка, лантана и неодима, а также на основе магния с иттрием и цинком по границам зерен.

В качестве примера рассмотрены результаты качественного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) структурных составляющих образца № 3, вырезанного из слитка, отлитого по технологии бесфлюсовой плавки (рисунок 4.1).

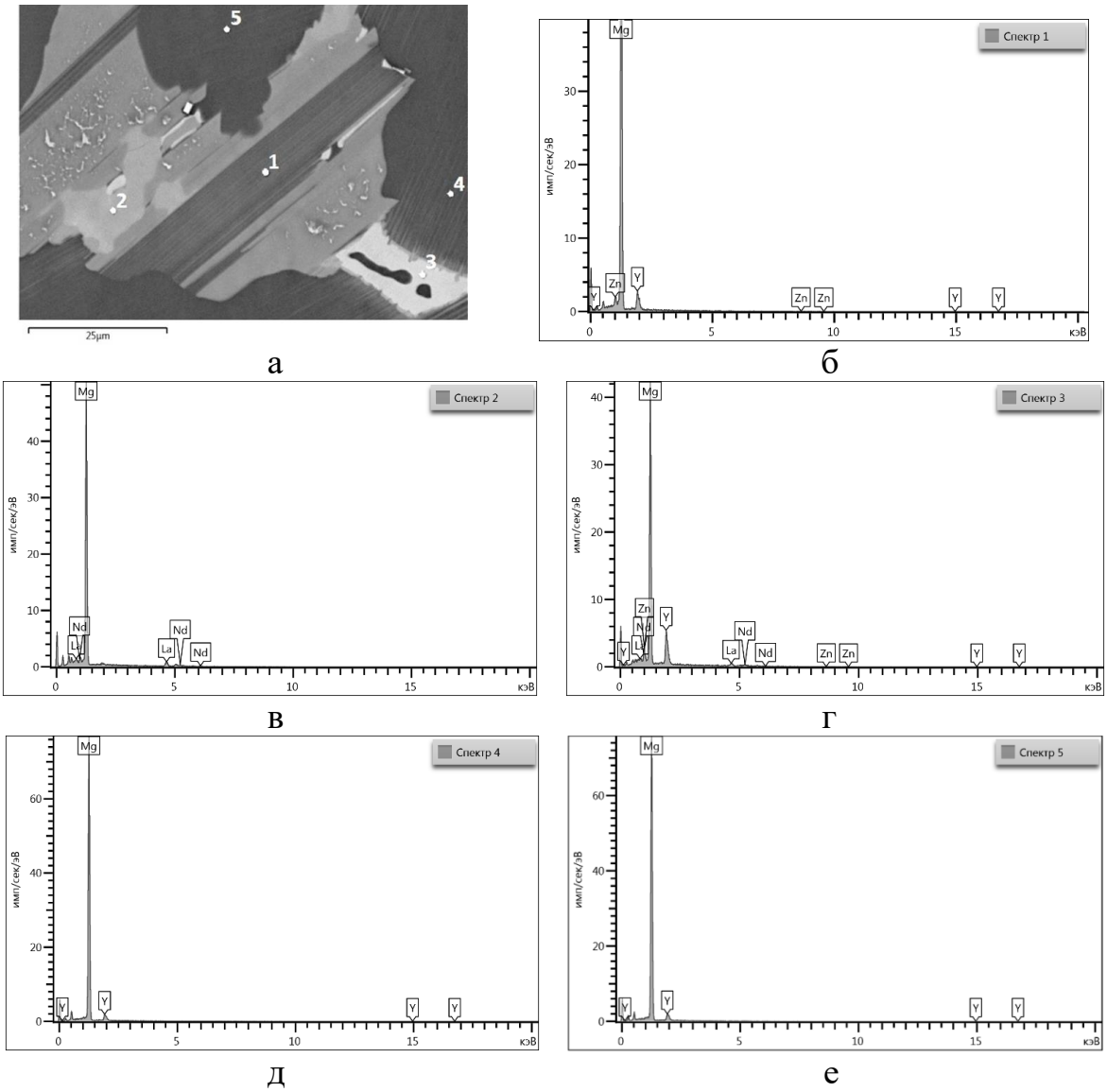
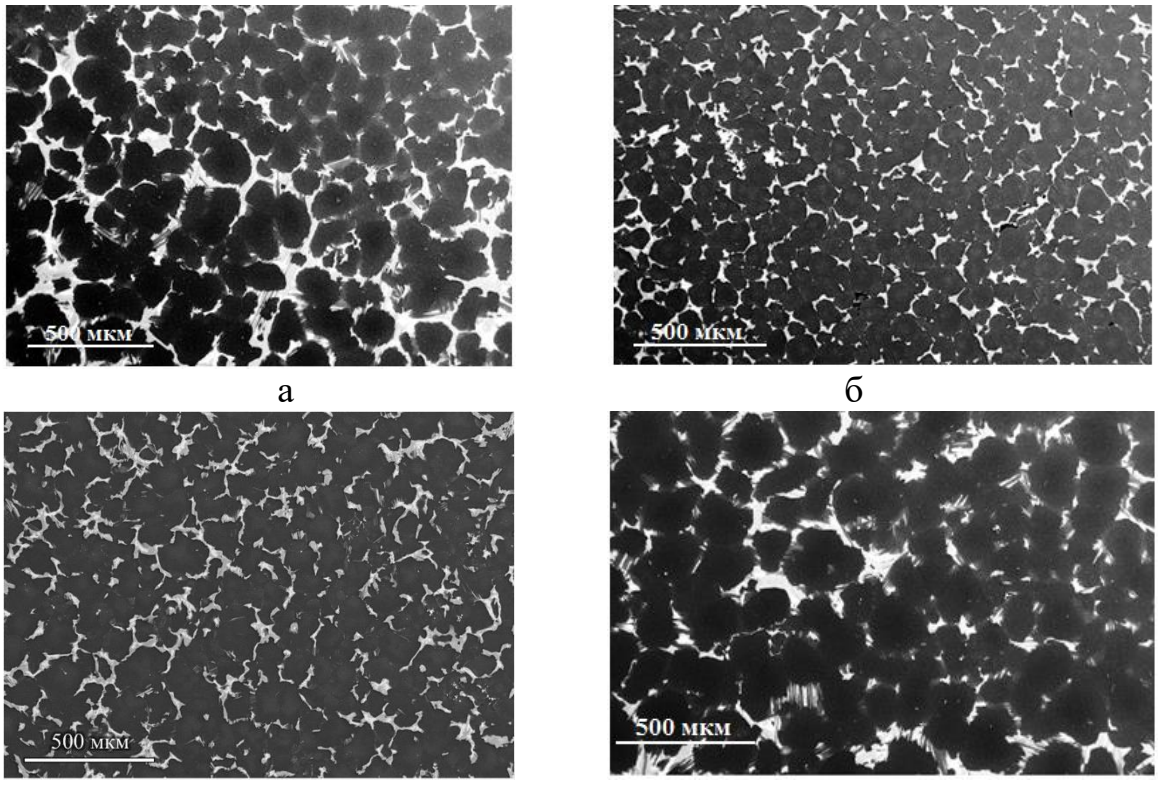



Рисунок 4.1 – РСМА структурных составляющих слитка сплава ВМД16:
а – общий вид, эвтектическая составляющая, маркер 25 мкм; точки набора спектров и соответствующие им спектрограммы качественного микрорентгеноспектрального анализа структурных составляющих: б, в, г – фазы в эвтектической составляющей; д, е – основа сплава. РЭМ

В области эвтектических составляющих обнаружены частицы различного размера и морфологии, содержащие в основном иттрий (более темные области эвтектической составляющей), а также цинк (рисунок 4.1 б, д, е). В более светлых областях исследуемых фрагментов эвтектической составляющей выявлено наличие лантана и неодима (рисунок 4.1 в, г).

Возможно содержание незначительного количества высокодисперсных частиц гидридов иттрия (на спектрограмме фиксируется только иттрий) и агломератов мелкодисперсных частиц на основе цинка и магния.

Показано, что проведение плавки с использованием флюса или различных защитных сред оказывает незначительное влияние на размер зерна сплава в литом состоянии. Однако следует отметить, что несколько более крупные зерна характерны для образца, изготовленного по технологии флюсовой плавки, а также для образцов №№ 2 ,4 от слитков, изготовленных под смесью газов (рисунок 4.2 а, б, г). Наименьший размер зерна наблюдается для образца № 3 (рисунок 4.2 в).




а б

в г

Рисунок 4.2 – Микроструктура магниевого сплава ВМД16 (РЭМ):

а – образец № 1; б – образец № 2; в – образец № 3; г – образец № 4.

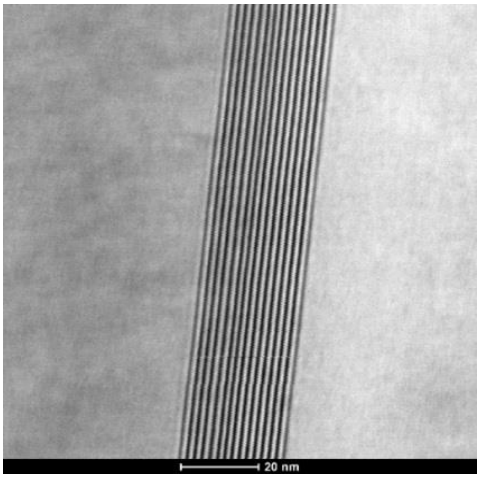
Маркер 500 мкм

Дополнительное изучение тонкой структуры проводилось на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) и включало в себя исследование структуры в объеме зерна, а также изучение особенностей строения межзёренных границ при значительно более высоких увеличениях.

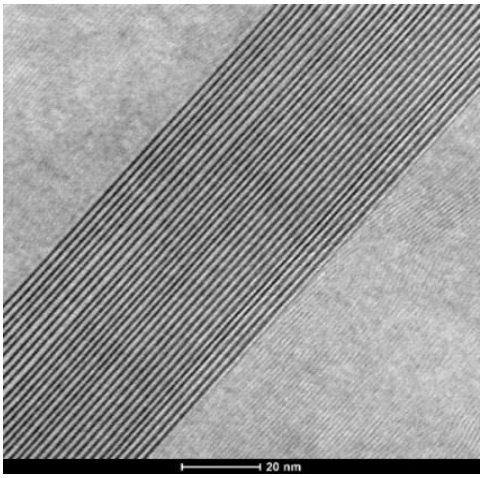
Установлено, что для структуры всех образцов, независимо от условий проведения плавки, характерно наличие самоформирующихся тонких пластин длиннопериодных фаз – LPSO-фаз (long period stacking ordered phases), имеющих различную толщину: от 0,5 до 80 нм. Пластины LPSO-фаз на основе магния, содержащие иттрий и цинк, представляют собой чередующиеся слои с различным содержанием иттрия и цинка, располагающиеся в строго определенном порядке внутри зерен в объеме α - твердого магниевого раствора. Количество внутренних слоёв в пластинах LPSO-фаз меняется в основном от трех до пятидесяти (рисунок 4.3).

Исключение представляет образец № 3 (рисунок 4.3 в), в тонкой структуре которого присутствуют только одно- и двухслойные LPSO-пластины. В образце № 4 (рисунок 4.3 г) наблюдались пластины LPSO-фаз с максимальным количеством слоев.

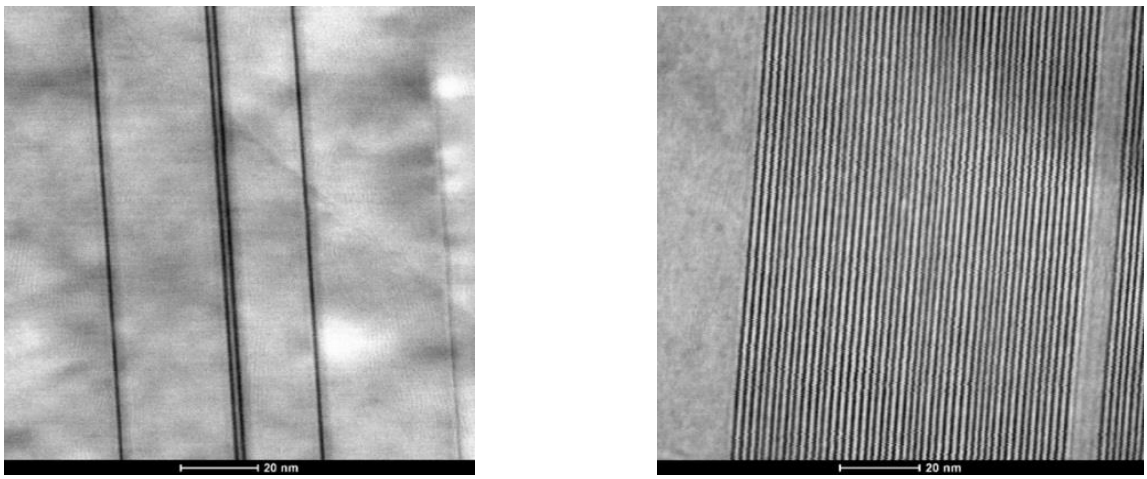
Следует отметить, что LPSO-фазы в структуре отечественного магниевого сплава впервые были выявлены именно в сплаве ВМД16 [162].




а



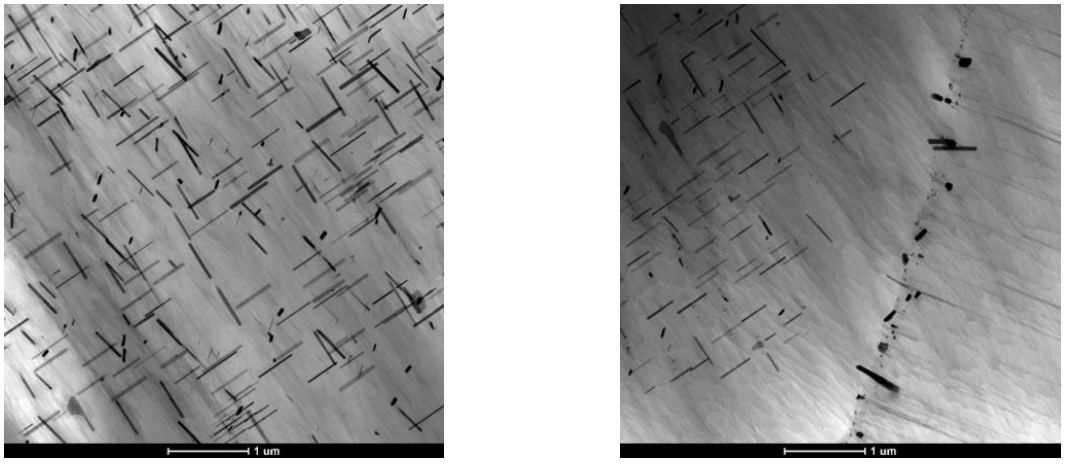

б




в г

Рисунок 4.3 – Пластины LPSO-фаз в структуре слитков, изготовленных по технологии (ПЭМ): а – флюсовой плавки; с применением различных защитных сред: б – образец № 2; в – образец № 3; г – образец № 4. Маркер 20 нм

Как подтвердили исследования при значительном увеличении, в фазовом составе сплава, отлитого по бесфлюсовой технологии, установлено повышенное содержание высокодисперсных стержневидных цирконидов цинка ($Zn_2Zr_3$, $Zn_2Zr$)[4]. Эти интерметаллидные фазы выделяются как в объёме зерна, так и на межзёренных границах (рисунок 4.4).




а б

Рисунок 4.4 – Высокодисперсные выделения цирконидов цинка в слитке сплава ВМД16 (образец № 3, ПЭМ): а – в объеме зерна; б – на межзёренных границах. Маркер 1 мкм

[4] Согласно данным из статей д.т.н. Волковой Е.Ф. [62, 163] методами МРСА и физико-химического анализа подробно исследован стехиометрический состав, кристаллическая решетка и условия образования цирконидов цинка.

Можно также предположить, что проведение бесфлюсовой плавки сплава способствует более активному взаимодействию циркония с атомами цинка и интенсивному перераспределению атомов цинка, входящих в состав LPSO-фаз, в пользу образования тончайшей сетки цирконидов цинка.

Более полное представление о распределении магния и основных легирующих элементов в теле эвтектической составляющей дают результаты ее рентгеноспектрального профилирования в поперечном направлении (рисунок 4.5). Как видно из сравнения этих данных с результатами предыдущего исследования на электронном растровом микроскопе (рисунок 4.1, рисунок 4.5), в светлых микрообластях эвтектической составляющей наряду с магнием (как основа) преобладают легирующие элементы из РЗЭ цериевой подгруппы – La, Nd. При этом более темные области отличаются высоким содержанием Y (иттриевая подгруппа РЗЭ), а также – Zn (рисунок 4.5).

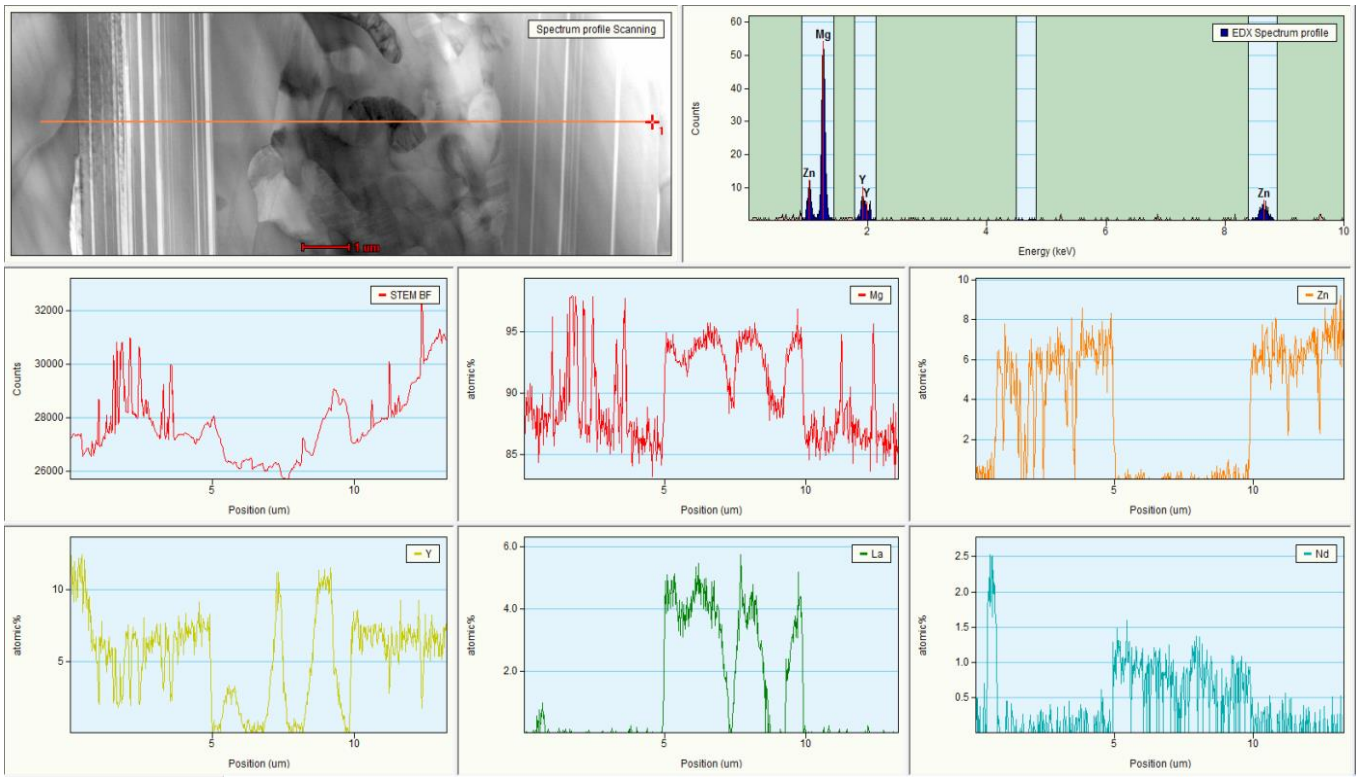



Рисунок 4.5 – Результаты микрорентгеноспектрального профилирования через область эвтектической составляющей. Образец № 3. ПЭМ

По результатам испытания основных механических свойств слитков сплава, изготовленных с использованием различных условий плавки, установлено, что

морфологические и топологические особенности высокодисперсных цирконидов цинка оказывают определенное положительное воздействие на уровень прочностных свойств (таблица 4.2).

Применение защитной атмосферы в процессе проведения плавки вызывает повышение значений прочностных характеристик сплава при растяжении на 9 - 15 % (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Результаты испытаний на растяжение при 20 °С и определение средней скорости коррозии образцов из слитков сплава ВМД16 при различных условиях плавки

| Условия проведения плавки (в соответствии с таблицей 4.1) | Временное сопротивление $\sigma_B$, МПа | Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа | Относительное удлинение $\delta_5$, % | Средняя скорость коррозии, $см^3/см^2$ за 48 ч |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 150 – 165<br>160 | 135 – 140<br>135 | 0,8 – 2,3<br>1,9 | 10,03 |
| 2 | 175 – 195<br>185 | 150 – 165<br>160 | 1,2 – 3,3<br>2,6 | 2,00 |
| 3 | 170 – 175<br>175 | 160 – 165<br>160 | 0,7 – 1,5<br>1,2 | 2,05 |
| 4 | 175 – 180<br>175 | 155 – 160<br>155 | 0,9 – 1,6<br>1,3 | 2,34 |
| Примечание – в числителе указаны минимальные и максимальные значения характеристик, в знаменателе – средние значения по результатам испытания пяти образцов. | | | | |

Как следует из полученных данных, наибольший эффект от применения бесфлюсовой плавки проявляется при проведении испытаний на коррозионную стойкость.

Представленные в таблице 4.2 результаты однозначно свидетельствуют о положительном воздействии бесфлюсовой технологии на повышение коррозионных свойств сплава. Скорость коррозии образцов из слитков, изготовленных с применением бесфлюсовой плавки, снижается практически в 5 раз. Этот эффект напрямую связан с существенным снижением содержания примесей в слитках, изготовленных с применением бесфлюсовой плавки (таблица 4.1).

По результатам проведенных исследований [164] разработана технология бесфлюсовой плавки и литья слитков сплава ВМД16 [165].

На основании вышеизложенного в дальнейшем слитки сплава ВМД16, предназначенные для изготовления и проведения исследований прессованных полуфабрикатов, были изготовлены по разработанной технологии бесфлюсовой плавки [165] с использованием защитной атмосферы, состоящей из смеси газов ($Ar + SF_6$).

## 4.2 Структура и механические свойства слитков высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16, отлитых в промышленных условиях

В промышленных условиях методом всасывания[5] с применением защитной газовой атмосферы были получены крупногабаритные слитки разработанного сплава ВМД16 Ø 365 мм, массой ~135 кг. Полученные слитки отличались хорошим качеством поверхности и отсутствием ликвационных наплывов и трещин (рисунок 4.6).

Рисунок 4.6 – Слитки сплава ВМД16 Ø 365 мм, массой ~135 кг (общий вид)

Химический состав полученных слитков сплава ВМД16 достаточно однороден, отсутствует обратная ликвация, о чем свидетельствуют данные химического анализа (таблица 4.3).

Из слитка № 1 (таблица 4.3) сплава ВМД16 отрезали темплет, из которого вырезали три образца в продольном и три образца в поперечном направлениях по отношению к оси кристаллизации. Схема вырезки образцов представлена на рисунке 4.7.

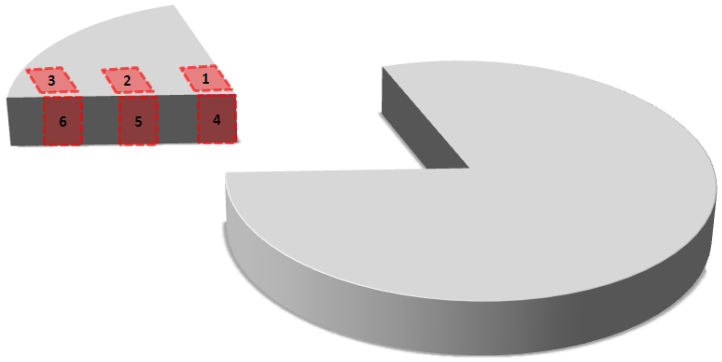



Рисунок 4.7 – Схема вырезки образцов из темплета слитка сплава ВМД16

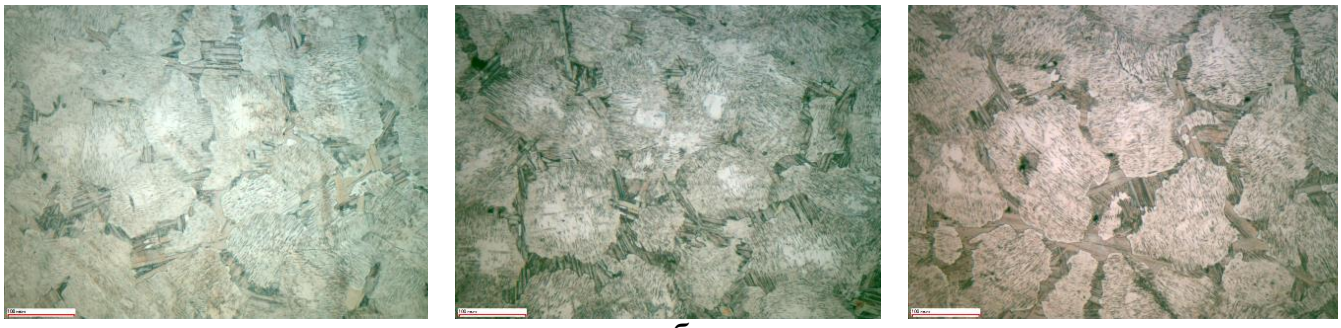
[5] Плавка в защитной атмосфере проводилась в индукционной плавильной установке в тигле вместимостью 150 кг [см. главу 2, раздел 2.1.1].

Таблица 4.3 – Химический состав слитков жаропрочного магниевого сплава ВМД16, отлитых в производственных условиях

| № слитка* | Расчетный состав, мас. % | | | | | Содержание элементов согласно химическому анализу, мас. % | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Основные легирующие элементы | | | | | | Примеси | | | | |
| | Zn | Zr | Y | Nd | La | Zn | Zr | Y | Nd | La | Ca | Fe | Si | Cu | Ni | Be |
| 1-Л | 2,0 | 0,9 | 8,0 | 2,5 | 1,5 | 1,90 | 0,55 | 6,9 | 2,1 | 1,2 | 0,0060 | 0,0033 | 0,0030 | 0,0060 | 0,0004 | 0,0001 |
| 1-Д | | | | | | 1,89 | 0,56 | 7,0 | 2,3 | 1,3 | 0,0061 | 0,0032 | 0,0030 | 0,0061 | 0,0004 | 0,0001 |
| 2-Л | | | | | | 1,92 | 0,54 | 7,0 | 2,2 | 1,3 | 0,0065 | 0,0026 | 0,0030 | 0,0050 | 0,0006 | 0,0002 |
| 2-Д | | | | | | 1,92 | 0,55 | 7,2 | 2,2 | 1,4 | 0,0064 | 0,0028 | 0,0031 | 0,0048 | 0,0005 | 0,0001 |
| 3-Л | | | | | | 1,87 | 0,60 | 7,1 | 2,2 | 1,5 | 0,0070 | 0,0030 | 0,0034 | 0,0040 | 0,0006 | 0,0004 |
| 3-Д | | | | | | 1,89 | 0,59 | 6,9 | 2,0 | 1,3 | 0,0072 | 0,0033 | 0,0030 | 0,0041 | 0,0008 | 0,0004 |
| 4-Л | | | | | | 1,89 | 0,53 | 6,8 | 2,0 | 1,2 | 0,0073 | 0,0030 | 0,0031 | 0,0060 | 0,0005 | 0,0002 |
| 4-Д | | | | | | 1,87 | 0,55 | 7,1 | 2,2 | 1,3 | 0,0070 | 0,0031 | 0,0029 | 0,0061 | 0,0003 | 0,0001 |
| 5-Л | | | | | | 1,9 | 0,60 | 7,2 | 2,3 | 1,4 | 0,0069 | 0,0024 | 0,0030 | 0,0030 | 0,0006 | 0,0001 |
| 5-Д | | | | | | 1,9 | 0,61 | 7,1 | 2,2 | 1,4 | 0,0065 | 0,0030 | 0,0030 | 0,0029 | 0,0004 | 0,0001 |
| 6-Л | | | | | | 1,93 | 0,57 | 7,0 | 2,2 | 1,3 | 0,0071 | 0,0027 | 0,0031 | 0,0040 | 0,0005 | 0,0001 |
| 6-Д | | | | | | 1,95 | 0,60 | 7,0 | 2,3 | 1,5 | 0,0069 | 0,0030 | 0,0033 | 0,0045 | 0,0002 | 0,0002 |
| 7-Л | | | | | | 1,94 | 0,56 | 7,1 | 2,3 | 1,4 | 0,0066 | 0,0031 | 0,0033 | 0,0050 | 0,0008 | 0,0002 |
| 7-Д | | | | | | 1,93 | 0,61 | 6,9 | 2,4 | 1,4 | 0,0070 | 0,0027 | 0,0030 | 0,0052 | 0,0006 | 0,0001 |

* Цифра в обозначении – № слитка, буква «Л» в обозначении – литниковая часть слитка, буква «Д» – донная часть слитка.

Микроструктура сплава в литом состоянии характеризуется наличием явно выраженной эвтектики, располагающейся по границам зерен (дендритов), рисунок 4.8.



а б в

Рисунок 4.8 – Микроструктура сплава ВМД16 в литом состоянии (ОМ) продольное направление, маркер 100 мкм: а – образец № 4 – центр слитка; б – образец № 5 – ½ радиуса слитка; в – образец № 6 – приповерхностная зона слитка

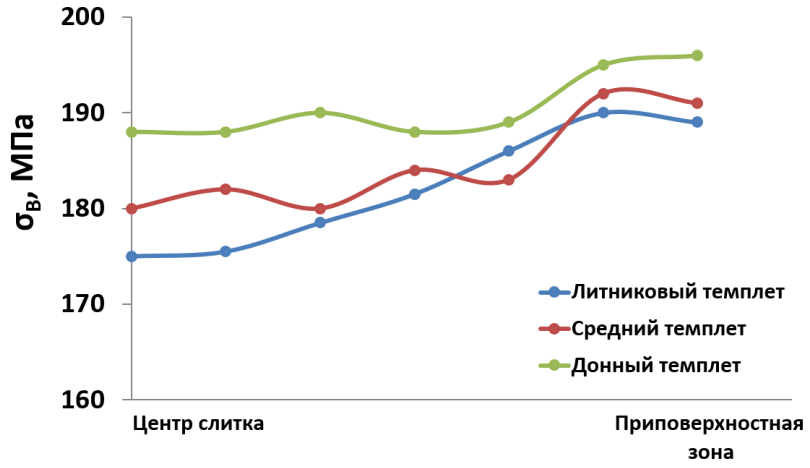
Основной особенностью микроструктуры слитка сплава ВМД16 является то, что размеры дендритных ячеек, независимо от местоположения и направления шлифа, в достаточной степени близки между собой:

- размер дендритных ячеек в центре слитка составил 51 - 59 мкм;
- размер дендритных ячеек в ½ радиуса слитка составил 48 - 51 мкм;
- размер дендритных ячеек в приповерхностной зоне слитка составил 46 - 50 мкм.

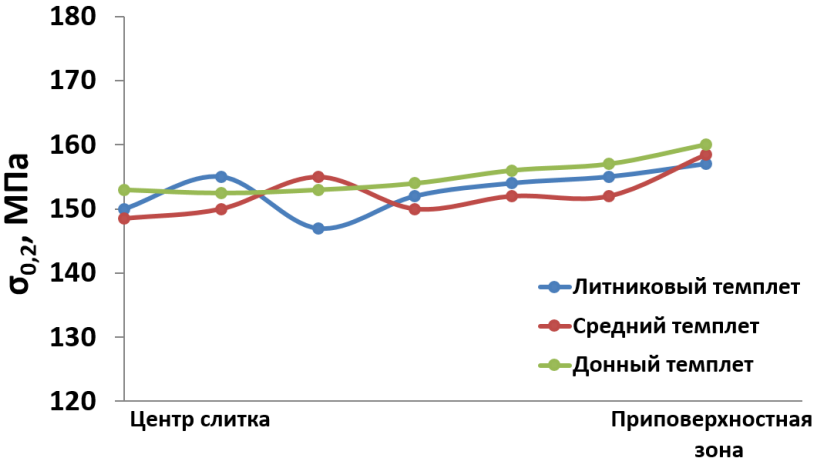
Отличия составляют не более 10 - 15 % и связаны с тем, что скорость отвода тепла и, следовательно, скорость кристаллизации в поверхностных слоях слитка выше, чем в центре.

Благодаря тому, что химический состав слитков сплава ВМД16 достаточно однороден, отсутствует ликвация, а микроструктура сплава в соответствующих точках сечения слитка практически не имеет отличий, механические свойства сплава по длине слитка меняются незначительно: величины временного сопротивления и предела текучести в донной части слитков на 10 - 15 МПа превышают величину аналогичных характеристик в литниковой части (рисунок 4.9 а, б), что связано с некоторым переохлаждением последних порций расплава. В таком же диапазоне находятся различия в механических свойствах по сечению

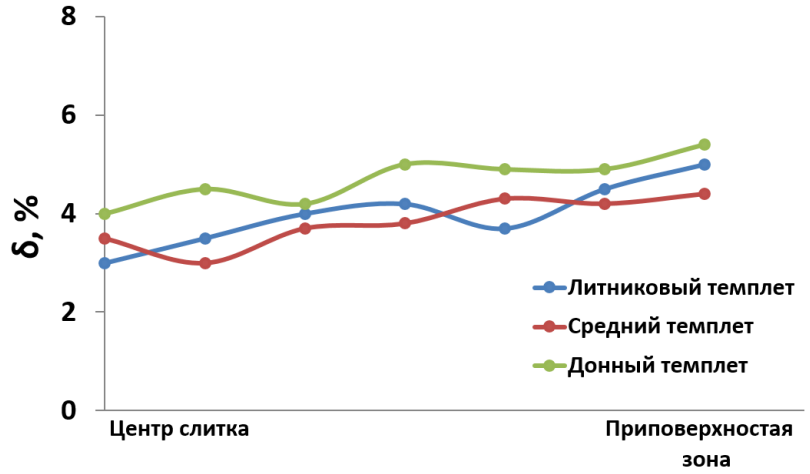
слитка, что полностью согласуется с данными микроструктурного анализа: прочностные характеристики возрастают по направлению от центра к периферии на ~10 МПа, относительное удлинение – на 1,5 - 2 % (рисунок 4.9).




а




б




в

Рисунок 4.9 – Распределение механических свойств по длине и сечению слитка № 1 сплава ВМД16: а – временное сопротивление, МПа; б – предел текучести, МПа; в – относительное удлинение, %

### 4.3 Исследование влияния гомогенизационного отжига на структуру слитков высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16

Для обоснования выбора допустимой температуры нагрева литых заготовок из сплава ВМД16 перед деформацией (гомогенизационного отжига) был проведен эксперимент по исследованию критической температуры фазового превращения в сплаве методом дифференциального термического анализа (ДТА) на дифференциально-сканирующем калориметре (ДСК) в диапазоне температур от 20 до 500 °С со скоростью нагревания 10 °К/мин в среде гелия. В результате этого эксперимента установлено, что в сплаве отсутствуют изменения фазового состава, как по центру, так и на периферии слитка (рисунок 4.10). Таким образом, установлено, что фазовый состав сплава ВМД16 в исследованном интервале температур стабилен.

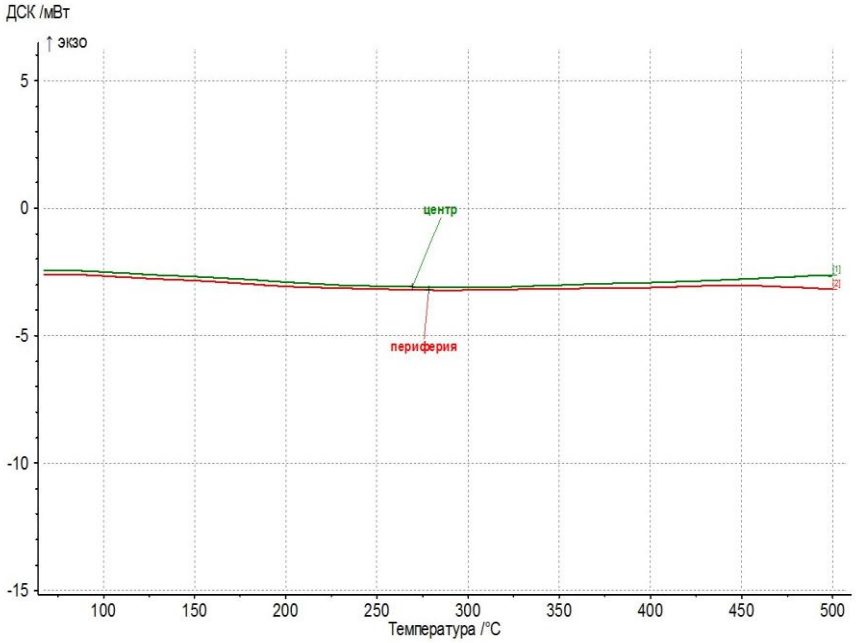



Рисунок 4.10 – Результаты ДТА на приборе ДСК образцов из сплава ВМД 16 в литом состоянии

С целью получения более однородной структуры, снятия внутренних напряжений и предотвращения трещинообразования и пережога, поскольку в сплаве присутствуют не только РЗЭ, образующие термостабильные интерметаллидные фазы, но и цинк, который даже в сложнолегированном сплаве способен

инициировать появление частиц легкоплавкой эвтектики, гомогенизационный отжиг (гомогенизацию) магниевого сплава ВМД16 было решено проводить в две ступени.

Температура 1-ой ступени гомогенизации была выбрана ниже температуры плавления ($T_{пл.}$) наиболее легкоплавкой эвтектической составляющей сплава (в данном случае тройной эвтектики Mg-Y-Zn) [16, 166] в соответствии с выражением (0,8 - 0,95)$T_{пл.}$. Таким образом был предложен температурный интервал (390 - 425) ºС.

Проведено сравнительное исследование тонкой структуры сплава ВМД16 в литом состоянии и после режимов 1-й ступени гомогенизации, приведённых в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Режимы 1-й ступени гомогенизации и содержание цинка и иттрия в LPSO-фазе в зависимости от них

| 1-я ступень гомогенизации | | № п/п образца | Содержание легирующих элементов в LPSO-фазе, ат. % | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Zn | Y |
| Температура, ºС | Время, час | 1 (литой) | 10,0 | 7,0 |
| 390 | 6 | 2 | 3,5 | 3,0 |
| | 10 | 3 | 2,5 | 2,5 |
| 425 | 3 | 4 | 4,0 | 4,5 |
| | 8 | 5 | 4,0 | 5,5 |
| | 12 | 6 | 5,0 | 4,0 |

В ходе выполнения качественного рентгеноспектрального микроанализа структурных составляющих (РСМА) установлено, что крупные фрагменты эвтектической составляющей имеют сложный химический состав и обогащены всеми легирующими элементами: иттрием, цирконием, цинком, неодимом и лантаном в различных соотношениях. Их соотношения меняются в процессе проведения 1-й ступени гомогенизации. Одновременно происходит уменьшение объемной доли фрагментов эвтектической составляющей (рисунок 4.11 а, в, д) и частичное ее растворение (рисунок 4.11 б, г, е). Максимальный эффект наблюдается при проведении гомогенизации по режиму 425°С, 12ч (рисунок 4.11 д, е).

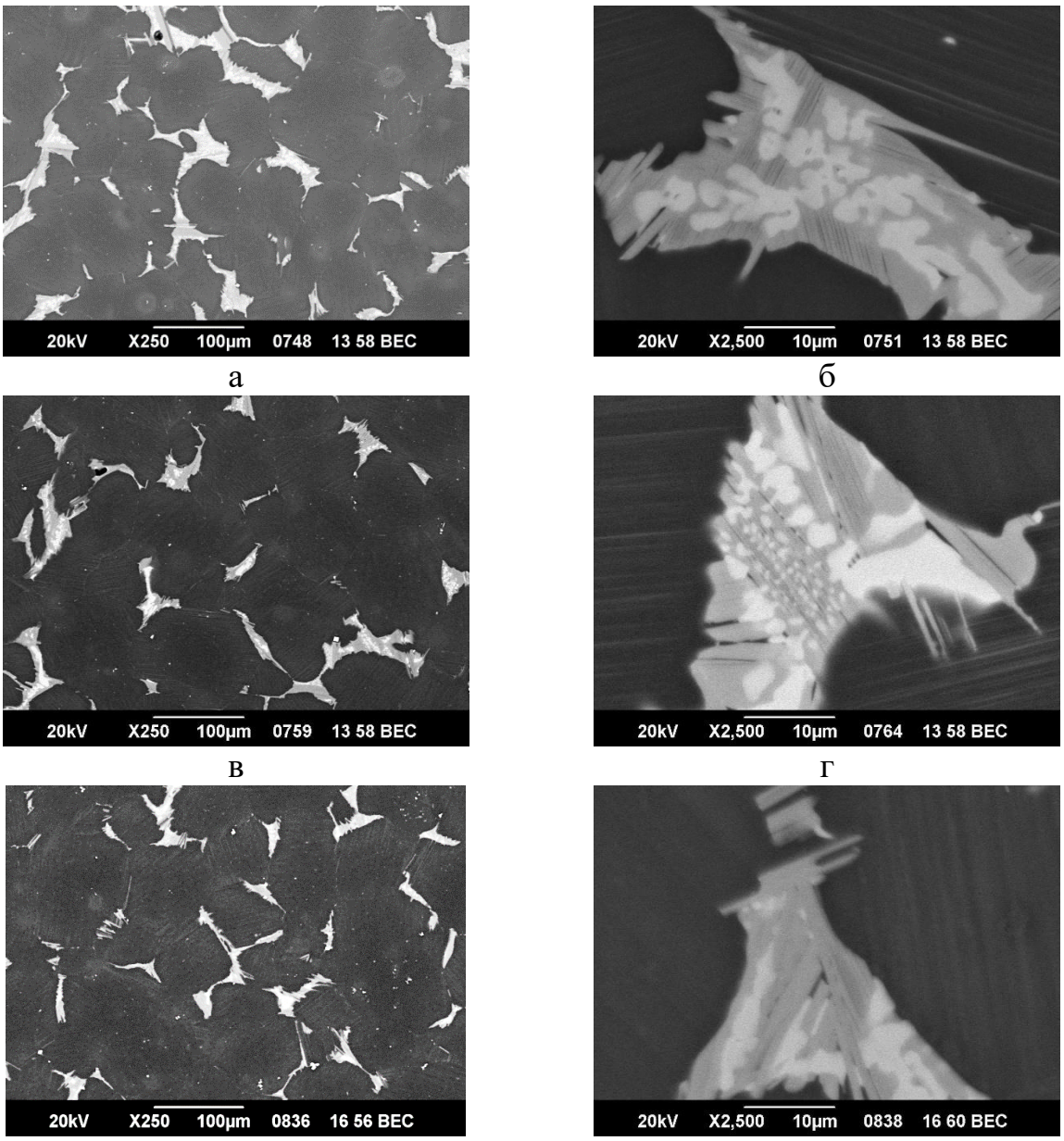



Рисунок 4.11 – Микроструктура сплава ВМД16 (РЭМ):
а, б – литое состояние (без термической обработки); в, г – после 1-й ступени гомогенизации 390 °С, 10 ч; д, е – после 1-й ступени гомогенизации 425 °С, 12 ч; а, в, д – общий вид; б, г, е – эвтектическая фаза

По данным РСМА и результатам исследования на просвечивающем электронном микроскопе LPSO-фазы обнаружены после всех режимов 1-й ступени гомогенизации. Они представляют собой тонкие пластины толщиной от 1,5 до 15 нм, проходящие через всё зерно (рисунок 4.12).

Рисунок 4.12 – Область фрагмента эвтектической составляющей после 1-й ступени гомогенизации (ПЭМ), маркер 500 нм

Локальный химический анализ позволяет выявить повышенное содержание легирующих элементов (цинка и иттрия) в LPSO-фазах. Изначальное количество Zn и Y в LPSO-фазе в литом образце достигает 10 ат. % и 7 ат. %, соответственно (таблица 4.4). Высокое содержание легирующих элементов в LPSO-фазе в литом состоянии может привести к снижению пластичности сплава и, как следствие, к ухудшению его способности к деформации без разрушения.

В процессе проведения гомогенизации наблюдается снижение содержания Zn и Y в LPSO-фазах.

Увеличение времени выдержки при температуре 390 ºС до 10 ч вызывает снижение содержания Zn и Y в LPSO-фазах до 2,5 ат. % (таблица 4.4). Столь заметное обеднение LPSO-фаз Zn и Y нежелательно, так как может привести к понижению их термодинамической стабильности и ухудшению способности сплава к пластической деформации.

После проведения 1-й ступени гомогенизации при температуре 425 °С и увеличении времени выдержки до 12 ч столь значительного снижения содержания Zn и Y в LPSO-фазах не происходит: их содержание составляет 5 ат. % и 4 ат. %, соответственно (таблица 4.4).

Таким образом, по результатам исследования структурных изменений в сплаве в зависимости от параметров 1-й ступени гомогенизации, был выбран режим 425 °С, 12 ч.

Температура 2-й ступени гомогенизации была выбрана несколько выше температуры 1-й ступени.

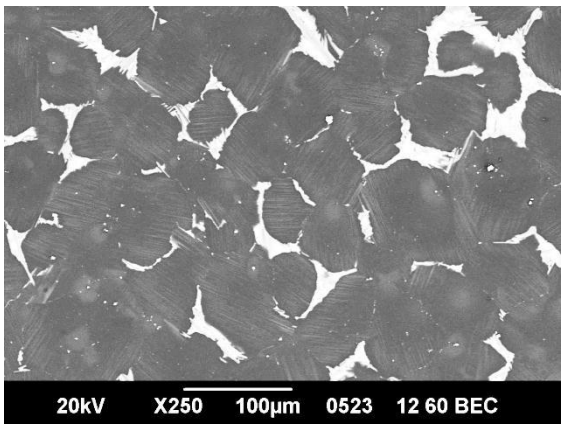
Образцы, подвергнутые 1-й ступени гомогенизации по данному режиму, затем были обработаны по различным режимам 2-й ступени гомогенизации (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Режимы 2-й ступени гомогенизации и содержание Zn и Y в LPSO-фазе в зависимости от них

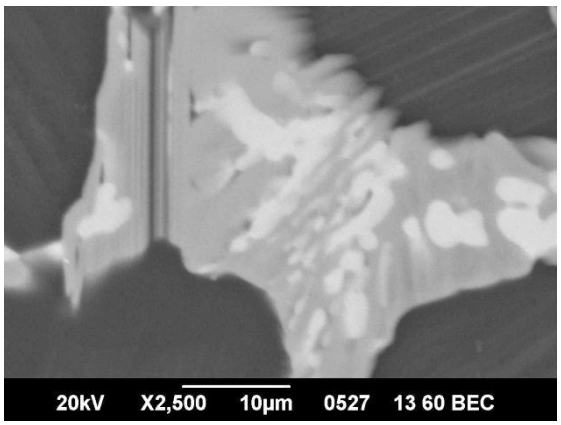
| Режим термообработки | № п/п образца | Содержание легирующих элементов в LPSO-фазе, ат. % | |
|---|---|---|---|
| | | Zn | Y |
| 1 ступень + 460 °С, 6 ч | 1 | 5 | 5 |
| 1 ступень + 460 °С, 12 ч | 2 | 4 | 4 |
| 1 ступень + 480 °С, 8 ч | 3 | 5 | 4 |
| 1 ступень + 480 °С, 10 ч | 4 | 6 | 4 |
| 1 ступень + 480 °С, 12 ч | 5 | 5 | 4 |

Микроструктура исследованных образцов сплава ВМД16 после термической обработки (таблица 4.5) характеризуется наличием равноосных зёрен, по границам которых расположены фрагменты эвтектических фаз (рисунок 4.13 а-е). В зависимости от параметров 2-й ступени гомогенизации величина и объемная доля этих фрагментов существенно меняется (рисунок 4.13 б, г, е).

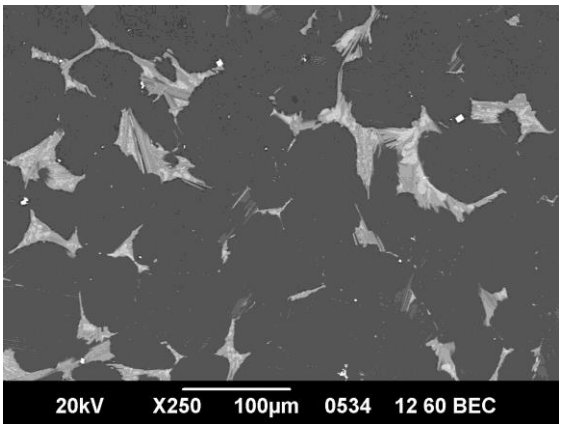
Как следует из сравнительного анализа представленных микроструктур 2-я ступень гомогенизации при температуре 480 °С с выдержкой 8-12 ч способствует дополнительному растворению грубых фрагментов эвтектической составляющей (рисунок 4.13 в, г, д, е) и обеспечивает сбалансированное содержание Zn и Y в LPSO-фазе, соответствующее их содержанию после выбранного режима 1-й ступени гомогенизации, что должно благоприятно сказаться на технологической пластичности сплава.


20kV X250 100µm 0523 12 60 BEC

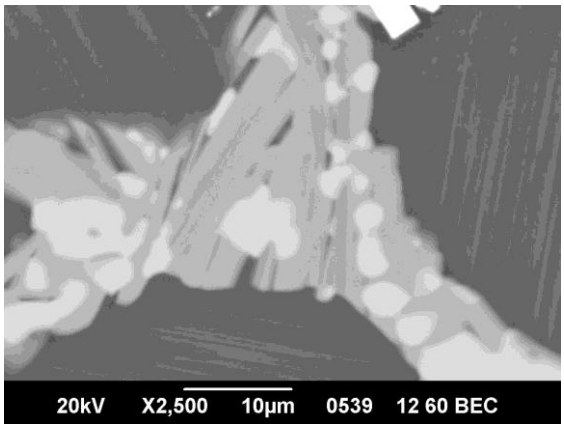
а


20kV X2,500 10µm 0527 13 60 BEC

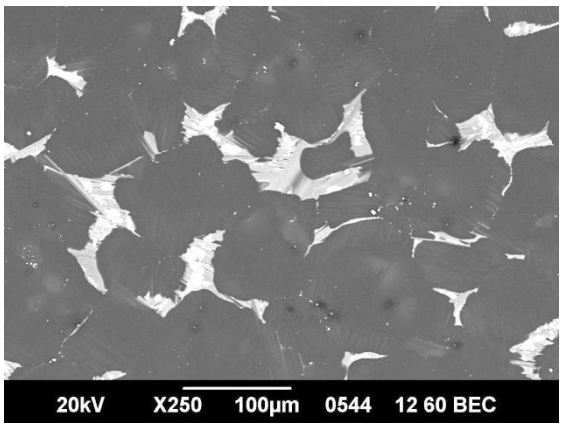
б


20kV X250 100µm 0534 12 60 BEC

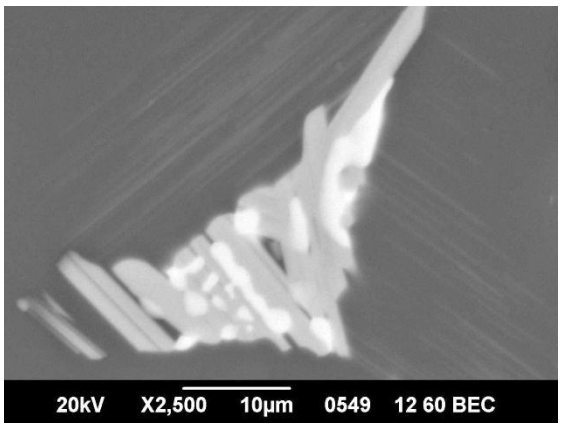
в


20kV X2,500 10µm 0539 12 60 BEC

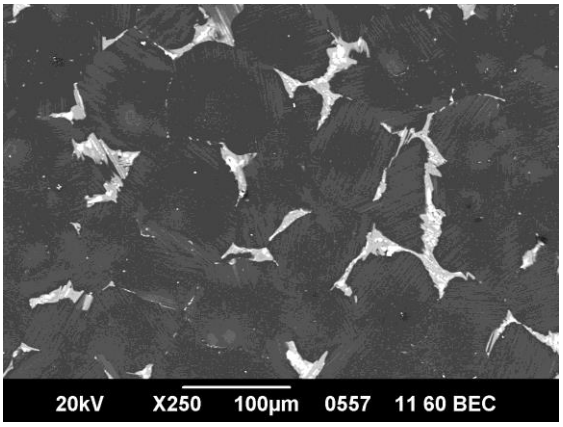
г


20kV X250 100µm 0544 12 60 BEC

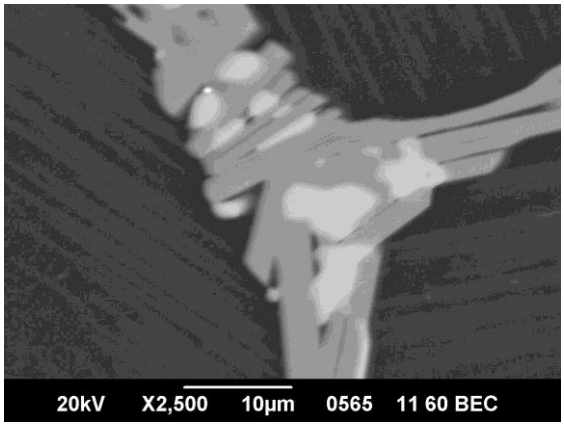
д


20kV X2,500 10µm 0549 12 60 BEC

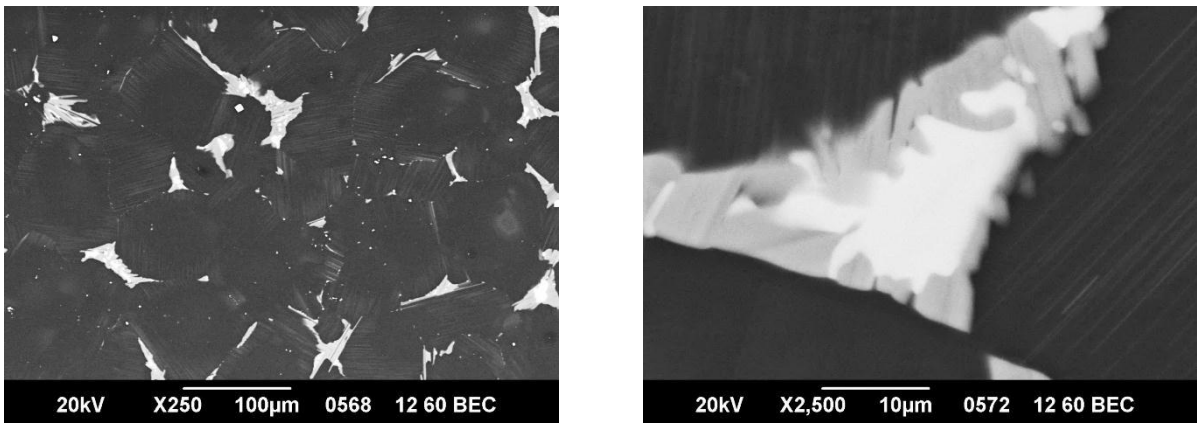
е


20kV X250 100µm 0557 11 60 BEC

ж


20kV X2,500 10µm 0565 11 60 BEC

з




и к

Рисунок 4.13 – Микроструктура сплава ВМД16 (РЭМ):

а, б –1-я ступень гомогенизации + 460 °С, 6 ч;

в, г – 1-я ступень гомогенизации + 460 °С, 12 ч;

д, е – 1-я ступень гомогенизации + 480 °С, 8 ч;

ж, з – 1-я ступень гомогенизации + 480 °С, 10 ч;

и, к – 1-я ступень гомогенизации + 480 °С, 12 ч;

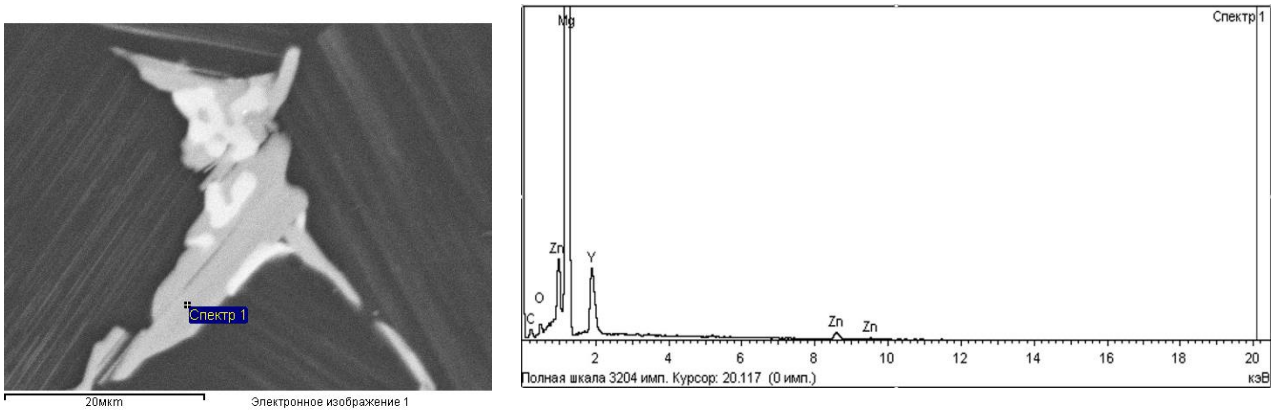
а, в, д, ж, и – общий вид, маркер 100 мкм;

б, г, е, з, к – эвтектическая фаза, маркер 10 мкм

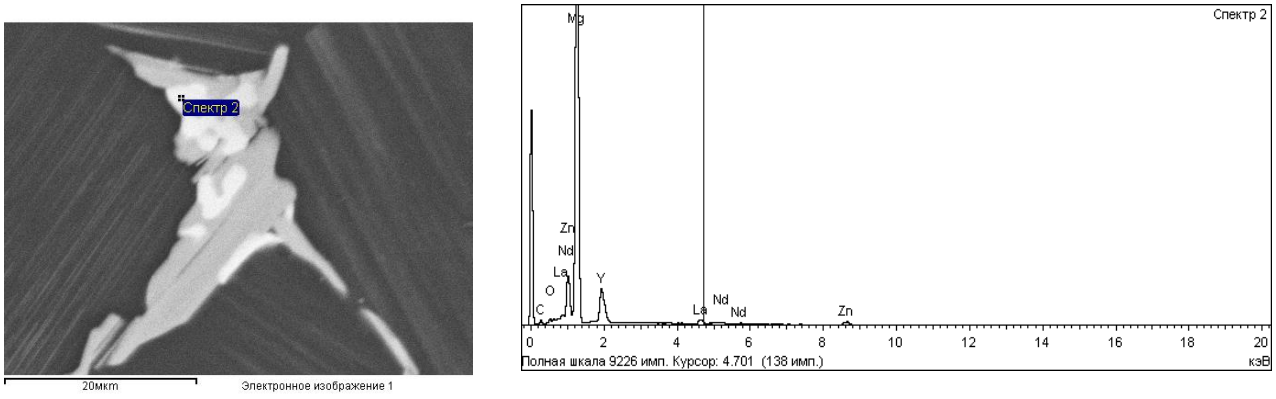
Пластины LPSO-фазы в пределах одного зерна во всех состояниях имеют наноразмерную толщину от 10 до 30 нм после проведения 1-й и 2-й ступеней гомогенизации. Эти нанодисперсные пластины LPSO-фазы способствуют упрочнению α - твердого раствора в объеме каждого зерна.

Зерна ориентированы под различными углами по отношению друг к другу, их разнонаправленность в целом дополнительно упрочняет матрицу сплава, и при сохранении разнонаправленности после деформации сплава снижает анизотропию его механических свойств.

Установлено, что для всех состояний общим является тот факт, что в фрагментах эвтектики присутствуют две фазы. По данным качественного РСМА (рисунок 4.14), одна фаза обогащена цинком и иттрием (серые частицы на фотографиях в режиме COMPO), вторая – цинком, иттрием, лантаном и неодимом (белые частицы на фотографиях в режиме COMPO).



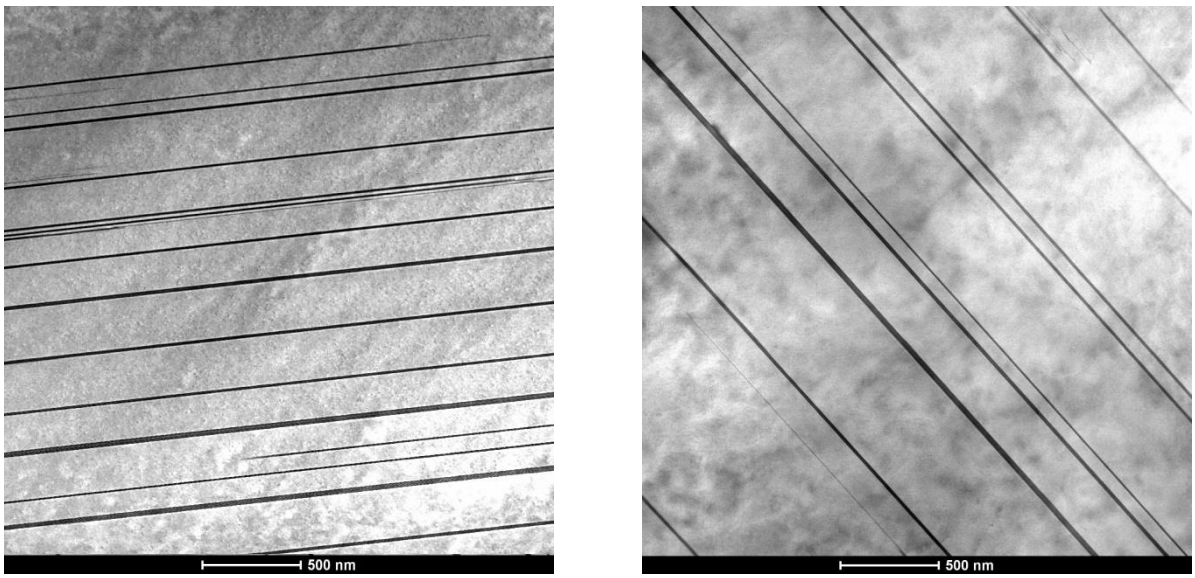

а




б

Рисунок 4.14 – Результаты РСМА образцов из сплава ВМД16 (области набора спектров и соответствующие им спектрограммы): а, б – различные фазы во фрагменте эвтектики. РЭМ

При исследовании на просвечивающем электронном микроскопе структуры пластин LPSO-фаз выявляется внутреннее разделение на слои различного контраста, обогащенные и обеднённые цинком и иттрием (рисунок 4.15). Подобное внутреннее строение пластин характерно для всех состояний материала после гомогенизации. На границах зёрен, а также и в объёме присутствуют выделения частиц интерметаллидов, обогащенных лантаном и неодимом. В объёме зёрен обнаружены также частицы интерметаллидов цирконидов цинка и частиц, содержащих преимущественно иттрий (предположительно, гидриды иттрия $YH_2$).




а б

Рисунок 4.15 – Пластины LPSO-фазы после двухступенчатой гомогенизации (ПЭМ):
а – 1-я ступень гомогенизации + 460 °С, 6 ч;
б – 1-я ступень гомогенизации + 480 °С, 10 ч; маркер – 500 нм (×35000)

Полученные результаты профилирования через пластины LPSO-фаз для каждого режима двухступенчатой гомогенизации дополнительно подтвердили, что во всех образцах на границах и в объёме зёрен присутствуют частицы с повышенным содержанием лантана и неодима, а также выделения, содержащие цирконий, иттрий (цирконииды цинка и гидриды иттрия).

Поскольку эти частицы высокодисперсны (70 - 100 нм) и имеют большую микротвердость, они вносят свой вклад в упрочнение сплава. Размеры этих частиц в дальнейшем должны способствовать повышению его технологичности.

На основании результатов проведенных исследований структуры и фазового состава сплава ВМД16 в литом состоянии и после различных режимов 1-й и 2-й ступеней гомогенизации, выбран режим термической обработки сплава, обеспечивающий наиболее благоприятную морфологию фаз и соотношение в них легирующих элементов: двухступенчатая гомогенизация по режиму 425 °С, 12ч + 480 °С, (8 - 12) ч.

## Выводы по главе 4

Полученные результаты проведенных исследований влияния технологических параметров изготовления на структуру, фазовый состав и механические свойства слитков деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16 позволяют сделать следующие выводы:

1. Применение защитной атмосферы при плавке сплава ВМД16 эффективно снижает наличие наиболее вредных примесей (Fe, Si, Cu, Ni, Be) в ~ (1,3 – 5) раз.

2. В качестве прямого следствия снижения содержания примесей в слитках сплава ВМД16 следует рассматривать улучшение коррозионной стойкости (по значениям характеристики общей коррозионной стойкости) сплава (практически в 5 раз).

3. Основной фазовый состав, включая LPSO-фазы, сохраняется в сплаве, независимо от условий плавки (под флюсом или в защитной газовой атмосфере).

4. Использование защитной газовой атмосферы в процессе проведения плавки способствует формированию особых высокодисперсных интерметаллидов – цирконидов цинка и вызывает повышение прочностных свойств сплава в литом состоянии на 9-15 %.

5. Применение технологии бесфлюсовой плавки с использованием защитной атмосферы, состоящей из смеси (Ar + $SF_6$), позволяет получить наилучшие результаты по уровню механических свойств и коррозионной стойкости при плавке сплава ВМД16.

6. Разработана технология бесфлюсовой плавки и литья слитков сплава ВМД16 [165].

7. В промышленных условиях методом всасывания с применением защитной газовой атмосферы возможно получение качественных слитков сплава ВМД16 Ø 365 мм, массой ~135 кг.

8. Химический состав слитков сплава ВМД16, полученных в промышленных условиях, достаточно однороден, явлений ликвации не наблюдается; микроструктура сплава как по высоте, так и по сечению слитка практически не

имеет отличий, благодаря чему механические свойства сплава по длине слитка меняются незначительно.

9. С целью получения более однородной структуры, предотвращения трещинообразования и пережога из-за возможного оплавления легкоплавкой эвтектики с цинком, повышения технологической пластичности сплава при дальнейшей деформации, была предусмотрена термическая обработка – двухступенчатый гомогенизационный отжиг слитков сплава ВМД16.

10. Проведение двухступенчатого гомогенизационного отжига способствует уменьшению объемной доли грубых фрагментов эвтектической составляющей и частичному её растворению и обеспечивает сбалансированное содержание цинка и иттрия в LPSO-фазах.

11. Выбран оптимальный режим двухступенчатого гомогенизационного отжига сплава ВМД16: 425 °С, 12 ч + 480 °С, (8 - 12) ч, обеспечивающий благоприятные морфологию и топологию фаз, соотношение содержания в фазах легирующих элементов.

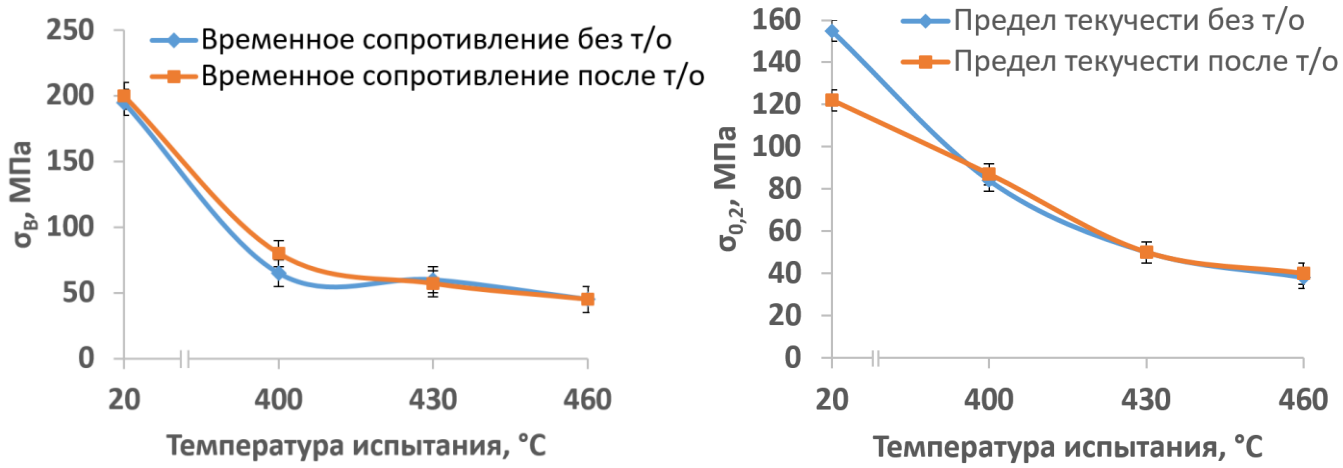
# ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПРЕССОВАННЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕФОРМИРУЕМОГО ВЫСОКОПРОЧНОГО ЖАРОПРОЧНОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА ВМД16

## 5.1 Исследование влияния температуры деформации на свойства высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16. Определение допустимой степени деформации и выбор режима деформации (прессования) сплава ВМД16

Система легирования Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La) сплава ВМД16, как было отмечено в главе 3, позволяет отнести сплав к категории высоко- и жаропрочных деформируемых магниевых сплавов. Согласно известным закономерностям, процессы диффузии, сопровождающие пластическую деформацию высоко- и жаропрочных магниевых сплавов, наиболее активно протекают при температурах свыше 400 °С [16, 100, 166]. Исходя из этих соображений было исследовано поведение сплава в интервале температур от 400 до 460 °С. Верхний предел был ограничен 460 °С, поскольку дальнейшее повышение температуры с учетом возможного разогрева сплава при деформации, может привести к пережогу.

Для исследования влияния температуры деформации на свойства сплава были проведены испытания образцов на растяжение и сжатие при повышенных температурах 400, 430, 460 °С в термообработанном состоянии (после гомогенизации) и для оценки полученных данных – в литом состоянии (без термообработки). На рисунке 5.1 (а) и (б) приведены кривые изменения временного сопротивления и условного предела текучести сплава при растяжении при температурах 20, 400, 430, 460 °С в литом и гомогенизированном состояниях.

Подтверждено, что повышение температуры вызывает снижение прочностных характеристик сплава в термообработанном и литом состояниях, при этом в исследованном интервале температур 400 - 460 ºС их величина плавно снижается.




а б

Рисунок 5.1 – Изменение значений временного сопротивления (а) и предела текучести (б) сплава ВМД16 при температурах в литом и гомогенизированном состояниях

Повышение температуры деформации при растяжении приводит к повышению величины относительного удлинения, являющегося одним из важных показателей технологической пластичности. Гомогенизация также повышает значения относительного удлинения в ~2 раза по сравнению с литым состоянием при температуре испытания 20 °С (рисунок 5.2).

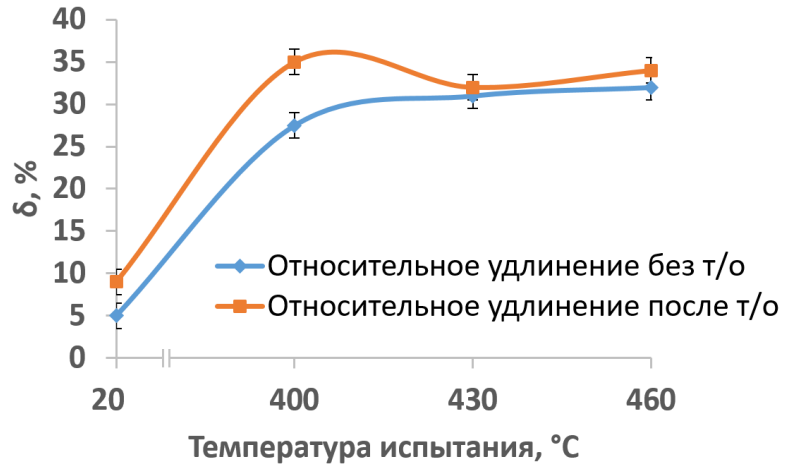



Рисунок 5.2 – Изменение значений относительного удлинения сплава ВМД16 при температурах в литом и гомогенизированном состояниях

Сжимающие напряжения, возникающие в образцах при осаживании, и связанные с ними процессы деформации, в известной мере подобны процессам,

развивающимся в сплаве при деформации по схеме неравновесного объемного сжатия (прессование) [167].

Для определения благоприятных температурных интервалов деформации была построена диаграмма технологической пластичности сплава по результатам осаживания образцов.

Исследование влияния температуры деформации при сжатии на свойства сплава было проведено в термообработанном состоянии и для сравнения – в литом состоянии при тех же температурах (рисунок 5.3). Допустимая степень деформации сплава при сжатии была установлена с учетом критической степени деформации, соответствующей появлению первой трещины на испытуемых образцах.

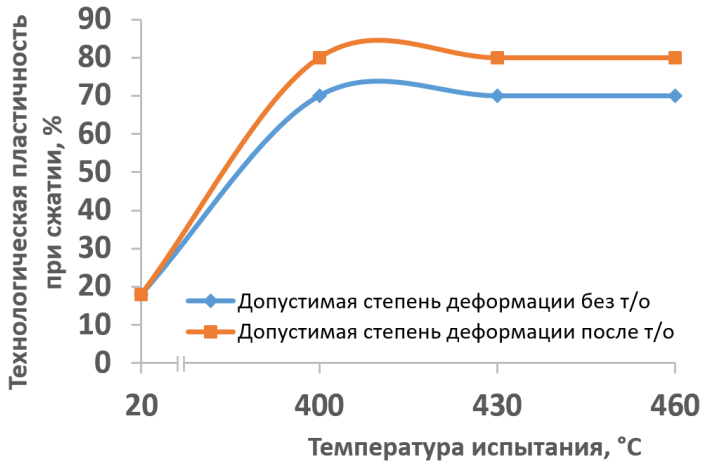



Рисунок 5.3 – Диаграмма технологической пластичности при сжатии сплава ВМД16 в литом и гомогенизированном состояниях

Было установлено, что в литом состоянии у сплава отмечен хороший уровень технологической пластичности при сжатии (~70 %) при исследуемых температурах. Гомогенизация повышает допустимую степень деформации: при сжатии со степенью деформации 80 % трещин на поверхности образцов в термообработанном состоянии не было обнаружено.

Как следует из анализа характера построенных графических зависимостей, сплав ВМД16 в термообработанном состоянии обладает хорошей технологической пластичностью во всем исследованном интервале повышенных температур (400 - 460 °С), допустимая степень деформации при сжатии составляет 75 - 80 %.

## 5.2 Исследование влияния технологических параметров изготовления прессованного прутка Ø 45 мм из высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16 на его микроструктуру и механические свойства, выбор режима деформации

Принимая во внимание полученные в разделе 5.1 результаты исследования технологической пластичности сплава ВМД16 были предложены температурные интервалы прессования прутков Ø 45 мм из сплава ВМД16 (таблица 5.1). В качестве исходного материала для прессования использовали обточенные литые заготовки Ø 128 мм, гомогенизированные по выбранному в разделе 4.3 двухступенчатому режиму: 425 °С, выдержка 12 ч + 480 °С, выдержка (8 - 12) ч.

Таблица 5.1 – Температурные интервалы прессования прутков Ø 45 мм из сплава ВМД16

| Температура гомогенизированной литой заготовки, °С | Температура контейнера, °С |
|---|---|
| 400 - 450 | 370 - 420 |

Прессование литых заготовок проведено по пяти различным режимам (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Режимы прессования прутков Ø 45 мм из сплава ВМД16

| № слитка (прутка) | Температура заготовки, °С | Температура контейнера, °С | Примечание |
|---|---|---|---|
| 1 | 400 | 370 | Не отпрессовался |
| | 400 | 380 | |
| | 405 | 380 | Дефекты на поверхности прутка |
| 2 | 410 | 390 | Дефекты на поверхности прутка |
| 3 | 415 | 390 | Дефектов на поверхности прутков не наблюдается |
| 4 | 430 | 410 | - // - |
| 5 | 450 | 420 | - // - |

Было обнаружено, что при температуре контейнера ниже 380 °С прессование с допустимой степенью деформации (75 - 80 %) невозможно.

Интервал температур предварительного нагрева 400 - 410 °С оказался недостаточным для проведения прессования литых заготовок: при температуре нагрева литой заготовки 400 °С прессование осуществить не удалось; при температурах 405 - 410 °С на поверхности отпрессованных прутков выявлены поперечные трещины (рисунок 5.4 а), которые могли быть вызваны:

- пониженной пластичностью центральных слоев металла вследствие недостаточной температуры прогрева слитков;

- недостаточной разницей между температурами предварительного нагрева заготовок и нагрева контейнера.

Гладкая поверхность без дефектов получена на прутках №№ 3, 4, 5, отпрессованных в интервале температур 415 - 450 °С (рисунок 5.4 б).

Рисунок 5.4 – Внешний вид прутков (срединная часть) из сплава ВМД16: а – пруток, отпрессованный в интервале температур 405 - 410 °С; б – пруток, отпрессованный в интервале температур 415 - 450 °С

После проведения деформации от прутков из сплава ВМД16, отпрессованных в интервале температур 405 - 450 °С, отобраны и изготовлены образцы в продольном и поперечном направлениях для микроисследований (методами растровой, просвечивающей микроскопии и рентгенофазового анализа) и определения механических свойств.

Было установлено, что микроструктура исследованных образцов из прутков сплава ВМД16 представляет собой несколько вытянутые в продольном направлении зерна твердого раствора на основе магния и фрагменты эвтектической фазы (рисунок 5.5).

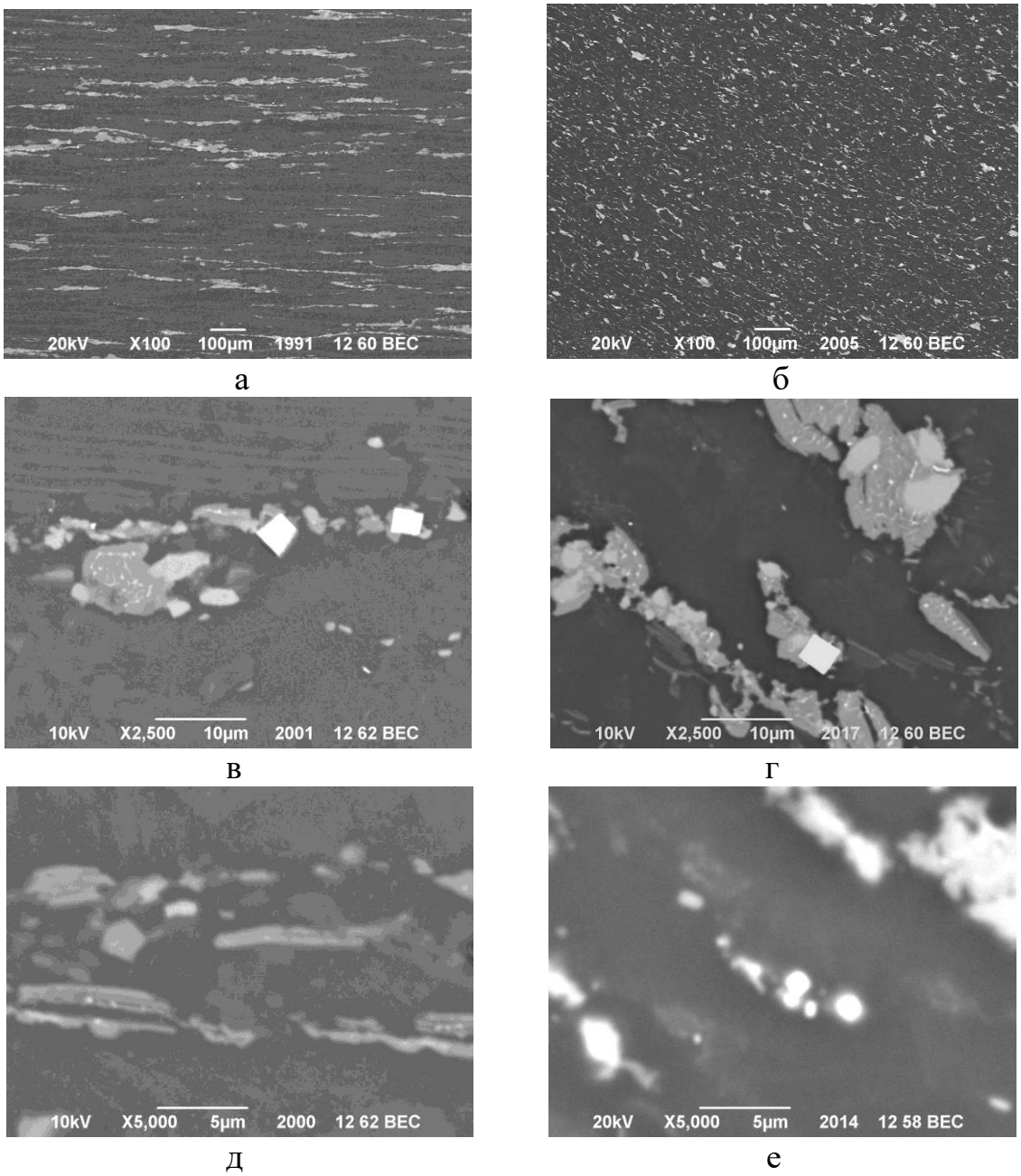


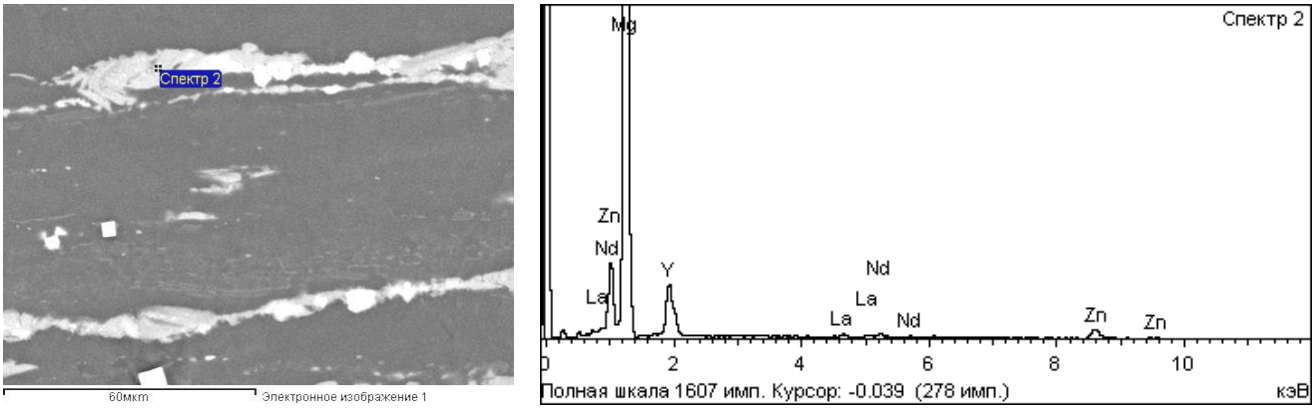

Рисунок 5.5 – Микроструктура прутка № 4 из сплава ВМД16 (РЭМ), маркер 10 мкм: а – общий вид (продольное направление); б – общий вид (поперечное направление); в – эвтектическая фаза (продольное направление); г – эвтектическая фаза (поперечное направление); д – границы зерен (продольное направление); е – границы зерен (поперечное направление)

По данным качественного микрорентгеноспектрального анализа в эвтектической фазе присутствуют фазы с лантаном, неодимом, иттрием (рисунок 5.6 а).

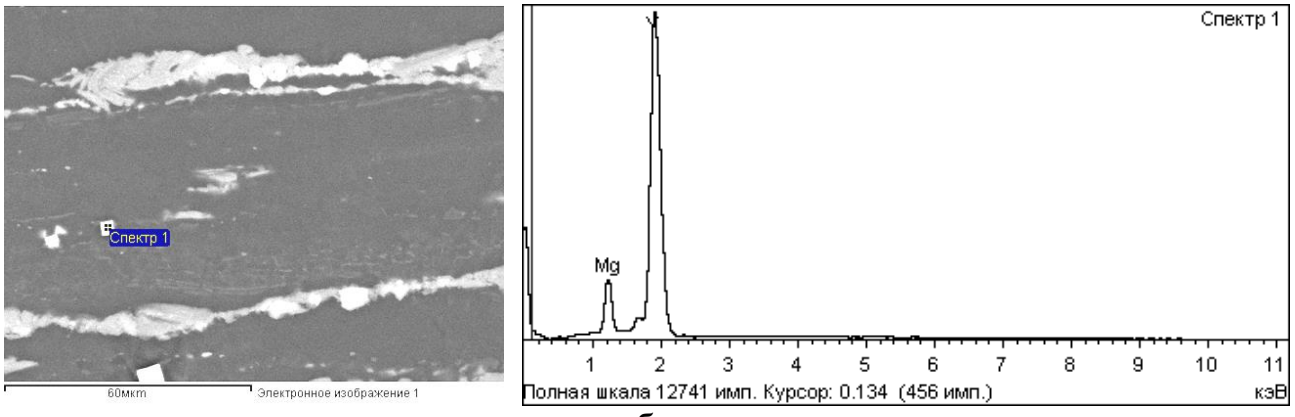
В твердом растворе на основе магния наблюдаются частицы кубической формы, содержащие иттрий (рисунок 5.6 б).

По границам и в объеме зерен присутствуют частицы округлой формы на основе циркония и цинка – цирконииды цинка ($Zn_2Zr_3$, $Zn_2Zr$) [62, 163] (рисунок 5.6 в).

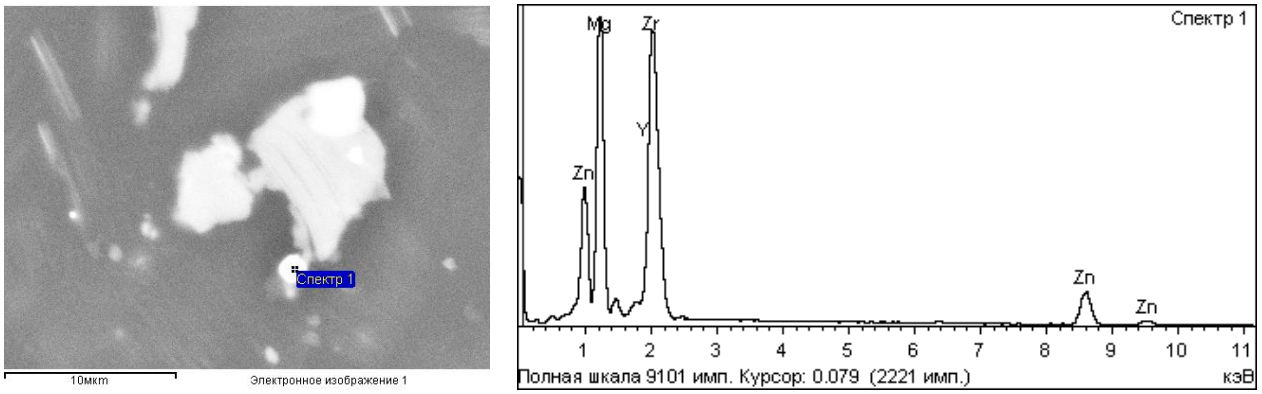
Существенных различий в микроструктуре образцов сплава ВМД16, полученных при различных режимах деформации (прессования), методом растровой электронной микроскопии не выявлено.




а




б




в

Рисунок 5.6 – Результаты РСМА прутка № 4 сплава ВМД16:
а – частицы фаз, содержащие иттрий, лантан, неодим, маркер 60 мкм; б – частицы фаз, содержащие иттрий, маркер 60 мкм; в – частицы цирконидов цинка, маркер 10 мкм. РЭМ

Анализ дифракционных спектров в процессе исследования образцов методом рентгеновского фазового анализа (РФА) подтвердил, что для всех образцов основной фазой является твердый раствор α-Mg с ГПУ решеткой, а дополнительными фазами являются $Mg_{12}Nd$ с тетрагональной объемоцентрированной (ОЦК) решеткой и, вероятно, $Mg_{12}ZnY$ (LPSO-фаза).

В таблице 5.3 приведены результаты расчетов периодов решетки основной фазы α-Mg. Период решетки фазы $Mg_{12}Nd$ для всех образцов близок к значениям: a = 10,3015 Å; c = 6,0118 Å, приводимым в [38, 57].

Таблица 5.3 – Параметры решетки основной фазы α-Mg

| Номер прутка | Направление нормальное к плоскости шлифа | Номер образца | Период решетки *a*, Å | Период решетки *c*, Å | Отношение периодов решетки *c/a* |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | Продольное | 1 | 3,2188 | 5,2144 | 1,6200 |
| | Поперечное | 2 | 3,2198 | 5,2167 | 1,6202 |
| 3 | Продольное | 3 | 3,2190 | 5,2155 | 1,6202 |
| | Поперечное | 4 | 3,2189 | 5,2160 | 1,6204 |
| 4 | Продольное | 5 | 3,2183 | 5,2142 | 1,6202 |
| | Поперечное | 6 | 3,2185 | 5,2148 | 1,6203 |
| 5 | Продольное | 7 | 3,2180 | 5,2134 | 1,6201 |
| | Поперечное | 8 | 3,2180 | 5,2160 | 1,6209 |

По результатам анализа относительной интенсивности линий основной фазы, для образцов, вырезанных в поперечном и в продольном направлениях, выявлено

наличие кристаллографической текстуры (рисунок 5.7). На дифракционном спектре для образцов, вырезанных в продольном направлении, текстура проявляется более высоким значением интенсивности линии от плоскостей $\{10\bar{1}0\}$ относительно (0002) ($I_{\{10\bar{1}0\}} > I_{(0002)}$), а для образцов, вырезанных в поперечном направлении, – наоборот ($I_{\{10\bar{1}0\}} < I_{(0002)}$) (рисунок 5.8).

Дополнительно, по данным интенсивностей линий фазы α-Mg построены обратные полюсные фигуры для направления сжатия (поперечное направление) и продольного направления (рисунок 5.9). Тип текстуры для всех прессованных прутков идентичен: параллельно оси сжатия выстраиваются нормали к плоскостям $\{10\bar{1}0\}$, а в продольном направлении нормали к плоскости (0001).

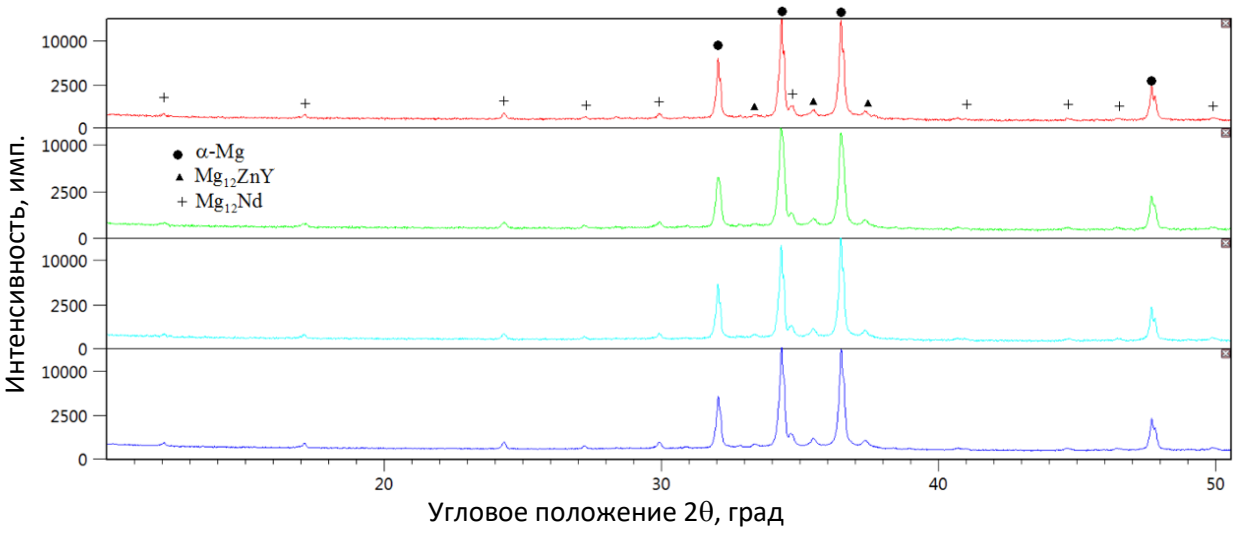



Рисунок 5.7 – Дифракционные спектры для образцов с продольного направления № 1, 3, 5, 7

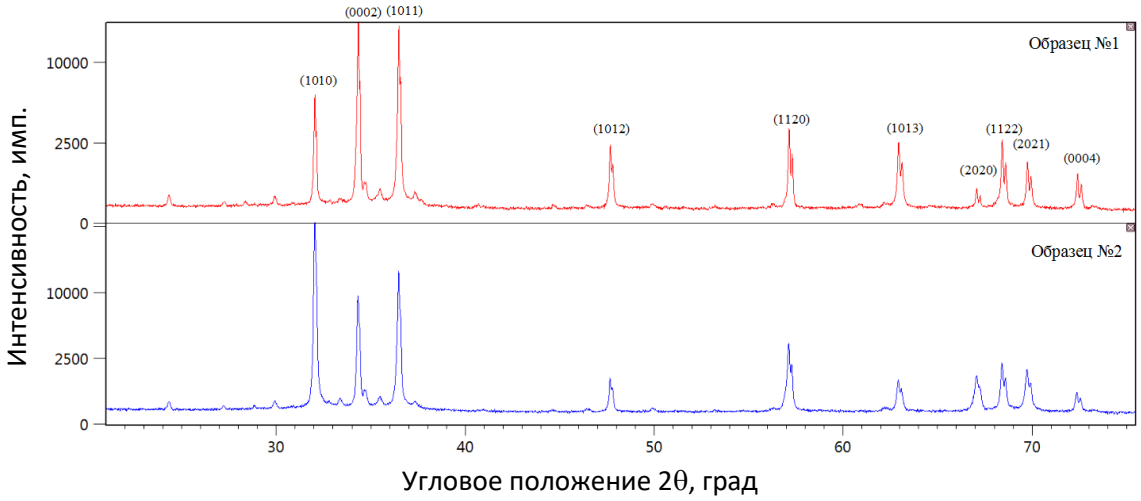



Рисунок 5.8 – Дифракционные спектры для образцов № 1, 2 с поперечного и продольного направлений

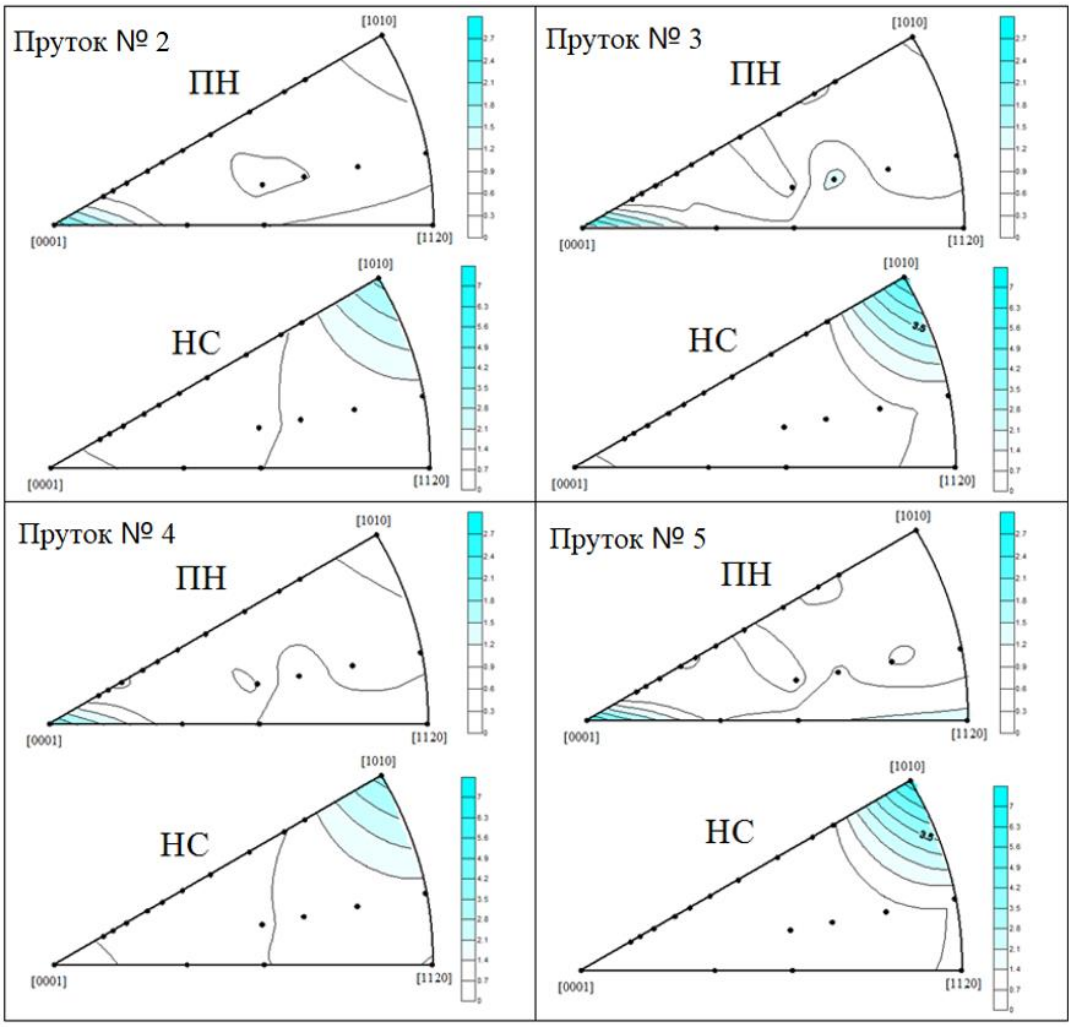
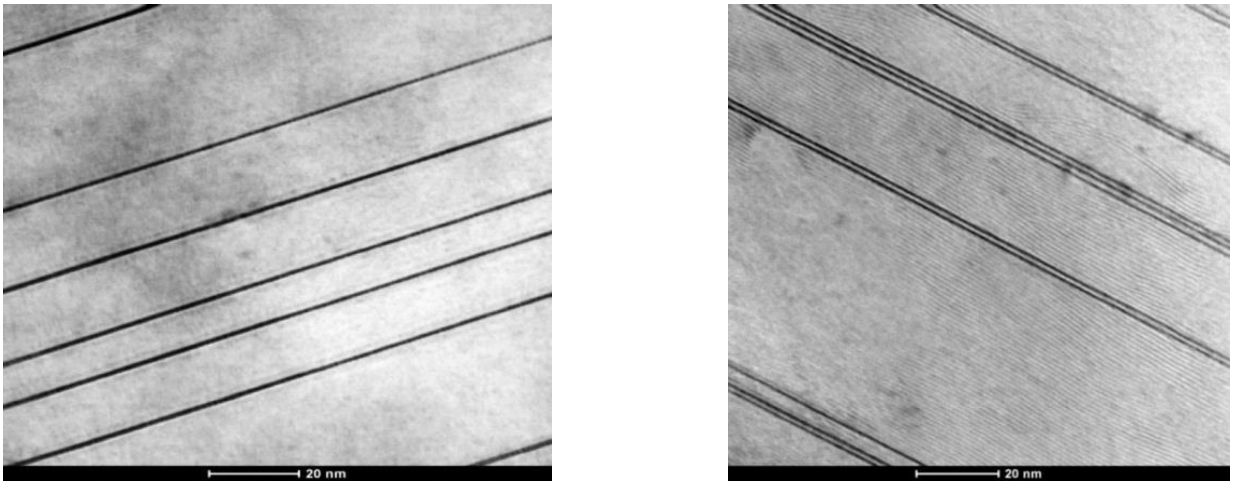



Рисунок 5.9 – Обратные полюсные фигуры для направлений сжатия (НС) и продольного направления (ПН) для всех деформированных слитков. Цветом отмечены области с полюсной плотностью более единицы

При исследовании структуры методом просвечивающей электронной микроскопии было обнаружено, что в объёме зёрен твёрдого раствора магния всех исследованных образцов располагаются пластины LPSO-фаз. Во всех исследованных образцах LPSO-фазы состоят из одного или нескольких периодических слоёв. Суммарная толщина отдельных пластин меняется от 2 до 4 нм в зависимости от количества слоёв. В образце от прутка № 4 наблюдаются пластины LPSO-фаз с большей толщиной (до 8 нм), содержащие по четыре периодических слоя, в отличие от образцов из других прутков с меньшим содержанием слоев (рисунок 5.10 а, б). Такое отличие в формировании LPSO-фаз для образца из

прутка № 4 должно оказать положительное влияние на уровень его механических свойств ввиду того, что каждый слой LPSO-фаз действует как барьер для движения дислокаций [83-87].



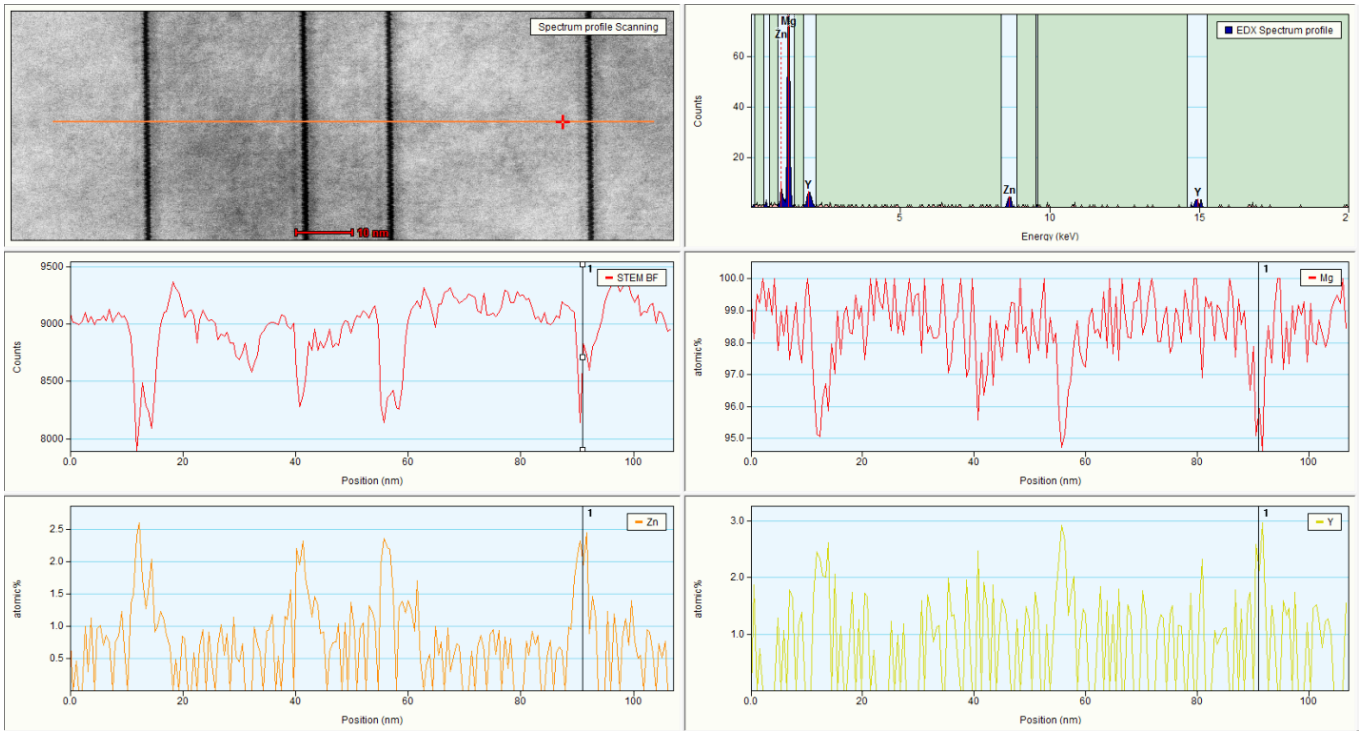

а б

Рисунок 5.10 – Пластины LPSO-фазы в прутках из сплава ВМД16 (ПЭМ), маркер 20 нм: а – образец из прутка № 3; б – образец из прутка № 4

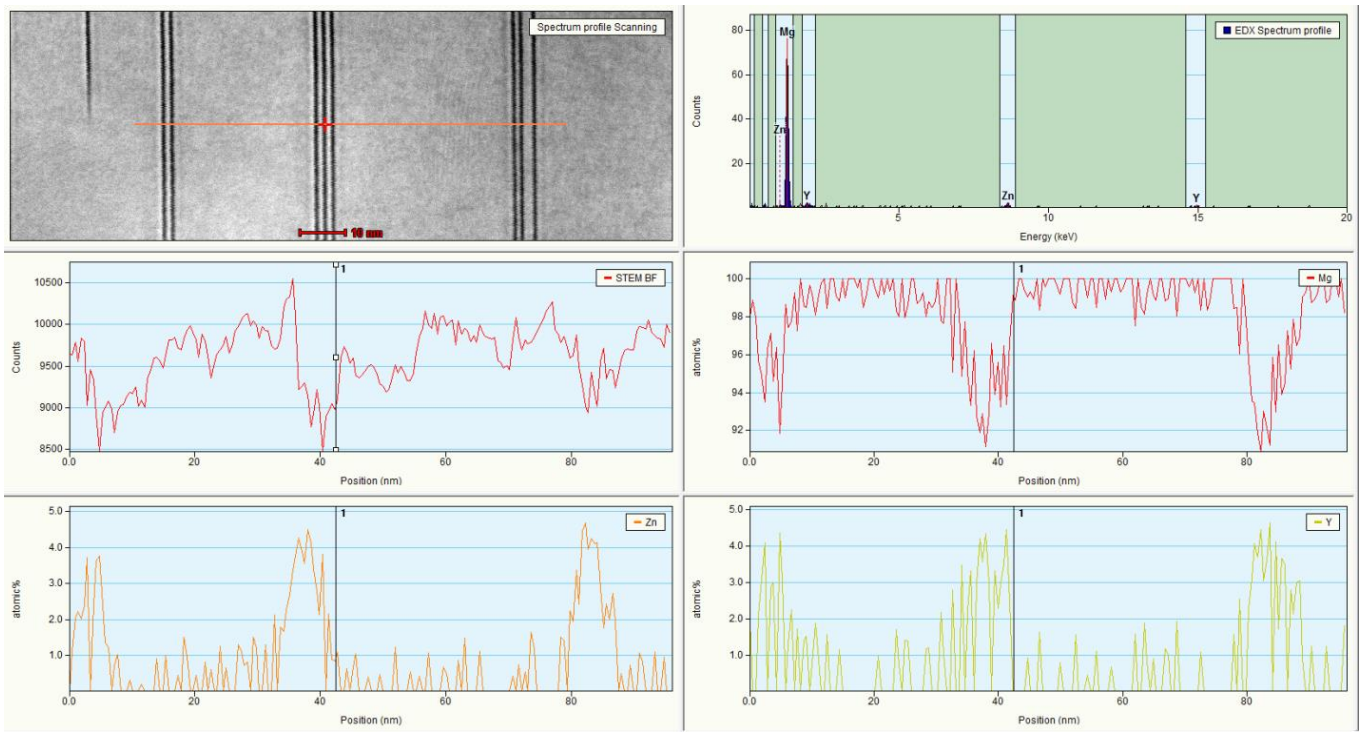
Протяженность подавляющего большинства пластин ограничивается границами зёрен твердого раствора. Во всех образцах наблюдались пластины LPSO-фаз, обрывающиеся в объёме зерна. Химический состав LPSO-фаз характеризуется содержанием Y и Zn, от 2 до 4 ат. % по каждому элементу, в зависимости от толщины пластины (рисунок 5.11 а, б).

При исследовании области эвтектики в образце из прутка № 1 установлено наличие пластин LPSO-фазы. В этом же месте выявлены линии скольжения, образование которых привело к перерезанию пластин LPSO-фаз и их взаимному смещению вдоль плоскости скольжения (рисунок 5.12 а, б), что объясняется развитием процесса скольжения при деформации сплава.

При исследовании фазового состава образцов обнаружены фрагменты фаз: частицы, обогащённые Zr и Zn. По проведенным ранее исследованиям эти фазы могут быть идентифицированы как цирконииды цинка ($Zn_2Zr_3$, $Zn_2Zr$) [62, 163]. Выявлено также наличие частиц фаз на основе магния, обогащённых La и Nd.

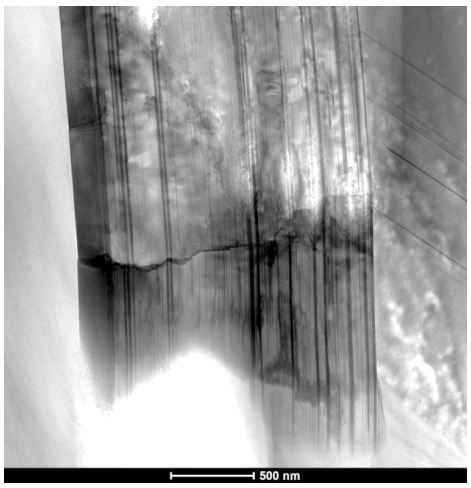



а – образец из прутка № 3

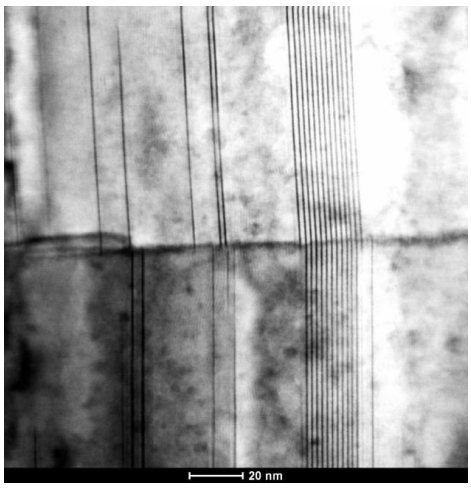



б – образец из прутка № 2

Рисунок 5.11 – Результаты РСМА через пластины LPSO-фазы. ПЭМ




а – общий вид пластины, маркер 500 нм




б – перерезание и взаимное смещение LPSO-фазы, маркер 20 нм

Рисунок 5.12 – Перерезание эвтектической составляющей (образец из прутка № 1). ПЭМ

Во всех образцах на границах зёрен вблизи областей эвтектической составляющей, а также непосредственно с фрагментами эвтектических составляющих, формируются зерна, обогащённые Zn и Y, суммарно до 10 ат. %. Размер зёрен крайне мал: от 200 нм до 5 мкм.

Определены основные механические свойства прутков Ø 45 мм из сплава ВМД16 (таблица 5.4) при нормальной температуре.

Таблица 5.4 – Механические свойства прессованных прутков Ø 45 мм из сплава ВМД16 после различных режимов деформации

| Режим деформации (номер прутка) | Временное сопротивление, $\sigma_B$, МПа | Условный предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа | Относительное удлинение, $\delta_5$, % |
|---|---|---|---|
| 1 | 270 – 305<br>285 | 195 – 210<br>200 | 5,9 – 6,1<br>6,0 |
| 2 | 275 – 320<br>295 | 205 – 260<br>225 | 6,1 – 7,7<br>6,9 |
| 3 | 305 – 315<br>310 | 215 – 260<br>230 | 4,1 – 7,3<br>5,3 |
| 4 | 330 – 335<br>330 | 250 – 265<br>250 | 12,5 – 14,5<br>13,0 |
| 5 | 320 – 325<br>320 | 250 – 255<br>250 | 12,0 – 12,5<br>12,5 |

Анализ результатов испытания механических свойств прессованных прутков Ø 45 мм, изготовленных по различным режимам деформации, свидетельствует о том, что наиболее высокий и стабильный уровень свойств получен на прутке № 4.

Под воздействием температурных параметров деформации (прессования) в прутке № 4 формируются пластины LPSO-фаз с большей толщиной (до 8 нм). Установлено, что, чем толще пластина, тем, как правило, выше содержание элементов Y и Zn. Поскольку химический состав LPSO-фаз отличается повышенным содержанием Y и Zn, пластины LPSO-фаз играют роль микрочастиц, равномерно упрочняющих структуру сплава.

Температурные параметры деформации других прутков не обеспечивают формирование подобной (пластины LPSO-фаз с толщиной до 8 нм) тонкой структуры и получение стабильного уровня механических свойств при оптимальном соотношении прочностных характеристик и показателя пластичности.

Доказано, что температура нагрева заготовок ниже 415 °С и температура нагрева контейнера ниже 390 °С, не позволяют получать прессованные прутки с качественной поверхностью и неблагоприятно сказываются на их механических свойствах.

Таким образом, по результатам исследований выбраны температурные интервалы деформации (температура литой заготовки 415 - 450 °С, температура контейнера 390 - 420 °С), обеспечивающие получение прессованных прутков Ø 45 мм из сплава ВМД16 с гладкой качественной поверхностью и стабильным уровнем механических свойств при оптимальном соотношении прочностных характеристик и показателя пластичности: $\sigma_B$ = 320 - 335 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 250 - 265 МПа, $\delta_5$ = 12,0 - 14,5 %.

## 5.3 Исследование влияния режимов термической обработки на микроструктуру и механические свойства прессованного прутка Ø 45 мм из высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16

Выбор вида и режима термической обработки прессованных прутков из сплава ВМД16 основывался на знании тех процессов, которые происходят в деформированном материале при нагревах [168]. К их числу в первую очередь относятся процессы рекристаллизации, существенно влияющие на структуру, а, следовательно, и на механические свойства сплава в деформированном состоянии.

Известно, что на протекание процесса рекристаллизации в поликристаллическом материале существенное влияние оказывают такие факторы, как легирующие компоненты, степень деформации, температура и длительность нагревов [16, 169, 170, 171].

Установлено, в частности, что цирконий даже в небольших количествах (0,2 - 0,4 мас. %) повышает температуру начала и конца рекристаллизации магния на 70 - 100 °С [5, 168].

Цинк оказывает аналогичное воздействие, но эффект проявляется при существенно большем его содержании в магнии (1,5 - 2,0 мас. %) [171].

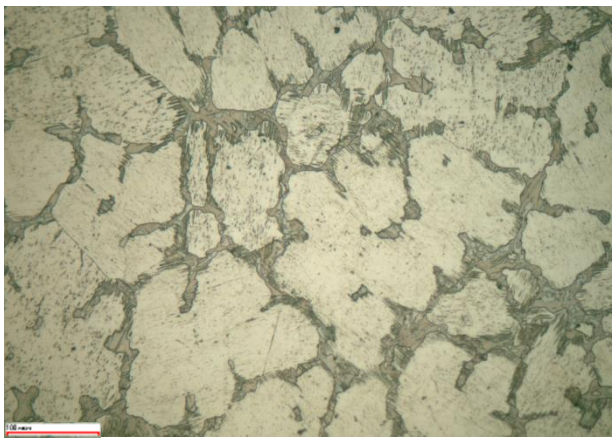
Принимая во внимание способность иттрия при содержании в магнии свыше 5,0 - 6,0 мас. % значительно повышать уровень прочностных и жаропрочных свойств сплавов, следует предположить, что наличие иттрия приводит к увеличению сил межатомной связи в сплавах магния. Последнее, в свою очередь, очевидно, влечет за собой замедление скорости диффузионных процессов, что должно сказаться на развитии рекристаллизации в сплаве.

Однако, совместная растворимость цинка и иттрия в магнии ниже, чем при раздельном легировании магния каждым из этих двух элементов [166]. Как было показано ранее (разделы 4.1, 5.2), в результате взаимодействия между магнием, цинком и иттрием в эвтектической составляющей сплава ВМД16 образуется интерметаллидная фаза $(Mg,Zn)_5Y$.

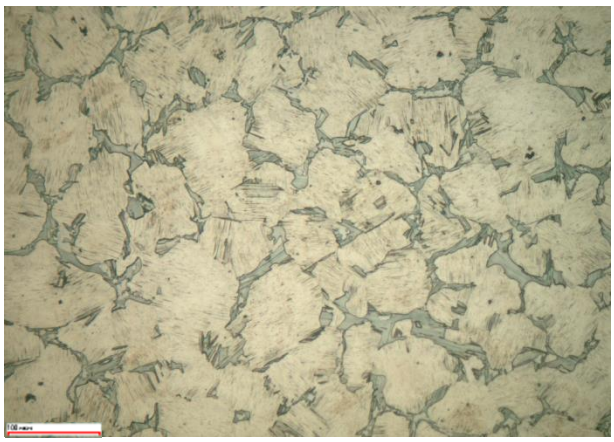
Эффективность и характер воздействия частиц интерметаллидных фаз на процессы рекристаллизации в гетерогенных сплавах зависят от формы, дисперсности и количества этих фаз [171]. В отдельных случаях частицы интерметаллидных фаз могут приводить к ускорению процессов рекристаллизации и некоторому понижению температуры рекристаллизации, что видимо, может иметь место и в сплаве ВМД16.

Ввиду вышеизложенного, было принято решение провести рекристаллизационный отжиг прутков Ø 45 мм из сплава ВМД16 по режимам: 300 °С – 1 час; 350 °С – 1 час; 400 °С – 1 час. Влияние термической обработки оценивалось путем проведения сравнительного анализа микроструктуры, а также по результатам испытаний механических свойств при растяжении при нормальной температуре.

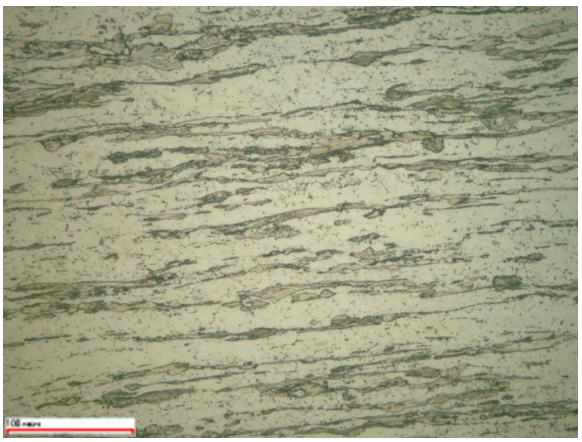
Установлено, что отжиг инициирует активное развитие процессов рекристаллизации. Формируется рекристаллизованная мелкозернистая равноосная структура с включениями упрочняющих высокодисперсных фаз, которые могут располагаться как по границе, так и в теле зерна. По сравнению с литой структурой слитка (рисунок 5.13 а) и структурой слитка после гомогенизационного отжига (рисунок 5.13 б), в образце из горячепрессованного прутка крупные частицы эвтектической составляющей раздроблены и вытянуты в направлении оси деформации (рисунок 5.13 в).



а



б



в

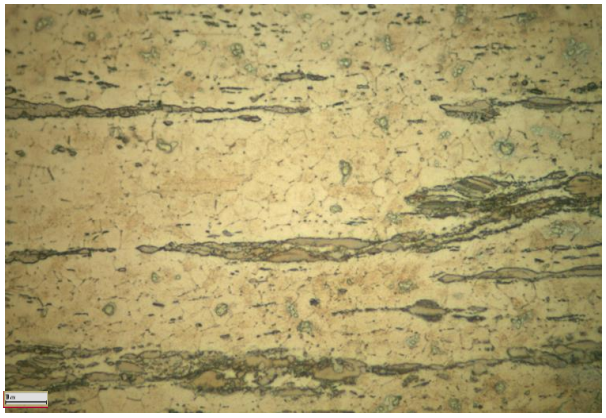
Рисунок 5.13 – Микроструктура сплава ВМД16 (ОМ):

а – образец из слитка; б – образец из слитка после гомогенизационного отжига;

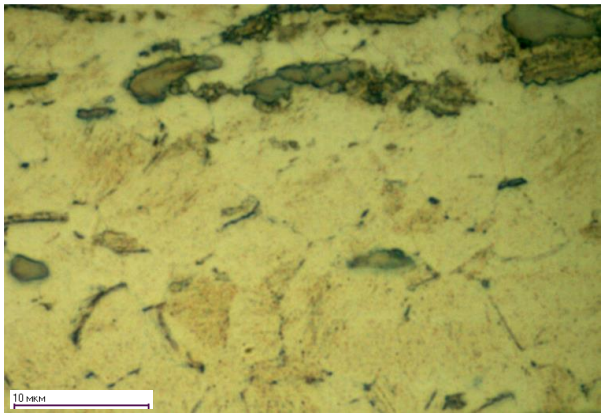
в – образец из горячепрессованного прутка Ø 45 мм, продольное направление.

Маркер 100 мкм

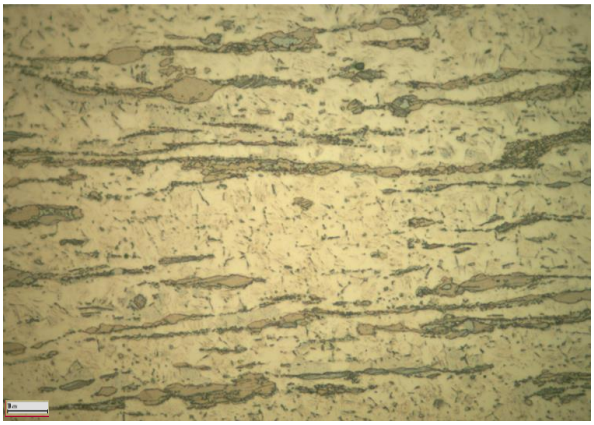
Повышение температуры отжига прессованных прутков с 300 до 400 °С сопровождается энергичными диффузионными процессами. При этом отмечается рост среднего диаметра зерна с 7,9 мкм (отжиг 300 °С – 1 час) (рисунок 5.14 а, б) до 12,4 мкм (отжиг 400 °С – 1 час) (рисунок 5.15 д, е).



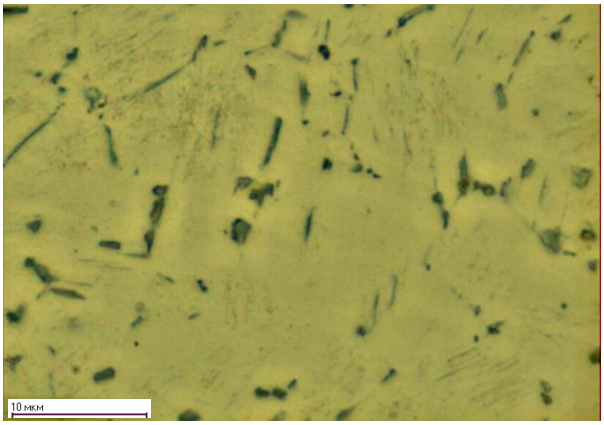
а



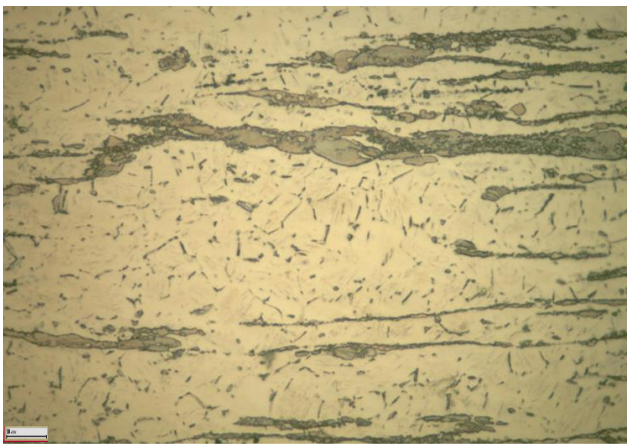

б



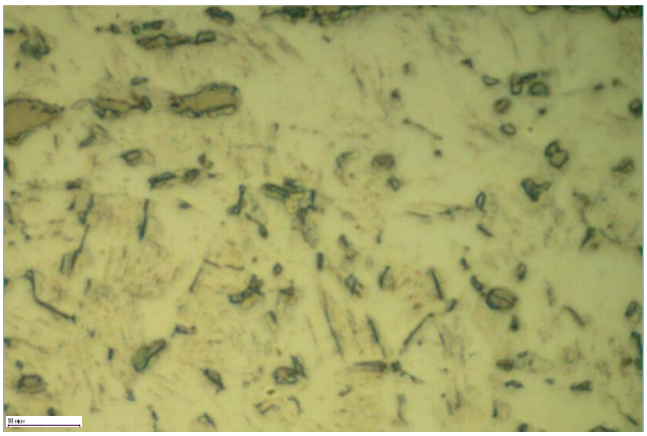
в




г



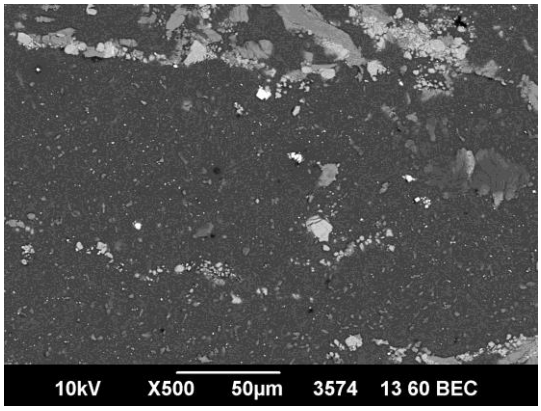
д



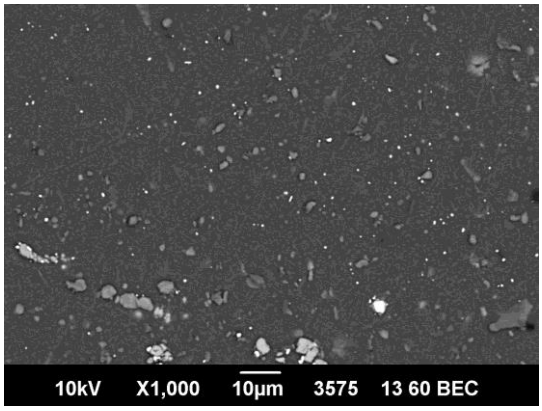
е

Рисунок 5.14 – Микроструктура прессованного прутка Ø 45 мм из сплава ВМД16 после рекристализационного отжига, продольное направление (ОМ):
а, б – 300 °С, 1 час; в, г – 350 °С, 1 час; д, е – 400 °С, 1 час. Маркер 10 мкм

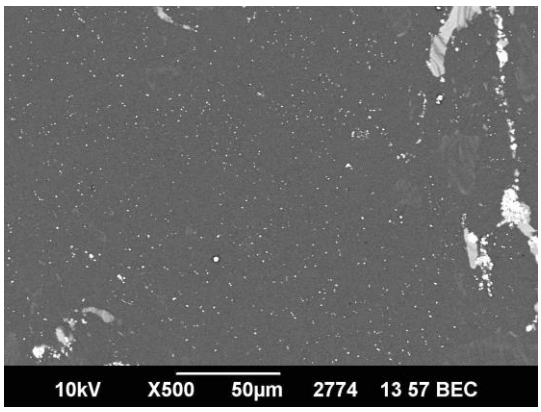
Высокотемпературный отжиг 400 °С – 1 час приводит к заметной коагуляции фазовых выделений и некоторому огрублению всей структуры (рисунок 5.15). Наряду с укрупнением частиц упрочняющих фаз это может способствовать снижению уровня и стабильности прочностных свойств.



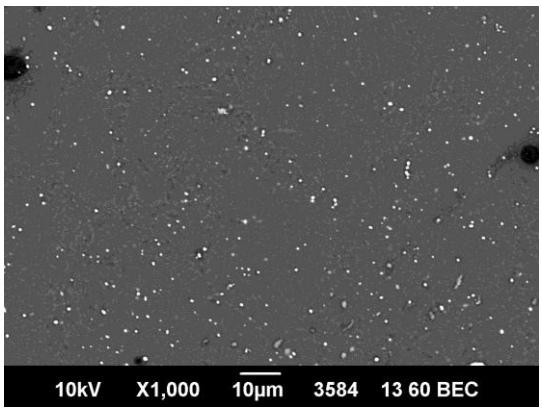

а



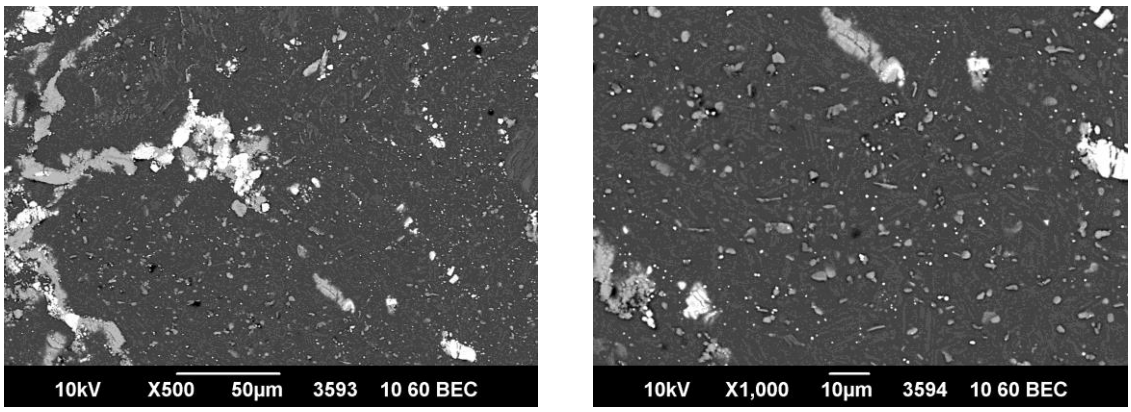

б




в




г




д е

Рисунок 5.15 – Микроструктура прессованного прутка Ø 45 мм из сплава ВМД16 после рекристализационного отжига, продольное направление (РЭМ):
а, б – 300 °С, 1 час; в, г – 350 °С, 1 час; д, е – 400 °С, 1 час.
Маркер: а, в, д – 50 мкм; б, г, е – 10 мкм

Данные микроисследований согласуются с результатами испытания механических свойств. По результатам испытаний механических свойств прессованных прутков построены графики (рисунок 5.16). Как и следовало ожидать, температура отжига 300 °С, не снижает прочностных свойств сплава. Однако с целью повышения значений характеристик пластичности сплава, желательно применение более высокотемпературного отжига.

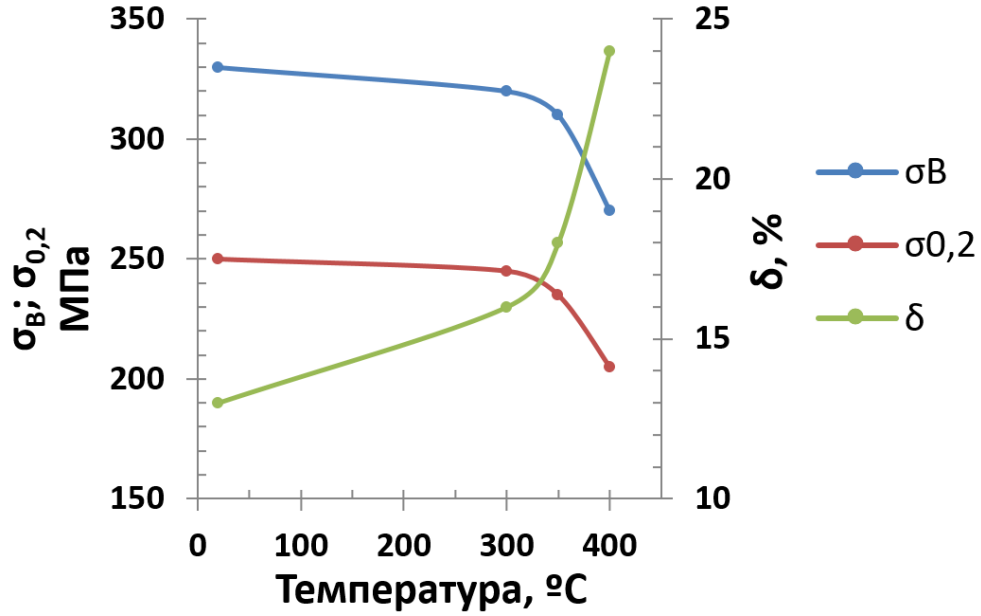



Рисунок 5.16 – Механические свойства прессованного прутка Ø 45 мм после рекристализационного отжига по режимам: 300 °С – 1 час; 350 °С – 1 час; 400 °С – 1 час

Заметное разупрочнение имеет место при температуре отжига свыше 400 °С (рисунок 5.16). Повышение температуры отжига свыше 400 °С приводит к интенсификации процессов рекристаллизации, в силу чего весьма активно начинает протекать собирательная рекристаллизация. Это влечет за собой появление разнозернистости в структуре сплава (рисунок 5.17) и существенное снижение временного сопротивления и предела текучести (рисунок 5.16).

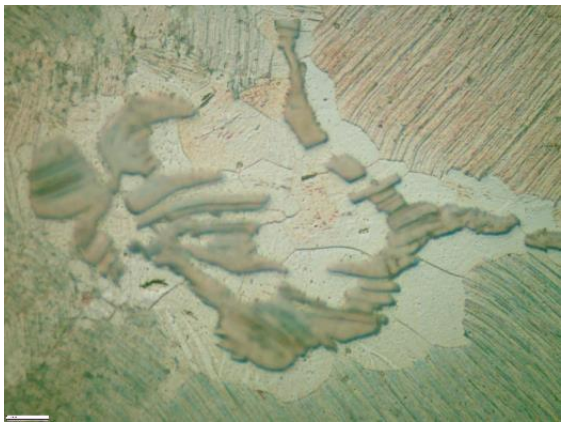


Рисунок 5.17 – Микроструктура прессованного прутка Ø 45 мм из сплава ВМД16 после рекристализационного отжига по режиму 450 °С, 1 час. Маркер 10 мкм. ОМ

Отжиг заметно снижает прочностные свойства сплава при одновременном увеличении относительного удлинения (рисунок 5.16). Так, если в исходном горячепрессованном состоянии прессованный пруток имеет временное сопротивление 330 МПа, предел текучести 250 МПа и относительное удлинение 13,0 %, то в отожженном состоянии временное сопротивление снижается до 320 - 270 МПа, предел текучести до 245 - 205 МПа, а относительное удлинение увеличивается до 16 - 24 % (в зависимости от режима отжига).

По результатам исследований влияния рекристаллизационного отжига на структуру и свойства прессованного прутка Ø 45 мм из сплава ВМД16 при нормальной температуре установлено, что применительно к прессованным полуфабрикатам из данного сплава проведение такого вида термической обработки нецелесообразно.

## 5.4 Структура и механические свойства прессованных полуфабрикатов из высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16, изготовленных в промышленных условиях

### *5.4.1 Отработка технологии изготовления, исследование микроструктуры и определение механических свойств прессованных полуфабрикатов (пруток Ø 60 мм, полоса сечением 16×65 мм) из высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16*

При отработке технологии изготовления прессованных полуфабрикатов (пруток Ø 60 мм, полоса сечением 16×65 мм) за основу взят технологический режим прессования прутка Ø 45 мм из сплава ВМД16, разработанный в разделе 5.2. Изготовление прессованных прутка Ø 60 мм и полосы сечением 16×65 мм из сплава ВМД16 в промышленных условиях осуществлялось на горизонтальном гидравлическом прессе усилием 5000 т.с.

С учетом технических возможностей промышленного оборудования и габаритов литых заготовок отработан режим прессования (таблица 5.5).

Таблица 5.5 – Режим прессования полуфабрикатов (пруток Ø 60 мм, полоса сечением 16×65 мм) из сплава ВМД16

| Температура литой заготовки, °С | Температура контейнера, °С |
|---|---|
| 415-450 | 390-420 |

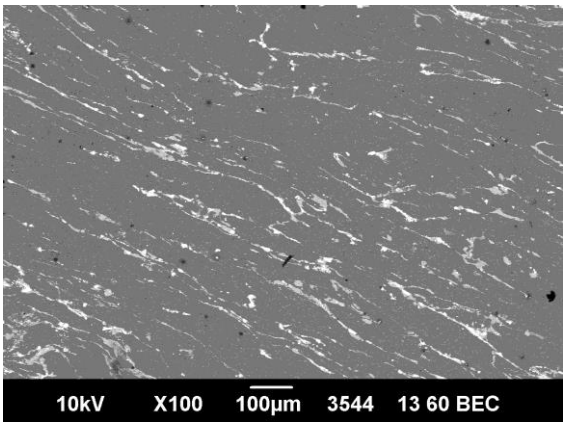
Для изготовления прессованных полуфабрикатов (пруток Ø 60 мм, полоса сечением 16×65 мм) использовались обточенные литые заготовки из слитков сплава ВМД16, гомогенизированных по двухступенчатому режиму из раздела 4.3.

С применением метода растровой электронной микроскопии исследована структура прессованных полуфабрикатов (пруток Ø 60 мм, полоса сечением 16×65 мм) из сплава ВМД16. Результаты анализа микроструктуры свидетельствуют о том, что микроструктура полуфабрикатов в горячепрессованном состоянии уже является частично рекристаллизованной, что может быть объяснено протеканием частичной динамической рекристаллизации в процессе горячей деформации. Это

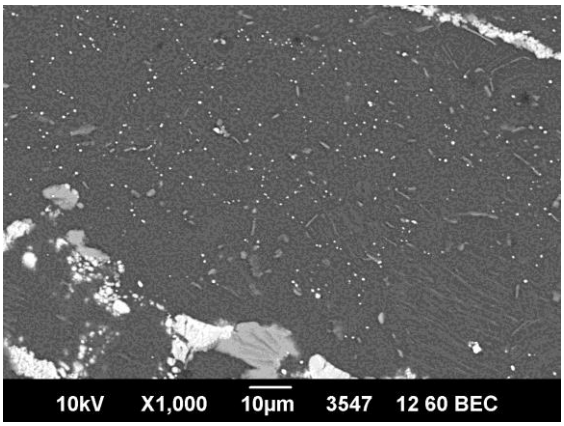
подтверждается отсутствием полос скольжения и следов двойникования, а также началом процесса полигонизации и последующего формирования границ рекристаллизованных зерен. Структуры прутка и полосы практически идентичны.

Ввиду идентичности микроструктуры прутка и полосы далее будет рассмотрена микроструктура в горячедеформированном состоянии прессованного прутка сечением Ø 60 мм из сплава ВМД16.

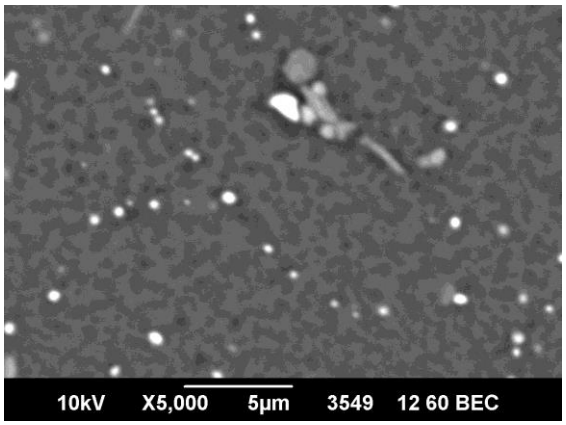
Как было сказано ранее, прессованный пруток Ø 60 мм из сплава ВМД16 в горячедеформированном состоянии имеет частично рекристаллизованную структуру (рисунок 5.18 а, б) с высокодисперсными включениями размером (70 - 100 нм), содержащими наряду с иттрием магний, цинк и неодим (рисунок 5.18 в - д). Также в сплаве сохраняются частицы на основе циркония (цирконида цинка) (рисунок 5.18 е, ж).



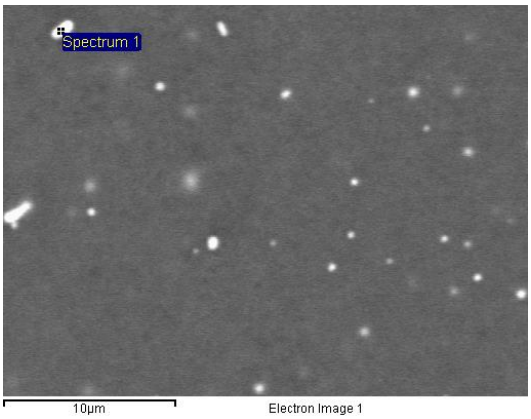

а



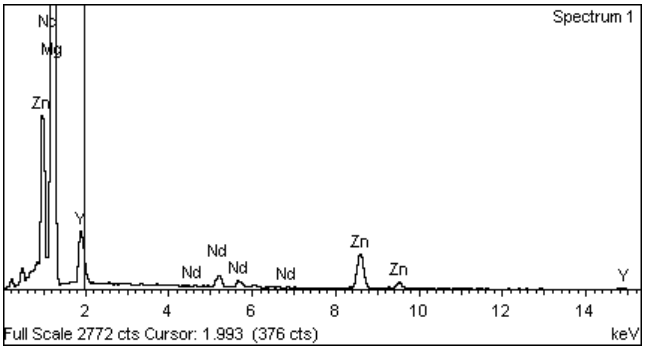

б



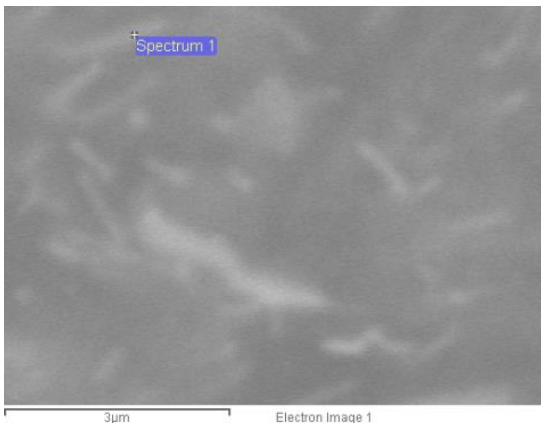

в



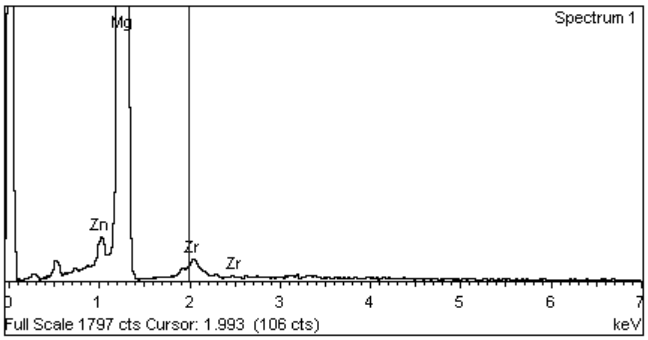

г




д



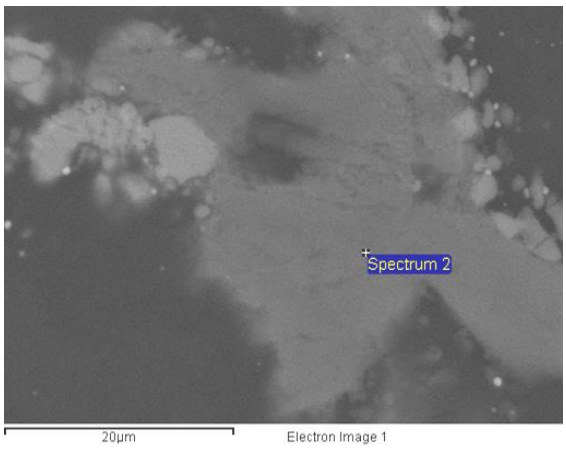

е



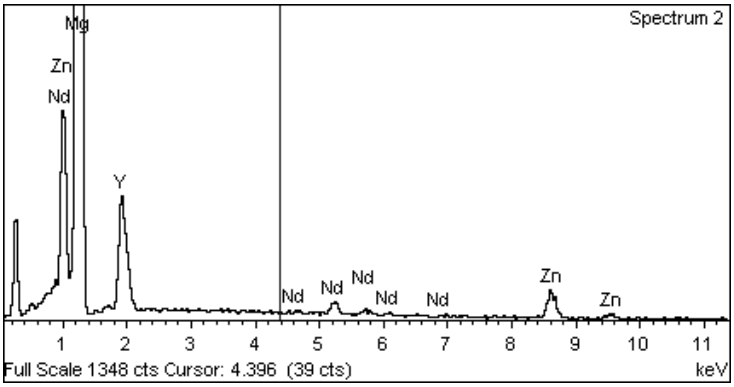

ж

Рисунок 5.18 – Микроструктура прессованного прутка Ø 60 мм из сплава ВМД16 в горячедеформированном состоянии (РЭМ): а, б – общий вид, маркер 100 и 10 мкм, соответственно; в, г – высокодисперсные включения интерметаллидов, маркер 5 и 10 мкм, соответственно; д – спектр упрочняющих частиц; е – участок с частицами цирконидов цинка, маркер 3 мкм; ж – спектр частиц цирконидов цинка

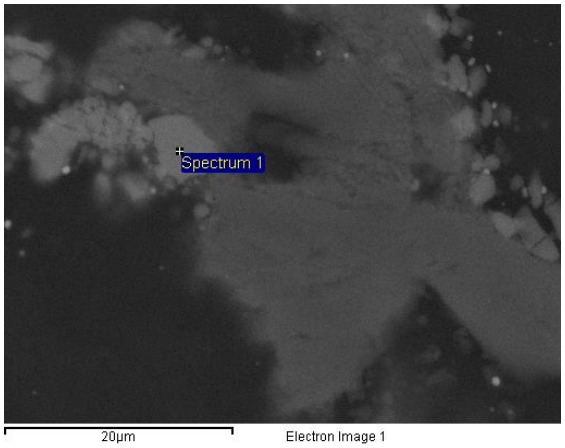
Кроме того, было обнаружено присутствие довольно крупных фрагментов эвтектической составляющей – интерметаллидов $(Mg,Zn)_5Y$ (рисунок 5.19 а, б). Причем на поверхности этих фаз располагаются частицы интерметаллидов, обогащенные неодимом и лантаном (рисунок 5.19 в, г). В объеме зерен при исследовании структуры на ПЭМ также обнаружено присутствие самоорганизующихся наноразмерных LPSO-фаз (рисунок 5.19 д).



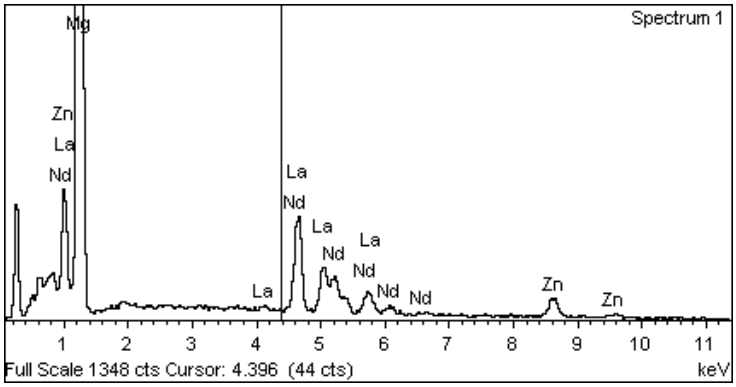

а



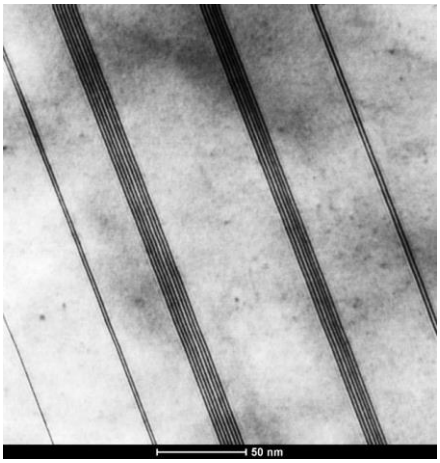

б




в




г




д

Рисунок 5.19 – Микроструктура образца из прессованного прутка Ø 60 мм из сплава ВМД16 в горячедеформированном состоянии: а – частицы интерметаллидов $(Mg,Zn)_5Y$, маркер 20 мкм, РЭМ; б – спектр чсатиц интерметаллидов $(Mg,Zn)_5Y$, РЭМ; в – частицы интерметаллидов, обогащенные неодимом и лантаном, маркер 20 мкм, РЭМ; г – спектр частиц интерметаллидов, обогащенных неодимом и лантаном, РЭМ; д – пластины LPSO-фаз в объеме зерна, маркер 50 нм, ПЭМ

Такое расположение упрочняющих крупных интерметаллидов блокирует границы зерен, а наличие LPSO-фаз и равномерное распределение наноразмерных частиц в объеме зерен упрочняет твердый раствор, что способствует сохранению высоких прочностных свойств.

Определены механические свойства в продольном направлении прессованных прутка Ø 60 мм и полосы сечением 16×65 мм (таблица 5.6). Прессованные полуфабрикаты отличаются стабильным и высоким уровнем свойств при испытаниях на растяжение при нормальной температуре.

Таблица 5.6 – Механические свойства в продольном направлении прессованных полуфабрикатов из сплава ВМД16 (полоса сечением 16×65 мм, пруток Ø 60 мм)

| Вид п/ф | Временное сопротивление $\sigma_в$, МПа | Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа | Относительное удлинение $\delta_5$, % |
|---|---|---|---|
| Полоса | 340 - 360<br>350 | 240 - 260<br>255 | 12,0-14,5<br>14,0 |
| Пруток | 355 - 360<br>355 | 280 - 290<br>285 | 13,5 - 15,5<br>14,5 |

По результатам проведенных исследований разработана технология изготовления [172] и выпущены технические условия на прессованные полуфабрикаты (полоса, пруток) из магниевого сплава ВМД16 [173].

### *5.4.2 Исследование микроструктуры и определение механических свойств прессованных полуфабрикатов (пруток Ø 161 мм, полоса сечением 40×310 мм) из высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16*

В связи с производственной необходимостью расширения номенклатуры прессованных полуфабрикатов из магниевого сплава ВМД16 для последующего их использования с целью изготовления из них конкретных поковок и штамповок была отработана технология изготовления прессованных прутка Ø 161 мм и полосы сечением 40×310 мм в промышленных условиях по [172].

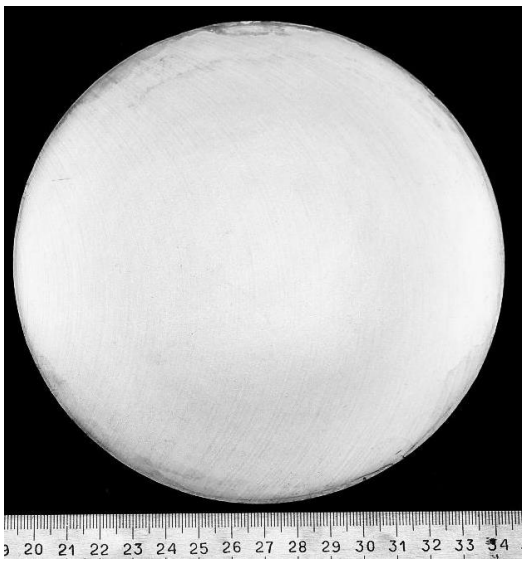
Для изготовления прессованных полуфабрикатов (пруток Ø 161 мм, полоса сечением 40×310 мм) использовались обточенные литые заготовки из слитков сплава ВМД16, гомогенизированных по режиму из раздела 4.3. Прессование проводили по технологическому режиму из раздела 5.3.1.

После прессования полученные полуфабрикаты охлаждались естественным путем. На наружной поверхности полуфабрикатов наблюдались незначительные риски, поверхность обладала небольшой шероховатостью (рисунок 5.20). При дальнейшем использовании (ковка поковок и штамповок, либо непосредственное изготовление деталей), поверхность полуфабрикатов будет подвергаться механической обработке, соответственно, шероховатость и риски не окажут негативного эффекта.

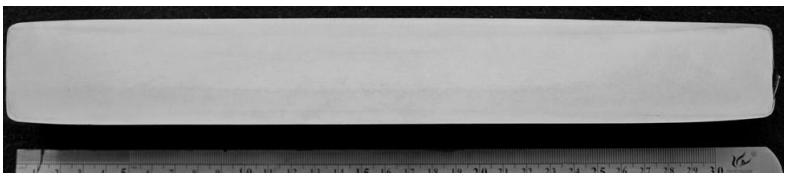
а б

Рисунок 5.20 – Внешний вид прессованных полуфабрикатов из сплава ВМД16:
а – прутки Ø 161 мм; б – полосы сечением 40×310 мм

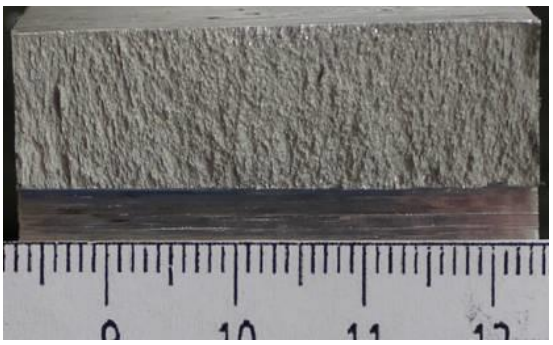
Результаты исследования макроструктуры поперечного сечения образцов от прессованных полуфабрикатов из сплава ВМД16 подтвердили, что структура однородная, мелкозернистая, дефектов металлургического характера, таких, как неметаллические включения, окисные плены, ликвационные скопления, трещины, расслоения обнаружено не было (рисунок 5.21). В изломе прессованной полосы дефектов не обнаружено (рисунок 5.21 в).



а



б

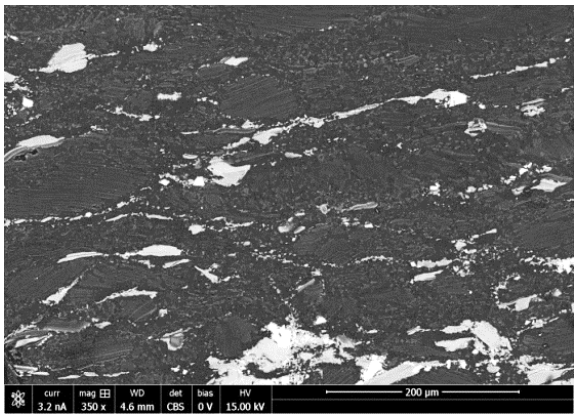


в

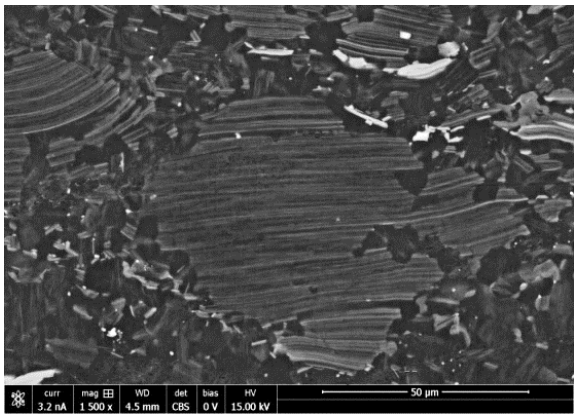
Рисунок 5.21 – Макроструктура прессованных полуфабрикатов из сплава ВМД16: а – темплет от прутка Ø161 мм; б – темплет от полосы сечением 40×310 мм; в – излом темплета от прессованной полосы сечением 40×310 мм

Проведены исследования микроструктуры полученных прессованных полуфабрикатов (пруток Ø 161 мм, полоса сечением 40×310 мм) методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

Микроструктура образцов из прессованного прутка Ø 161 мм исследована на растровом электронном микроскопе в продольном (рисунок 5.22) и поперечном направлениях (рисунок 5.23).

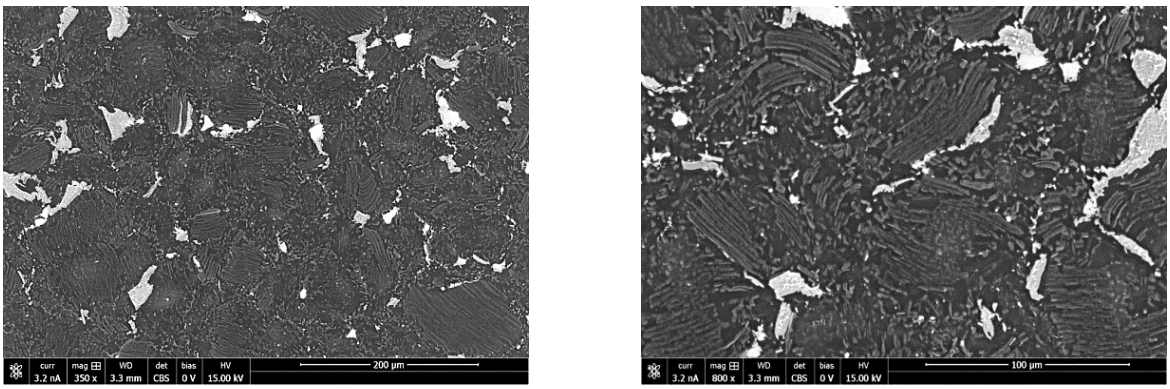



а




б

Рисунок 5.22 – Микроструктура прессованного прутка Ø 161 мм из сплава ВМД16 (РЭМ): а – общий вид, маркер 200 мкм; б – зерна твердого раствора и эвтектика по границам зерен, маркер 50 мкм. Продольное направление




а б

в

Рисунок 5.23 – Микроструктура образца из прессованного прутка Ø 161 мм из сплава ВМД16 (РЭМ): а – общий вид, маркер 200 мкм; б – зерна твердого раствора и эвтектика по границам зерен, маркер 100 мкм; в – частицы цирконидов цинка, маркер 10 мкм. Поперечное направление

Различий в расположении структурных составляющих в продольном и поперечном направлениях в образцах из прессованного прутка Ø 161 мм из сплава ВМД16 не обнаружено. Твердый раствор легирован иттрием, строчки частиц эвтектической составляющей содержат лантан и неодим (светлые частицы на фотографиях) (рисунки 5.22, 5.23 а, б). В объеме зерен присутствуют мелкодисперсные частицы с повышенным содержанием циркония – цирконииды цинка ($Zn_2Zr_3$, $Zn_2Zr$) (рисунок 5.23 в).

В зернах отчетливо наблюдается полосчатая структура, что характерно для магниевых сплавов, содержащих иттрий и цинк.

Результаты исследования микроструктуры прессованного прутка Ø 161 мм из сплава ВМД16 на просвечивающем электронном микроскопе подтвердили наличие LPSO-фаз в структуре (рисунок 5.24).

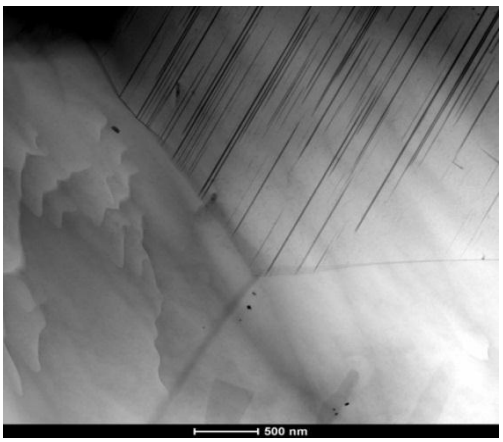
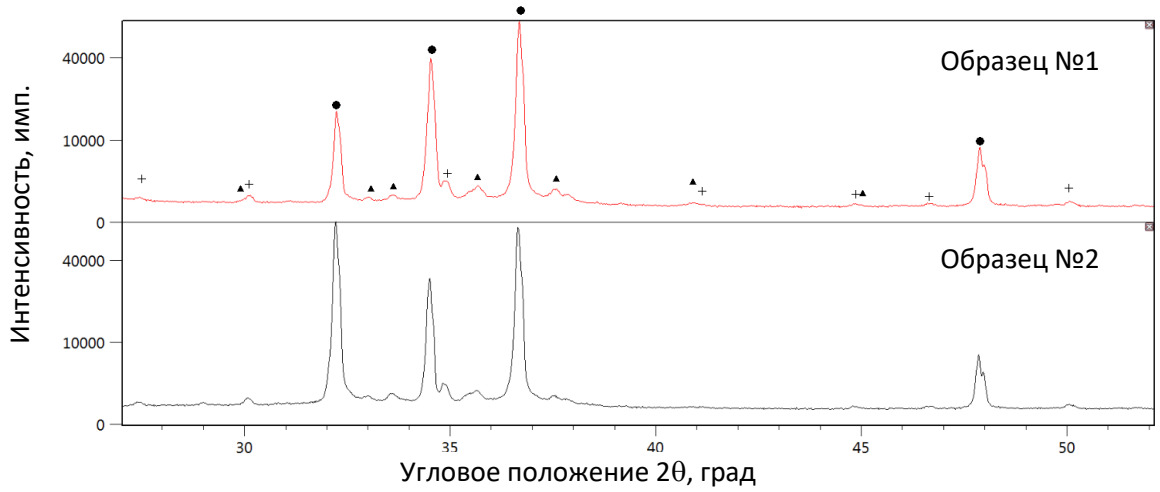



Рисунок 5.24 – Микроструктура прессованного прутка Ø 161 мм из сплава ВМД16 (ПЭМ): различно ориентированные зёрна с LPSO-фазами, маркер 500 нм

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) образцов из прессованного прутка из сплава ВМД16 подтвердил, что для всех исследованных образцов основной фазой является твердый раствор α-Mg с гексагональной плотноупакованной решеткой, а дополнительными фазами являются $Mg_{12}Nd$ с тетрагональной объёмно-центрированной решеткой и фаза $Mg_{12}ZnY$ (LPSO-фаза) (рисунок 5.25).




● – Mg; + – $Mg_{12}Nd$; ▲ – $Mg_{12}ZnY$

Рисунок 5.25 – Дифракционные спектры для образцов №№ 1 (продольное направление), 2 (поперечное направление)

Указанные фазы являются основными упрочняющими структурными составляющими в сплаве ВМД16.

Определены механические свойства прессованного прутка из сплава ВМД16 (таблица 5.7) при нормальной температуре. Ввиду достаточно большого диаметра прессованных прутков образцы для определения механических свойств были вырезаны из центральной части и периферии двух темплетов от прутка.

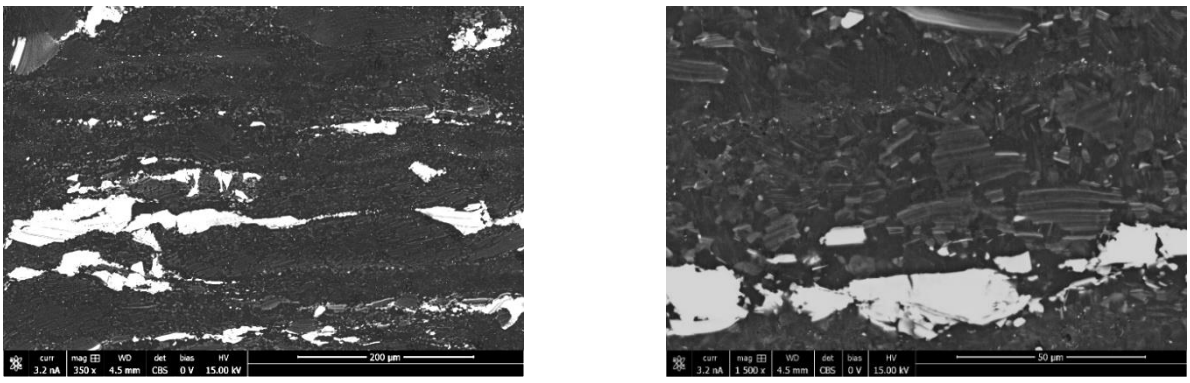
Таблица 5.7 – Результаты испытаний механических свойств прессованного прутка Ø 161 мм из сплава ВМД16

| № темплета | Место отбора | Направление вырезки образца | Временное сопротивление $\sigma_B$, МПа | Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа | Относительное удлинение $\delta$, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Периферия | Продольное | 320 - 325<br>320 | 240 - 260<br>245 | 13,0 - 16,0<br>14,5 |
| | | Поперечное | 240 - 245<br>240 | 205 - 210<br>205 | 7,0 - 8,1<br>7,5 |
| | Центр | Продольное | 320<br>320 | 230 - 250<br>240 | 12,0 - 15,5<br>13,5 |
| | | Поперечное | 230 - 245<br>230 | 200 - 205<br>200 | 5,0 - 6,1<br>5,5 |
| 2 | Периферия | Продольное | 320 - 325<br>325 | 250 - 260<br>250 | 14,5 - 16,0<br>15,0 |
| | | Поперечное | 245<br>245 | 205 - 210<br>210 | 6,8 - 8,5<br>7,7 |
| | Центр | Продольное | 320 - 325<br>320 | 235 - 250<br>245 | 13,0 - 15,0<br>14,0 |
| | | Поперечное | 235 - 245<br>235 | 200 - 205<br>205 | 6,5 - 7,9<br>7,2 |
| Примечание: В числителе указаны минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние значения по результатам испытания пяти образцов. | | | | | |

Полученные результаты (таблица 5.7) свидетельствуют о том, что свойства прессованных прутков Ø 161 мм из сплава ВМД16 достаточно стабильны, различия в значениях характеристик на периферии и в центре темплетов, вырезанных из прессованного прутка, мало различаются.

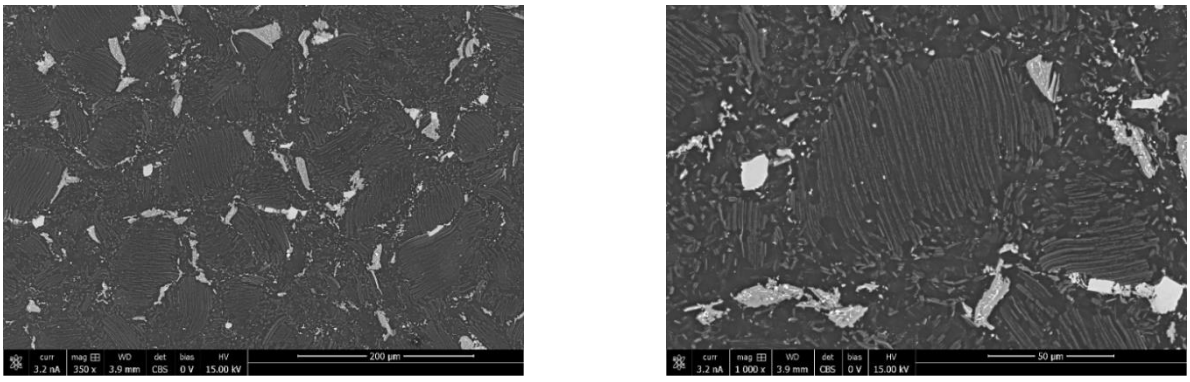
Микроструктура образцов из прессованной полосы сечением 40×310 мм из сплава ВМД16 представляет собой равноосные зерна твердого раствора на основе

магния, легированного иттрием, с частицами эвтектики и частицами на основе лантана и неодима (белые частицы на фотографиях) (рисунки 5.26, 5.27). В зернах также наблюдается характерная для магниево-иттриевых сплавов с цинком полосчатая структура.



а б

Рисунок 5.26 – Микроструктура прессованной полосы сечением 40×310 мм из сплава ВМД16 (РЭМ): а – общий вид, маркер 200 мкм; б – зерна твердого раствора и фрагменты эвтектики по границам зерен, маркер 50 мкм. Продольное направление

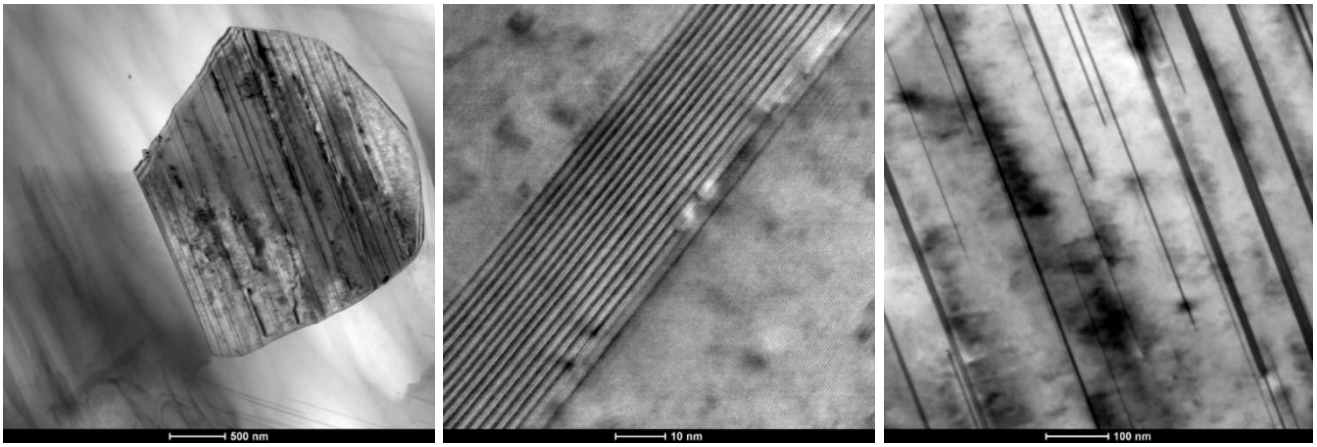


а б

Рисунок 5.27 – Микроструктура образца из прессованной полосы сечением 40×310 мм из сплава ВМД16 (РЭМ): а – общий вид, маркер 200 мкм; б – зерна твердого раствора и фрагменты эвтектики по границам зерен, маркер 50 мкм. Поперечное направление

Существенных различий в микроструктуре образцов из прессованных полосы и прутка из сплава ВМД16 методом растровой электронной микроскопии не выявлено.

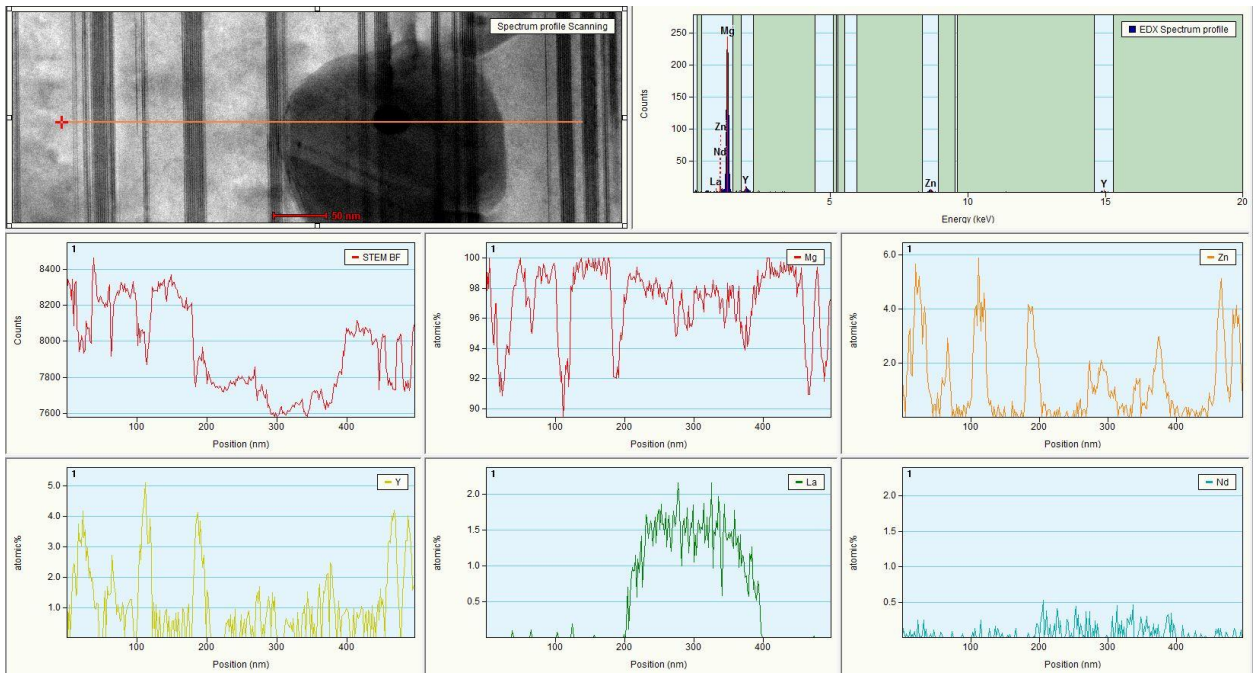
При исследовании микроструктуры прессованной полосы сечением 40×310 мм из сплава ВМД16 на просвечивающем электронном микроскопе выявлено, что структура образцов состоит из различно ориентированных зёрен, в объёме которых располагаются пластины LPSO-фазы (рисунок 5.28 а). Пластины LPSO-фазы имеют толщину от 2 до 30 нм, в зависимости от количества и ширины внутренних слоёв (рисунок 5.28 б). Протяженность пластин различна: как от границы до границы зерна, так и не полностью сформировавшиеся пластины, заканчивающиеся в объёме зерна (рисунок 5.28 в). Содержание Zn и Y в широких пластинах достигает 6 и 5 ат. %, соответственно (рисунок 5.28 а).



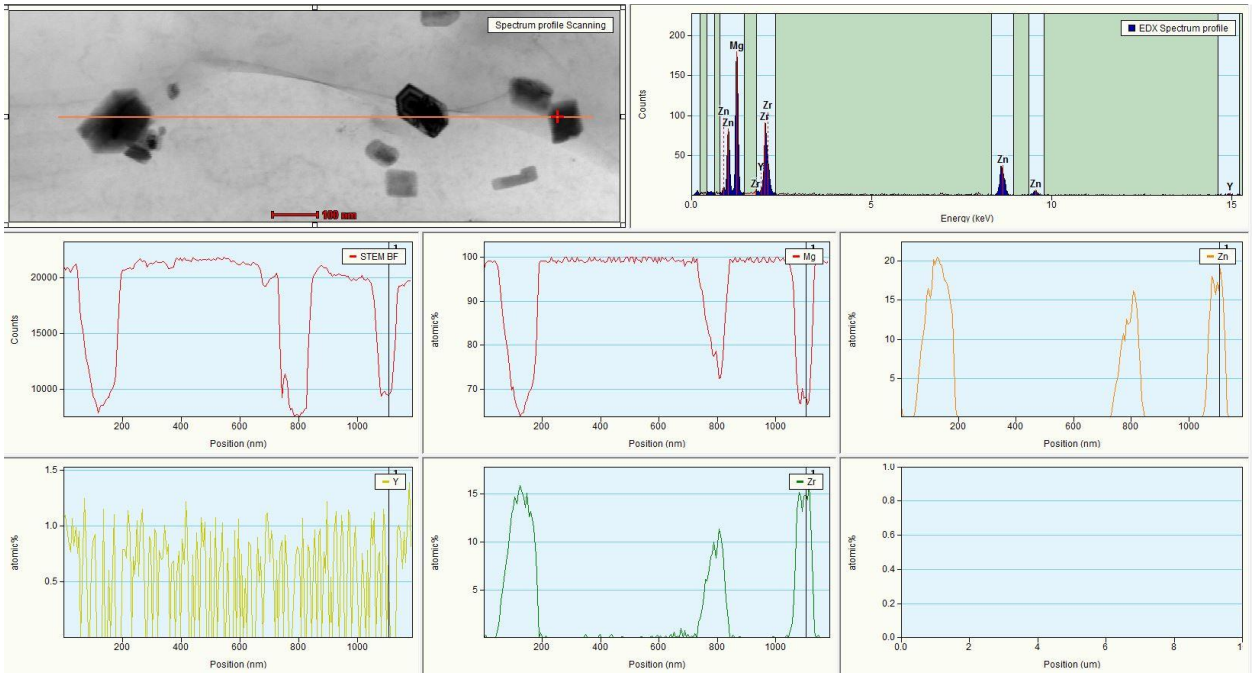

а б в

Рисунок 5.28 – Микроструктура прессованной полосы сечением 40×310 мм из сплава ВМД16 (ПЭМ): а – различно ориентированные зёрна с LPSO-пластинами, маркер 500 нм; б – внутренняя структура LPSO-пластины, состоящей из 17 слоёв (тёмные полосы), обогащённых цинком и иттрием, маркер 10 нм; в – не полностью сформированные пластины LPSO-фазы, маркер 100 нм

На границах и в объёме зерна обнаружены скопления высокодисперсных частиц цирконидов цинка ($Zn_2Zr_3$, $Zn_2Zr$) (рисунки 5.29, б; 5.30).




а




б

Рисунок 5.29 – Результаты РСМА по профилю: а – через пластины LPSO-фазы и частицу, обогащённую La и Nd; б – через частицы цирконидов цинка. ПЭМ

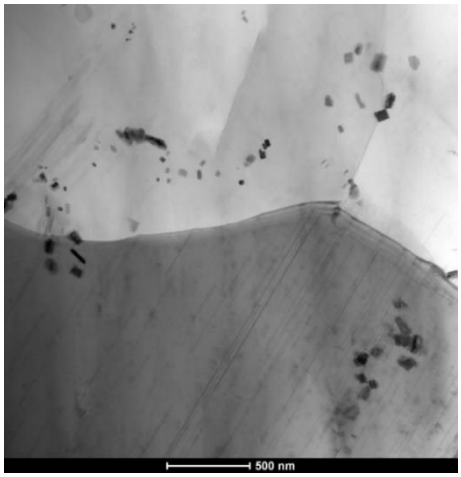



Рисунок 5.30 – Скопления частиц цирконидов цинка в объёме зерна, маркер 500 нм. ПЭМ

Определены механические свойства прессованной полосы сечением 40×310 мм из сплава ВМД16 в продольном и поперечном направлениях при нормальной температуре на образцах, вырезанных из двух темплетов от полосы (таблица 5.8).

Таблица 5.8 – Результаты испытаний механических свойств прессованной полосы сечением 40×310 мм из сплава ВМД16

| № темплета | Направление вырезки образца | Временное сопротивление, $\sigma_B$, МПа | Условный предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа | Относительное удлинение, $\delta_5$, % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Продольное | 325 - 330<br>325 | 250 - 260<br>255 | 12,0 - 15,5<br>13,5 |
| | Поперечное | 245 - 250<br>245 | 205 - 210<br>210 | 7,3 - 8,1<br>7,6 |
| 2 | Продольное | 320 - 325<br>325 | 250 - 255<br>255 | 13,5 - 15,0<br>14,0 |
| | Поперечное | 240 - 245<br>240 | 205 - 210<br>205 | 6,8 - 8,5<br>7,7 |
| Примечание: В числителе указаны минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние значения по результатам испытания пяти образцов. | | | | |

Из таблицы 5.8 видно, что прессованная полоса сечением 40×310 мм из сплава ВМД16 обладает стабильным и достаточно высоким уровнем механических свойств, сопоставимым с уровнем свойств прессованных прутков Ø 161 мм из сплава ВМД16.

## Выводы по главе 5

Полученные результаты проведенных исследований влияния технологических параметров изготовления прессованных полуфабрикатов на структуру, фазовый состав и механические свойства деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16 позволяют сделать следующие выводы:

1. В сплаве ВМД16 процессы диффузии, инициирующие динамическую рекристаллизацию, сопровождающие пластическую деформацию, наиболее интенсивно протекают в интервале температур от 400 до 460 °С.

2. Величины прочностных характеристик плавно снижаются в интервале повышенных температур от 400 до 460 °С.

3. В термообработанном (гомогенизированном) состоянии слитки сплава ВМД16 обладают высоким запасом пластичности во всем исследованном интервале повышенных температур от 400 до 460 °С.

4. Сплав ВМД16 в термообработанном (гомогенизированном) состоянии обладает хорошей технологической пластичностью в диапазоне температур (400-460) ºС.

5. Допустимая степень деформации при сжатии для сплава ВМД16 в термообработанном (гомогенизированном) состоянии составляет 75-80 %. При сжатии образцов из сплава в термообработанном состоянии в диапазоне температур (400-460) ºС с высокими степенями деформации до 80 % трещин на поверхности образцов не обнаружено.

6. Микроструктура прессованных прутков из сплава ВМД16, полученных при различных режимах деформации, не имеет существенных различий и характеризуется наличием несколько вытянутых в продольном направлении зерен твердого раствора на основе магния и фрагментами эвтектической фазы. Во фрагментах сложной эвтектической фазы присутствуют частицы фаз с лантаном, неодимом и иттрием. По границам и в объеме зёрен обнаружены высокодисперсные циркониды цинка ($Zn_2Zr_3$, $Zn_2Zr$).

7. Тонкая микроструктура прессованных прутков из сплава ВМД16 представлена пластинами LPSO-фаз, состоящими из одного или нескольких слоев элементов цинка, иттрия и располагающимися в объёме зёрен твёрдого раствора магния. Химический состав LPSO-фаз характеризуется содержанием Y и Zn, от 2 до 4 ат. % по каждому элементу, в зависимости от количества слоев и общей толщины пластины. Установлено что, чем толще пластина, тем, как правило, выше содержание элементов Y и Zn. Пластины LPSO-фаз играют роль микрочастиц, равномерно упрочняющих структуру сплава

8. Выбраны температурные интервалы деформации (температура гомогенизированной литой заготовки 415 - 450 °С, температура контейнера 390 - 420 °С), обеспечивающие получение прессованных прутков Ø 45 мм из сплава ВМД16 с гладкой качественной поверхностью и стабильным уровнем механических свойств при оптимальном соотношении прочностных характеристик и показателя пластичности:

$\sigma_B$ = 320 - 335 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 250 - 265 МПа, $\delta_5$ = 12,0 - 14,5 %.

9. Отжиг прессованного прутка Ø 45 мм из сплава ВМД16 инициирует активное развитие процессов рекристаллизации: отмечается рост среднего диаметра зерна с 7,9 мкм (отжиг 300 °С – 1 час) до 12,4 мкм (отжиг 400 °С – 1 час). Высокотемпературный отжиг по режиму 400 °С – 1 час приводит к заметной коагуляции фазовых выделений и некоторому огрублению всей структуры.

10. Рекристаллизационный отжиг заметно снижает прочностные свойства сплава при одновременном увеличении относительного удлинения: временное сопротивление снижается на 3 - 18 %, предел текучести на 2 - 18 %, относительное удлинение увеличивается в 1,2 - 1,8 раза (в зависимости от режима отжига).

11. По результатам исследований влияния рекристаллизационного отжига на структуру и свойства прессованного прутка Ø 45 мм из сплава ВМД16 при нормальной температуре установлено, что применительно к прессованным полуфабрикатам из данного сплава проведение такого вида термической обработки нецелесообразно.

12. В промышленных условиях возможно получение качественных прессованных полуфабрикатов (прутки Ø 60 мм, Ø 161 мм, полосы сечением 16×65 мм, 40×310 мм) из сплава ВМД16, обладающих высоким уровнем прочностных свойств и пластичности в продольном направлении: $\sigma_В \geq 320$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 230$ МПа, $\delta_5 \geq 12{,}0$ %.

13. Свойства прессованных полуфабрикатов из сплава ВМД16 достаточно стабильны, различия в значениях характеристик на периферии и в центре темплетов от прессованных полуфабрикатов мало различаются.

14. Разработана технология изготовления [172] и выпущены технические условия на прессованные полуфабрикаты (полоса сечением 16×65 мм, пруток Ø 60 мм) из магниевого сплава ВМД16 [173].

15. Основной фазовый состав, включая LPSO-фазы, сохраняется в сплаве, независимо от изменения параметров деформации.

# ГЛАВА 6. СВОЙСТВА ДЕФОРМИРУЕМОГО ВЫСОКОПРОЧНОГО ЖАРОПРОЧНОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА ВМД16 ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В предыдущих главах настоящей работы было установлено, что разработанный сплав ВМД16 имеет мелкозернистую, гетерогенную структуру, фазовый состав его сложен, и представляет собой зерна твердого раствора, насыщенного легирующими элементами и крупные фрагменты эвтектической фазы. По границам зерен и внутри эвтектической фазы наблюдаются частицы, содержащие неодим и лантан. В теле зерна присутствуют LPSO-фазы, а также высокодисперсные частицы цирконидов цинка ($Zn_2Zr_3$, $Zn_2Zr$).

Обнаружено, что температура начала рекристаллизации в сплаве весьма высока – повышение температуры отжига прессованных полуфабрикатов с 300 до 400 °С сопровождается энергичными диффузионными процессами, о чем можно судить по результатам исследования процессов рекристаллизационного отжига. Следовательно, при температурах (150 - 200) °С диффузионные процессы будут протекать крайне медленно.

Эти факты дают основание полагать, что разработанный сплав ВМД16 должен обладать жаропрочностью.

Значения основных характеристики прочности и жаропрочности разработанного сплава были проанализированы в сравнении с аналогичными значениями соответствующих характеристик прессованных полуфабрикатов из серийного деформируемого жаропрочного магниевого сплава МА12.

Изучение комплекса механических свойств в зависимости от температуры испытания было проведено на прессованных прутках Ø 60 мм.

Преимущества разработанного сплава ВМД16 по сравнению со сплавом МА12 при кратковременных испытаниях в интервале температур от -70 до 300 °С наглядно подтверждаются представленными на рисунке 6.1 кривыми разупрочнения.

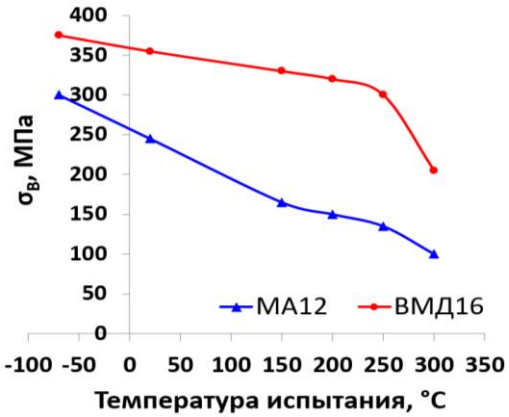



Рисунок 6.1 – Изменение кратковременной прочности прутков Ø 60 мм из сплавов МА12 и ВМД16 в зависимости от температуры испытания

Прочностные характеристики прутков из сплава ВМД16 во всем исследованном интервале температур в 1,25 – 2,2 раза превышают соответствующие величины для сплава МА12 (рисунок 6.1).

Так, при 200 °С временное сопротивление при растяжении образцов из прессованных прутков из сплава МА12 составляет 150 МПа, а для образцов из сплава ВМД16 – 320 МПа; при 300 °С – соответственно 100 и 165 МПа (рисунок 6.1).

Угол наклона кривой относительного разупрочнения прутков из сплава МА12 больше, чем для сплава ВМД16, что свидетельствует о большей скорости разупрочнения прессованных прутков из сплава МА12 в исследованном интервале температур (рисунок 6.2).

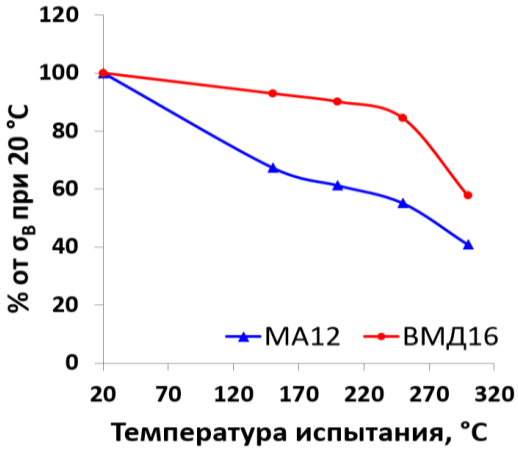



Рисунок 6.2 – Относительное разупрочнение (в % от временного сопротивления при нормальной температуре) прутков Ø 60 мм из сплавов МА12 и ВМД16 в зависимости от температуры испытания

Наибольшая скорость разупрочнения для сплава ВМД16 имеет место при температуре испытания 300 °С, то есть в период зарождения и развития процессов рекристаллизации в сплаве.

Известно, что основными показателями жаропрочности сплавов служат величины пределов длительной прочности и ползучести.

В этом отношении преимущества сплава ВМД16 особенно убедительны при температурах испытания 150 и 200 °С.

В таблицах 6.1 и 6.2 приведены результаты сравнительных испытаний на жаропрочность (определение длительной прочности и ползучести, соответственно) прессованных прутков Ø 60 мм из высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16 и из серийного жаропрочного магниевого сплава МА12.

Таблица 6.1 – Результаты испытаний на длительную прочность прессованного прутка Ø 60 мм из сплава ВМД16 (минимальные значения, продольное направление)

| Сплав | Состояние | Температура испытания, °С | Нагрузка, МПа | Время до разрушения, ч |
|---|---|---|---|---|
| ВМД16 | Без т/о | 150 | 210 | 100 |
| | | 200 | 167 | 100 |
| МА12 | Т6 (закалка + искусственное старение) | 150 | 167 | 100 |
| | | 200 | 108 | 100 |

Таблица 6.2 – Результаты испытаний на ползучесть образцов из прессованного прутка Ø 60 мм из сплава ВМД16 (минимальные значения, продольное направление)

| Сплав | Состояние | Температура испытания, °С | Нагрузка, МПа | Время до достижения 0,2 % остаточной деформации, ч |
|---|---|---|---|---|
| ВМД16 | Без т/о | 150 | 176 | 100 |
| | | 200 | 98 | 100 |
| МА12 | Т6 | 150 | 125 | 100 |
| | | 200 | 70 | 100 |

Результаты исследования влияния нагревов (10 ч) при температурах 150 и 200 ºС на уровень свойств прессованных прутков Ø 60 из сплава ВМД16 подтверждают, что значения основных характеристик отличаются стабильностью (таблица 6.3).

Таблица 6.3 – Механические свойства прутка Ø 60 мм из сплава ВМД16 при нормальной температуре после воздействия нагревов при растяжении

| Наименование свойства | Исходный показатель свойства | После выдержки (10 ч) при температурах нагрева, °С | |
|---|---|---|---|
| | | 150 | 200 |
| Временное сопротивление $\sigma_в$, МПа | 340 - 355<br>350 | 335 - 345<br>340 | 330 - 345<br>335 |
| Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа | 245 - 290<br>270 | 250 - 265<br>255 | 240 - 265<br>250 |
| Относительное удлинение $\delta_5$, % | 17,5 - 22,0<br>19,5 | 11,0 - 17,0<br>14,0 | 9,5-17,5<br>13,5 |
| Относительное сужение Ψ, % | 24,0 - 28,0<br>26,0 | 10,0 - 20,0<br>15,0 | 15,0 - 27,5<br>21,5 |
| Примечание: В числителе указаны минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние значения. | | | |

Таким образом, полученные результаты испытаний свойств при повышенных температурах дают основание рекомендовать применение изделий из сплава ВМД16 длительно при температурах до 200 °С, кратковременно – до 300 °С, что на 75 °С расширяет температурный интервал эксплуатации, установленный для изделий из серийных высокопрочных деформируемых магниевых сплавов.

Разработанный сплав обладает комплексом высоких прочностных свойств не только при нормальной, но и при повышенных температурах.

Повышенные характеристики жаропрочности в случае сплава ВМД16 в случае сплава ВМД16 по сравнению с характеристиками жаропрочного сплава МА12 объясняются его структурно-фазовым состоянием, рассмотренным в главе 5. Сплав МА12 обладает достаточно простым фазовым составом: наряду с α-твердым раствором формируется упрочняющая фаза $Mg_{12}Nd$, в незначительном количестве

возможно присутствие частиц α-Zr, находящихся в равновесии с твердым раствором на основе магния [174].

Фазовый состав сплава ВМД16 весьма сложен, и представляет собой зерна твердого раствора, насыщенного легирующими элементами, и крупные фрагменты эвтектической фазы $(Mg,Zn)_5Y$. По границам зерен и внутри эвтектической фазы наблюдаются частицы, содержащие лантан и частицы фазы $Mg_{12}Nd$. В теле зерна присутствуют LPSO-фазы, а также высокодисперсные частицы цирконидов цинка.

При повышенных температурах крупные фрагменты эвтектической составляющей блокируют границы зерен и препятствуют активному протеканию диффузионных процессов в сплаве, таким образом, повышая его жаропрочные свойства. Присутствие в структуре частиц фазы $Mg_{12}Nd$, располагающихся внутри и по границам зерен, также препятствует перемещению дислокаций, миграции границ зерен и росту вновь образовавшихся рекристаллизованных зерен. Кроме того, важная роль в повышении жарочных свойств сплава принадлежит самоорганизующимся наноразмерным LPSO-фазам. LPSO-фазы присутствуют в объёме зерен, а также формируются в виде пластин в многослойных фрагментах эвтектической составляющей, представляя собой дополнительные упрочняющие элементы, препятствующие движению дислокаций и замедляющие диффузионные процессы в сплаве. Большой вклад в повышение механических свойств сплава при повышенных температурах вносят высокодисперсные термостабильные частицы цирконидов цинка, которые обеспечивают сопротивление росту зерен в при высоких температурах.

## Выводы по главе 6

Полученные результаты проведенных испытаний свойств деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16 при повышенных температурах позволяют сделать следующие выводы:

1. Прочностные характеристики прессованных прутков Ø 60 мм из сплава ВМД16 в интервале температур от -70 до 300 °С в 1,25 – 2,2 раза превышают соответствующие величины для сплава МА12.

2. Наибольшая скорость разупрочнения для сплава ВМД16 наблюдается при температуре испытания 300 °С – в период зарождения и развития процессов рекристаллизации в сплаве.

3. Сплав ВМД16 обладает жаропрочными свойствами: при 150 и 200 °С величины длительной прочности и предела ползучести прессованных прутков Ø 60 мм значительно превосходят величины данных характеристик для серийного жаропрочного магниевого сплава МА12.

4. Высокие значения прочностных свойств сплава ВМД16 в широком интервале температур объясняются особенностями структуры и фазового состава сплава, образованных при активном участии легирующих РЗЭ:

- при повышенных температурах крупные фрагменты эвтектической составляющей и частицы фазы $Mg_{12}Nd$ блокируют границы зерен и препятствуют активному протеканию диффузионных процессов в сплаве, таким образом, повышая его жаропрочные свойства;

- расположение LPSO-фаз как в объёме зерен, так и в виде блоков в многослойных фрагментах эвтектической составляющей, блокирующее диффузионные перемещения атомов при повышенных температурах, наряду с высокодисперсными частицами цирконидов цинка, а также дополнительное упрочнение α-твердого раствора за счет РЗЭ – в совокупности способствуют достижению повышенного уровня прочностных свойств сплава в широком диапазоне температур.

5. Детали, изготовленные из прессованных полуфабрикатов из сплава ВМД16, рекомендуются к длительной эксплуатации при температурах до 200 °С, кратковременно – до 300 °С.

# ГЛАВА 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕФОРМИРУЕМОГО ВЫСОКОПРОЧНОГО ЖАРОПРОЧНОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА ВМД16 (ПРЕССОВАННЫЕ ПОЛУФАБРИКАТЫ)

Для проведения общей квалификации (паспортизации) в соответствии с требованиями разработанных технологической рекомендации на выплавку слитков [165], технологической инструкции на изготовление прессованных полуфабрикатов [170] и технических условий на поставку прессованных полуфабрикатов [171] из деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16 на оборудовании ПАО «КУМЗ» изготовлены опытно-промышленные партии прессованных полуфабрикатов (пруток Ø 60 мм, полоса сечением 16×65 мм) из сплава ВМД16.

В рамках паспортизации определялись следующие характеристики:

- механические свойства (временное сопротивление, предел текучести, модуль нормальной упругости при растяжении, относительное удлинение, предел текучести при сжатии, относительное сужение) в широком интервале температур;
- ударная вязкость KCU;
- предел малоцикловой усталости;
- жаропрочность (длительная прочность);
- предел ползучести по допуску 0,2 % по остаточной деформации;
- механические свойства (временное сопротивление, предел текучести, относительное удлинение, относительное сужение) при нормальной температуре после воздействия нагревов;
- коррозионная стойкость;
- технологические свойства;
- физические свойства (плотность, коэффициент теплопроводности, удельная теплоемкость, температурный коэффициент линейного расширения, удельное электросопротивление).

Результаты механических свойств образцов, вырезанных в продольном направлении из прессованных полуфабрикатов (пруток Ø 60 мм, полоса сечением 16×65 мм) из сплава ВМД16, в широком интервале температур представлены в таблице 7.1.

Результаты испытаний на жаропрочность (определение длительной прочности и ползучести, соответственно) образцов, вырезанных в продольном направлении из прессованного прутка Ø 60 мм из сплава ВМД16, приведены в таблицах 6.1 и 6.2 в главе 6.

Результаты механических свойств образцов, вырезанных в продольном направлении из прессованных полуфабрикатов (пруток Ø 60 мм, полоса сечением 16×65 мм) из сплава ВМД16, при нормальной температуре после воздействия нагревов представлены в таблице 6.3 в главе 6.

Величина плотности сплава ВМД16 составляет 1803 кг/м$^3$, т.е. 1,803 г/см$^3$.

На основании результатов исследований свойств можно отметить, что химический состав высокопрочного жаропрочного магниевого сплава ВМД16, легированного РЗЭ (Y, Nd, La), и технология производства из него прессованных полуфабрикатов обеспечивают уровень свойств, превосходящий результаты, полученные на отечественных и зарубежном аналогах (таблица 7.2).

Сплав ВМД16 по сравнению со сплавами - аналогами (отечественные сплавы: жаропрочный сплав МА12, высокопрочный сплав МА14, сплавы США и стран Евросоюза: ZK60A, HZ31, AZ80A) обладает более высокой жаропрочностью при температурах (150 - 200) ºС и одновременно высокими прочностными свойствами в интервале (20 - 300) ºС, является свариваемым. Превосходит отечественный сплав-аналог МА12, зарубежный сплав HZ31 (США): по пределу прочности при повышенных до 300 ºС на 38 - 53 %. Сплав ВМД16 отличается более высокой коррозионной стойкостью (на 25,6 - 62 %), чем жаропрочный сплав МА12 и высокопрочный сплав МА14, соответственно. При этом благодаря невысокой плотности (1803 кг/м$^3$) по удельной прочности превосходит жаропрочные сплавы МА12, HZ31 (США) и высокопрочный сплав МА14.

Таблица 7.1 – Механические свойства образцов из прессованных полуфабрикатов (пруток Ø 60 мм, полоса сечением 16×65 мм) из сплава ВМД16 в широком интервале температур при растяжении

| Наименование свойства | Вид полуфабриката | Температура испытания, °С | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | низкая -70 °С | нормальная | высокие | | |
| | | | | +200 °С | +250 °С | +300 °С |
| Временное сопротивление $\sigma_в$, МПа | Пруток | 375 - 390<br>380 | 355 - 360<br>355 | 320 - 330<br>325 | 300 - 310<br>305 | 165 - 205<br>185 |
| | Полоса | 295 - 305<br>300 | 330 - 335<br>330 | 255 - 265<br>260 | 255 - 265<br>260 | 160 - 215<br>195 |
| Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа | Пруток | - | 280 - 290<br>285 | - | - | - |
| | Полоса | | 230 - 250<br>240 | | | |
| Модуль нормальной упругости при растяжении Е, ГПа | Пруток | 44 - 46<br>44,6 | 47 | 39 - 41<br>40,4 | 35 - 37<br>36 | 25 - 27<br>25,8 |
| | Полоса | 44 - 46<br>45 | 46 - 47<br>46,5 | 39 - 41<br>39,6 | 35 - 37<br>35,6 | 25 - 27<br>26,2 |
| Относительное удлинение δ, % при $\ell_0=10d_0$ | Пруток | 11,5 - 15,5<br>13,5 | 13,5 - 15,5<br>14,5 | 15,5 - 18,0<br>16,6 | 24,0 - 26,0<br>24,6 | 29,0 - 56,0<br>44,0 |
| | Полоса | 11,5 - 14,0<br>12,6 | 13,0 - 15,0<br>14,0 | 16,5 - 19,0<br>17,8 | 24,0 - 30,0<br>26,4 | 32,0 - 59,0<br>40,8 |
| Относительное сужение Ψ, % | Пруток | 10,5 - 13,5<br>12,4 | 31,0 - 40,0<br>35,5 | 16,5 - 21,0<br>18,3 | 30,0 - 37,0<br>32,2 | 42,0 - 59,0<br>50,6 |
| | Полоса | 10,0 - 12,0<br>11,0 | 34,0 - 42,0<br>38 | 18,0 - 23,5<br>20,2 | 29,0 - 34,0<br>32,0 | 34,0 - 58,0<br>43,2 |
| Примечание: В числителе указаны минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние значения. | | | | | | |

Таблица 7.2 – Сравнительные показатели физико-механических свойств материалов (прессованные полуфабрикаты)

| Наименование свойства | Уровень свойств | | | | | Квоты преимуществ, % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Новый материал состояние | | Известные материалы состояние | | | | | |
| | ВМД16 жаропрочный | | жаропрочные | | высокопрочный | МА12 | HZ31 (США) | МА14 |
| | | | МА12 | HZ31 (США) | МА14 | | | |
| | М | | Т6 | Т6 | Т1 | Т6 | Т6 | Т6 |
| Временное сопротивление $\sigma_в$, МПа при 300 °С | Пруток | 165 | 104 | 98 | 67 | 54 | 39 | 53 |
| | Полоса | 170 | | | | | | |
| Предел МЦУ при осевом нагружении $\sigma^{netto}_{max}$ = 160 МПа, частота нагружения f =53 Гц, R = 0,1; на гладких образцах | | Долговечность N кциклов | $\sigma^{netto}_{max}$ = 123 МПа N = 100 кцикл | - | $\sigma^{netto}_{max}$ = 137 МПа N = 100 кцикл | 23 | - | 17 |
| | Пруток Без т/о | N = 123 - >150 | | | | | | |
| | Пруток М | N = 108 - >150 | | | | | | |
| | Полоса Без т/о | N > 150 | | | | | | |
| | Полоса М | N > 150 | | | | | | |

*Окончание таблицы 7.2*

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Коррозионная стойкость – скорость коррозии V, г/м$^2$ в сутки | Пруток | 18,6 | 25 | - | 30 | 26 | - | 62 |
| | Полоса | | | | | | | |
| Плотность, кг/м$^3$ | Пруток, полоса | 1803 | 1780 | 1790 | 1800 | - | - | - |
| Временное сопротивление $\sigma_B$, МПа | Пруток | 350 | 260 | 250 | 313 | 35 | 40 | 12 |
| $\sigma_B/\gamma$, усл. ед. | Пруток | 18,3 | 15,7 | 13,8 | 17,0 | 18 | 33 | 8 |

Разработанный сплав марки ВМД16 на основе системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ (Y, Nd, La) предназначен для деталей внутреннего набора планера, системы управления (кронштейны, качалки, рычаги), деталей в конструкции непилотируемых летательных аппаратов двойного назначения, для корпусных деталей в изделиях ракетно-космической, авиационной отрасли, в том числе, работающих длительно при температурах до 200 °С, кратковременно – до 300 °С.

Сплав может быть рекомендован взамен применяемых для подобных целей жаропрочного сплава МА12 и высокопрочного магниевого сплава МА14.

На основании результатов испытаний, проведенных в соответствии с программой паспортизации, разработан и выпущен паспорт на высокопрочный жаропрочный магниевый сплав марки ВМД16.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании анализа современных тенденций в области легирования деформируемых магниевых сплавов в качестве основы композиции нового деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава выбрана система Mg-Zn-Zr при дополнительном легировании Y, Nd, La.

2. Исследовано влияние легирования элементами (Zn, Zr, Y, Nd, La) на основные механические свойства сплавов магния в горячепрессованном состоянии. Установлено, что совместное легирование одновременно РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп в заявленных пределах позволяет усилить эффект их взаимного воздействия (синергетический эффект) на механические свойства сплава.

3. Обоснованно выбраны диапазоны легирования и защищен патентом RU 2554269 [159] химический состав деформируемого высокопрочного жаропрочного магниевого сплава, легированного РЗЭ (Y, Nd, La), сплаву присвоена марка ВМД16.

4. При изучении микроструктуры и фазового состава сплава ВМД16 установлено наличие фаз четырёх типов: эвтектической фазы $(Mg,Zn)_5Y$, интерметаллидной фазы $Mg_{12}Nd$, цирконидов цинка $Zn_2Zr_3$, $Zn_2Zr$, LPSO-фаз, обеспечивающих наличие высоких прочностных свойств сплава в широком интервале температур.

Фазовый состав сплава ВМД16 стабилен при изменении содержания легирующих элементов в установленных пределах, а также при нагревах сплава под деформацию до 450 ºС.

5. Обоснован выбор режима термической обработки (двухступенчатого гомогенизационного отжига) слитков сплава ВМД16: 425 °С, 12 ч + 480 °С, (8 - 12) ч; разработаны и освоены технология бесфлюсовой плавки и литья слитков сплава ВМД16 и технология изготовления прессованных полуфабрикатов (прутки Ø 60 мм, Ø 161 мм; полосы сечением 16×65 мм, 40×310 мм) в

промышленных условиях, обеспечивающие получение уровня основных механических свойств: $\sigma_B \geq 320$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 235$ МПа, $\delta_5 \geq 12{,}0$ %.

6. Основными преимуществами разработанного сплава ВМД16 по сравнению с применяемыми серийными деформируемыми магниевыми сплавами являются высокие значения временного сопротивления и предела текучести как при нормальной, так и при повышенных температурах (до 300 ºС).

7. Исследование влияния термической обработки (отжига) на структуру и свойства прессованных полуфабрикатов из сплава ВМД16 позволило установить, что она инициирует активное развитие процессов рекристаллизации.

Повышение температуры отжига с 300 до 400 °С сопровождается энергичными диффузионными процессами. При этом отмечается рост среднего диаметра зерна с 7,9 мкм (отжиг 300 °С – 1 час) до 12,4 мкм (отжиг 400 °С – 1 час). Высокотемпературный отжиг 400 °С – 1 час приводит к заметной коагуляции фазовых выделений и некоторому огрублению всей структуры.

8. Рекристаллизационный отжиг заметно снижает прочностные свойства сплава при растяжении при одновременном увеличении относительного удлинения: временное сопротивление снижается на 3 - 18 %, предел текучести на 2 - 18 %, относительное удлинение увеличивается в 1,2 - 1,8 раза (в зависимости от режима отжига).

9. Исследование влияния термической обработки (рекристаллизационный отжиг) на структуру и свойства прессованных полуфабрикатов из сплава ВМД16 позволило установить, что применительно к прессованным полуфабрикатам из данного сплава проведение такого вида термической обработки нецелесообразно.

10. Сплав ВМД16 обладает жаропрочными свойствами: по пределу ползучести при 150 и 200 ºС ($\sigma_{0,2/100}^{150} = 176$ МПа, $\sigma_{0,2/100}^{200} = 98$ МПа) превосходит серийный деформируемый жаропрочный магниевый сплав МА12. Изделия из сплава ВМД16 могут быть рекомендованы к длительной эксплуатации при температурах до 200 °С и кратковременной – до 300 °С.

11. Проведены всесторонние исследования механических, физических, коррозионных и технологических свойств опытно-промышленных партий

прессованных полуфабрикатов (полоса, пруток) из сплава ВМД16 и на основании результатов испытаний разработан и выпущен паспорт на высокопрочный жаропрочный магниевый сплав марки ВМД16.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойкова М.В., Гаврилов С.Д., Гавриличева Н.А. Авиация будущего // Форсайт. 2009. № 1 (9). С. 4 – 15.

2. Рухлинский В.М. Требования к экономической эффективности создаваемых самолетов гражданской авиации нового поколения // Проблемы безопасности полетов. 2008. № 4. С. 14 – 25.

3. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // Вестник Российской академии наук. 2002. Т. 72. № 1. С. 3 – 12.

4. Дриц М.Е. Магниевые сплавы и пути повышения их прочности // Магниевые сплавы. М.: Наука. 1978. С. 10 – 16.

5. Магниевые сплавы: Справочник: в 2 ч. / под ред. Альтмана М.Б., Дрица М.Е., Тимоновой М.А., Чухрова М.В. М.: Металлургия. 1978. Ч. 1: Металловедение магния и его сплавов. 232 с.

6. Рохлин Л.Л. Закономерности влияния различных редкоземельных металлов в магниевых сплавах на их прочностные свойства // Вестник концерна ВКО «Алмаз – Антей». 2020. № 3. С. 38-40.

7. Chen J., Zhan J., Kolawole S.K., Tan L., Yang K. Effects of Different Rare Earth Elements on the Degradation and Mechanical Properties of the ECAP Extruded Mg alloys // Materials. 2022. Vol. 15 (2). Pp. 627.

8. Сплав на основе магния и изделие, выполненное из него: пат. 2554269 Рос. Федерация; заявл. 03.03.2014; опубл. 27.06.2015 Бюл. № 18.

9. Гуляев А.П. Металловедение, изд. 5-е, перер. // М: Металлургия. 1977. 647 с.

10. Бондаренко Г.Г., Кабанова Т.А., Рыбалко В.В. Основы материаловедения: учебник / под ред. Г. Г. Бондаренко. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. 760 с.

11. Абрамова В.И., Сергеев Н.Н., Сергеев А.Н., Евтушенко Н.А. Материаловедение: учебник // Тула: ТулГУ. 2015. 238 с.

12. Епифанов Г.И. Физика твердого тела: Учебное пособие. 4 изд., стер. // СПб.: Лань. 2011. 288 с.

13. Рабинович М.Х. Прочность и сверхпрочность металлов // М.: Издательство АН СССР. 1963. 198 с.

14. Бочвар А.А. Металловедение, изд. 5-е, перер. доп. // М: Металлургия. 1956. 494 с.

15. Рохлин Л.Л. Магниевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы // М.: Наука. 1980. 190 с.

16. Волкова Е.Ф., Рохлин Л.Л., Овсянников Б.В. Современные деформируемые магниевые сплавы: состояние и перспективы применения в высокотехнологичных отраслях промышленности: учебное пособие / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2021. 392 с.

17. Рейнор Г.В. Металловедение магния и его сплавов // М.: Металлургия. 1964. 686 с.

18. Богодухов С.И., Козик Е.С. Материаловедение: учебник // Старый Оскол: ТНТ. 2016. 536 с.

19. Савицкий Е.М., Буханов Г.Г. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов, изд. 2-е, перер. и доп. // М: Наука. 1971. 352 с.

20. Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов // М.: Металлургия. 1984. 280 с.

21. Губкин С.И., Зворono Б.Н., Катков В.Ф. Основы теории обработки металлов давлением // М.: Машгиз. 1959. 539 с.

22. Эмли Е.Ф. Основы технологии производства и обработки магниевых сплавов / под ред. М.Е. Дрица. М.: Металлургия. 1972. 488 с.

23. Предводителев А.А., Троицкий О.А. Дислокации и точечные дефекты в гексагональных металлах // М.: Атомиздат. 1973. 199 с.

24. Петров А.А., Сперанский К.А. Магниевые сплавы: перспективные отрасли применения, преимущества и недостатки (обзор). Часть 2. Механизм деформации и анизотропия механических свойств магниевых сплавов // Труды

ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2021. № 11. Ст. 01. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 04.12.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-12-24.

25. Буйнов Н.Н., Захарова Р.Р. Распад металлических пересыщенных твердых растворов. М.: Металлургия. 1964. 143 с.

26. Физическое металловедение: Справочник: в 3 т. / под ред. Кана Р.У., Хаазена П. М.: Металлургия. 1987. Т. 3: Физико-механические свойства металлов и сплавов. 661 с.

27. Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф. и др. Материаловедение: учебник для высших технических учебных заведений, изд. 2-е, испр. и доп. / под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. М.: Машиностроение. 1986. 384 с.

28. Свидерская З.А., Рохлин Л.Л. Магниевые сплавы, содержащие неодим // М.: Наука. 1965. 137 с.

29. Усманский Я.С., Финкельштейн Б.Н., Блантер М.Е., Кишкин С.Т. др. Физические основы металловедения. Изд. 2-е, перер. и доп. М.: Металлургиздат. 1955. 591 с.

30. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. Изд. 2-е, перер. и доп. М.: Металлургия. 1969. 749 с.

31. Дриц М.Е. Магниевые сплавы для работы при повышенных температурах. М.: Наука. 1964. 231 с.

32. Розенберг Б.М. основы жаропрочности металлических материалов. М: Металлургия. 1973. 325 с.

33. Авиационные материалы: справочник в 13 т. / Под общ. ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ. 2015. Т. 5: Магниевые сплавы, спецматериалы для трения, припои. 254 с.

34. ГОСТ 18351-73. Прутки прессованные из магниевых сплавов. Технические условия [Текст.] – Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1987. – 9 с.

35. Тимонова М.А. Коррозия и защита магниевых сплавов. М.: Машиностроение. 1964. 285 с.

36. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Буров И.В., Маркова И.А., Наумкин О.П. Сплавы редкоземельных металлов. М.: Издательство академии наук СССР. 1962. 267 с.

37. Филянд М.А., Семенова Е.И. Свойства редких элементов: справочник. Изд. 2-е, перер. и доп. М.: Металлургия. 1964. 912 с.

38. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. / под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 2001. Т. 3, кн. 1. 872 с.

39. Волкова Е.Ф., Мостяев И.В., Акинина М.В. Сравнительный анализ анизотропии механических свойств и микроструктуры деформированных полуфабрикатов из высокопрочных магниевых сплавов с РЗЭ // Труды ВИАМ, электрон. науч.-технич. журн. 2018. № 5 (65). Ст. 04. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 27.12.2023). DOI:10.18577/2307-6046-2018-0-5-24-33.

40. Huang Z.H., Qi W.J, Zheng K.H., Zhang X.M. et al. Microstructures and mechanical properties of Mg-Zn-Zr-Dy wrought magnesium alloys // Bulletin of Materials Science. 2013. Vol. 36 (3). P. 437-445.

41. Nie J.F., Shin K.S. & Zeng Z.R. Microstructure, Deformation, and Propertie of Wrought Magnesium Alloys // Metallurgical and Materials Transactions 50th Anniversary Collection. 2020. Vol. 51. P. 6045-6109.

42. Rokhlin L.L., Dobatkina T.V., Tarytina I.E., Luk'yanova E.A., Ovchinnikova O.A. Effect of samarium on the strength properties of Mg-Y-Gd-Zr Alloys // Russian Metallurgy. 2021. № 3. P. 267-271.

43. Lei B., Wang C., Jiang B., Bai S. et al. Role of Y on the microstructure and mechanical properties of Mg-Gd-Zr alloy // Material Science and Engineering: A. 2022. Vol. 861. Article 144371.

44. Su N., Wu Q., Ding C., Wu Y., Peng L. Effect of Y and Gd solutes on grain refinement of the as-extruded Mg-Gd(-Y)-Zn-Mn alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2023. Vol. 968. Article 171804.

45. Yuan M., He C., Dong Z., Jiang B., Song B., Guo N., Liu T., Guo S., Pan F. Effect of Sm addition on the microstructure and mechanical properties of Mg-xSm-

0.4Zr alloys // Journal of Materials Research and Technology. 2023. Vol. 23. P. 4814-4827.

46. Волкова Е.Ф., Рохлин Л.Л., Бецофен С.Я., Акинина М.В. Исследование влияния РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп на свойства магниевых сплавов // Технология легких сплавов. 2014. № 2. С. 42-48.

47. Smiths Metal Centres Limited: official site. – London, 2020. – URL: http://www.smithmetal.com (дата обращения 27.12.2023).

48. Zhuoran Z., Stanford N., Davies Cristopher H.J., Nie J.F. Magnesium extrusion alloys: a review of developments and prospects // International Materials Reviews. 2017. Vol. 64 (2). P. 1-36.

49. Чиркова Е.Ф. Повышение механических характеристик магниевых сплавов // Авиационная промышленность. 1974. С. 100-101.

50. Тимонова М.А., Бляблин А.А., Чиркова Е.Ф., Смирнова Е.И., Кутайцева А.И., Гуревич Ф.Л. Влияние иттрия на структуру, механические и коррозионные свойства магния // Металловедение и технология легких сплавов. М.: Наука. 1976. С. 113-118.

51. Чухров М.В. Модифицирование магниевых сплавов. М.: Металлургия. 1972. 176 с.

52. Конструкционные материалы: в 2 т. / под ред. А.Т. Туманова. М.: Советская энциклопедия. 1965. Т. 3: Поковки – янтарь. 528 с.

53. Бляблин А.А., Кутайцева А.И., Смирнова Е.И., Чиркова Е.Ф., Гуревич Ф.Л., Тимонова М.А., Соложенкова Л.Е. «Структура, механические свойства и коррозионные свойства деформируемых магниевоиттриевых сплавов, легированных цинком и иттрием // Авиационная промышленность. 1976. № 4. С. 57-59.

54. Аппен А.А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. Изд. 2-е, перер. и доп. Л.: Химия. 1976. 296 с.

55. Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М., Бибиков Е.Л. Производство отливок из сплавов цветных металлов. Изд. 2-е, доп. и перер. М.: МИСИС. 1994. 504 с.

56. Дриц М.Е., Падежнова Е.М., Миклина Н.В. О микротвердости некоторых фаз в системах Mg-Y и Mg-Nd-Zn // Технология легких сплавов. 1974. № 6. С. 9-10.

57. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: Справочник. М.: Наука. 1977. 224 с.

58. Дриц М.Е., Свидерская З.А., Рохлин Л.Л. // Металлургия, металловедение, физико-химические методы исследования: Сборник статей. М. Издательство АН СССР. 1962. № 2. С. 126-130.

59. Лашко Н.Ф., Морозова Г.И., Андреева Ф.С., Тихонова В.В., Герасимова М.А. // Фазовый состав литых сплавов Mg-Zn-Zr // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 2. С. 159-163.

60. Морозова Г.И., Ибрагимова И.П., Лашко Н.Ф. Методы разделения фаз в магниевых сплавах // Заводская лаборатория. 1978. № 4 (44). С. 402-405.

61. Дриц М.Е., Гузей Л.С. // Проблемы металловедения: сборник статей. М. Наука. 1978. С. 81-89.

62. Волкова Е.Ф., Морозова Г.И. Влияние цирконидов цинка на механические и технологические характеристики магниевых сплавов // Технология легких сплавов. 2004. № 5. С. 20-24.

63. Волкова Е.Ф. Влияние деформации и термообработки на структуру и свойства магниевых сплавов системы Mg-Zn-Zr // Металловедение и термическая обработка металлов. 2006. № 11. С. 38-42.

64. 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.

65. Wu J. Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-(Y/Gd) alloys. University of Birmingham, College of Engineering and Physical Sciences. 2016. 181 p.

66. Pons J., Chernenko V.A., Santamarta R., Cesari E., Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys // Acta Materialia. 2000. Vol. 48(12): p. 3027-3038.

67. M. van Sande, R. de Ridder, J. van Landuyt, Amelinckx S. A study by means of electron microscopy and electron diffraction of vacancy ordering in ternary alloys of the system AlCuNi // Physica Status Solidi (a). 1978. Vol. 50(2): p. 587-599.

68. Hwang K.H., Yang W.S., Wu T.B., Wan C.M., Byrne J.G. Long-period stacking-fault structure of the needle-like phase in a duplex Fe-Mn-Al-C alloy // Acta Metallurgica et Materialia. 1991. 39(5).

69. Nakano T., Negishi A., Hayashi K., Umakoshi Y. Ordering process of Al5Ti3, h-Al2Ti and r-Al2Ti with f.c.c.-based long-period superstructures in rapidly solidified Al-rich TiAl alloys // Acta Materialia. 1999. Vol. 47(4): p. 1091-1104.

70. Broddin D., Tendeloo G.V., Landuyt J.V., Amelinckx S., Portier R., Guymont M. A. Loiseau, Long-period superstructures in Cu3±xPd // Philosophical Magazine A. 1986. Vol. 54(3): p. 395-419.

71. Abe E., Ono A., Itoi T., Yamasaki M., Kawamura Y. Polytypes of long-period stacking structures synchronized with chemical order in a dilute Mg-Zn-Y alloy // Philosophical Magazine Letters. 2011. Vol. 91(10): p. 690-696.

72. Mi S.-B., Jin Q.-Q. New polytypes of long-period stacking ordered structures in Mg-Co-Y alloys // Scripta Materialia. 2013. Vol. 68(8): p. 635-638.

73. Abe E., Kawamura Y., Hayashi K., Inoue A. Long-period ordered structure in a high-strength nanocrystalline Mg-1 at% Zn-2 at% Y alloy studied by atomic-resolution Z-contrast STEM // Acta Materialia. 2002. Vol. 50(15): p. 3845-3857.

74. Zhu Y.M., Morton A.J., Nie J.F. The 18R and 14H long-period stacking ordered structures in Mg-Y-Zn alloys // Acta Materialia. 2010. Vol. 58(8): p. 2936-2947.

75. Kishida K., Nagai K., Matsumoto A., Yasuhara A., Inui H. Crystal structures of highly-ordered long-period stacking-ordered phases with 18R, 14H and 10H-type stacking sequences in the Mg-Zn-Y system // Acta Materialia. 2015. Vol. 99: p. 228-239.

76. Matsuda M., Ii S., Kawamura Y., Ikuhara Y., Nishida M. Variation of long-period stacking order structures in rapidly solidified Mg97Zn1Y2 alloy // Materials Science and Engineering: A. 2005. Vol. 393(1–2): p. 269-274.

77. Egusa D., Abe E. The structure of long period stacking/order Mg-Zn-RE phases with extended non-stoichiometry ranges // Acta Materialia. 2012. Vol. 60(1): p. 166-178.

78. Kawamura Y., Yamasaki M. Formation and Mechanical Properties of Mg97Zn1RE2 Alloys with Long-Period Stacking Ordered Structure // Materials Transactions. 2007. Vol. 48(11): p. 2986-2992.

79. Tane M., Kimizuka H., Hagihara K., Suzuki S., Mayama T., Sekino T., Nagai Y. Effects of stacking sequence and short-range ordering of solute atoms on elastic properties of Mg-Zn-Y alloys with long-period stacking ordered structures // Acta Materialia. 2015. Vol. 96(0): p. 170-188.

80. Horiuchi T., Ono A., Yoshioka K., Watanabe T., Ohkubo K., Miura S., Mohri T., Tamura S. Liquid-solid equilibrium and intermediate phase formation during solidification in Mg-1.3 at%Zn-1.7 at%Y Alloy // Materials Transactions. 2008. Vol. 49(10): p. 2247-2253.

81. Iikubo S., Hamamoto S., Ohtani H. Thermodynamic analysis of the Mg-RE-Zn (RE = Y, La) ternary hcp phase using the cluster variation method // Materials Transactions. 2013. Vol. 54(5): p. 636-640.

82. Okuda H., Yamasaki M., Kawamura Y., Tabuchi M., Kimizuka H. Nanoclusters first: a hierarchical phase transformation in a novel Mg alloy // Scientific Reports. 2015. Vol. 5: p. 14186.

83. Kawamura Y.; Hayashi K.; Inoue A.; Masumoto T. Rapidly solidified powder metallurgy Mg97Zn1Y2 alloys with excellent tensile yield strength above 600 MPa // Materials Transactions. 2001. Vol. 42. P. 1172-1176.

84. Hagihara K.; Yamasaki M.; Kawamura Y.; Nakano T. Strengthening of Mg-based long-period stacking ordered (LPSO) phase with deformation kink bands // Materials Science and Engineering: A. 2019. Vol. 763: p. 138163.

85. Hagihara K., Ueyama R.; Yamasaki M., Kawamura Y., Nakano T. Surprising increase in yield stress of Mg single crystal using long-period stacking ordered nanoplates // Acta Materialia. Vol. 2021. 209: p. 116797.

86. Takagi K., Mayama T., Mine Y., Chiu Y.L., Takashima K. Extended ductility due to kink band formation and growth under tensile loading in single crystals of Mg-Zn-Y alloy with 18R-LPSO structure. // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 806. P.1384-1393.

87. Li K., Injeti V.S., Misra R.D., Meng L.G., Zhang X.G. The contribution of long-period stacking-ordered structure (LPSO) to high strength-high ductility combination and nanoscale deformation behavior of magnesium-rare earth alloy // Materials Science and Engineering: A. 2018. Vol. 713. P. 112-117.

88. Liu H., Huang H., Wang C., Sun J.P., Bai J., Xue F. Recent advances in LPSO-containing wrought magnesium alloys: Relationships between processing, microstructure, and mechanical properties // Journal of Metals. 2019. Vol. 71. P. 3314-3327.

89. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л., Падежнова Е.М., Гурьев И.И., Миклина Н.В., Добаткина Т.В., Орешкина А.А. Магниевые сплавы с иттрием. М.: Наука. 1979. 164 с.

90. Дриц М.Е., Свидерская З.А., Падежнова Е.М. О характере фазовых взаимодействий в магниевых сплавах с иттрием // Технология легких сплавов. 1972. № 2. С. 15-21.

91. Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. Иттрий. М.: Наука. 1967. 159 с.

92. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука. 1970. 270 с.

93. Гидриды металлов / под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. Пер. с англ. М.: Атомиздат. 1973. 431 с.

94. Маккей К. Водородные соединения металлов. Пер. с англ. М.: Мир. 1968. 244 с.

95. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. М.: Металлургия. 1975. 294 с.

96. Колачев Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов. М.: Металлургия. 1966. 256 с.

97. Маркова И.А., Терехова В.Ф., Савицкий Е.М. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения. М.: Наука. 1973. 355 с.

98. Волкова Е.Ф., Морозова Г.И. Роль водорода в деформируемых магниевых сплавах системы Mg-Zn-Zr-РЗМ // Металловедение и термическая обработка металлов. 2008. №3. С.13-17.

99. Лашко Н.Ф., Морозова Г.И., Нефедова А.П., Никольская Е.М. Фазовый состав неравновесных сплавов на основе магния, содержащих иттрий // Известия АН СССР. Металлы. 1975. № 6. С. 217-220.

100. Альтман М.Б., Тихова Н.М., Морозова Г.И. Конструкционные и жаропрочные материалы для новой техники: сборник статей. М. Наука. 1978. С. 256-265.

101. Лашко Н.Ф., Морозова Г.И. Некоторые вопросы легирования и фазового состава магниевых сплавов // Технология легких сплавов. 1975. № 2. С. 5-10.

102. Волкова Е.Ф., Мостяев И.В. Влияние некоторых примесей на структуру, фазовый состав и свойства магниевых сплавов, содержащих РЗЭ // Металлы. 2018. № 1. С. 64-71.

103. Briffod, F.; Ito, S.; Shiraiwa, T.; Enoki, M. Effect of long period stacking ordered phase on the fatigue properties of extruded Mg-Y-Zn alloys // International Journal of Fatigue. 2019. Vol. 128: p. 105205.

104. Zheng, D.F.; Zhu, Q.C.; Zeng, X.Q.; Li, Y.X. Unveiling the strengthening effect of LPSO phase in a Mg-Y-Zn alloy // Materials Letters. 2022. Vol. 311: p. 131524.

105. Kwak, T.Y.; Kim, W.J. Mechanical properties and Hall-Petch relationship of the extruded Mg-Zn-Y alloys with different volume fractions of icosahedral phase // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 770. P. 589-599.

106. Ruan Y., Xia S., Li C., Guo C., Du Z. Experimental study on the microstructure and mechanical properties of the Mg-Y-Zn alloys with LPSO phases tailored by CALPHAD method // Journal of Alloys and Compounds. 2023. Vol. 965: p. 171414.

107. Ma Y., Liu C., Huang Y., Jiang S., Gao Y., Wan Y., Chen Z. Effect of extrusion parameters on microstructure, mechanical properties and damping capacities of Mg-Y-Zn-Zr alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2023. Vol. 935: p. 168122.

108. Harjo S., Gong W., Aizawa K., Kawasaki T., Yamasaki M. Strengthening of αMg and long-period stacking ordered phases in a Mg-Zn-Y alloy by hot-extrusion with low extrusion ratio // Acta Materialia. 2023. Vol. 255: p. 119029.

109. Luxfer MEL Technologies: official site. - URL: http://www.luxfermeltechnologies.com (дата обращения 15.01.2024).

110. ГОСТ 804-93. Магний первичный в чушках. Технические условия. – Минск: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 5 с.

111. ГОСТ 3640-94. Цинк. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2011. – 5 с.

112. ТУ 1714-002-00545484-99. Лигатура магний-циркониевая в чушках.

113. ТУ 48-4-479-86. Лигатура магний-иттрий. Марки.

114. ТУ 48-4-529-90. Металлы редкоземельные. Лантан, церий электролитические. Слитки.

115. ТУ 48-4-271-91. Лигатура магний-неодим.

116. ОСТ 1 90380-88. Флюсы для плавки магниевых сплавов. Марки.

117. ГОСТ 10157-2016. Аргон газообразный и жидкий. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 22 с.

118. ТУ 6-02-1249-83. Элегаз повышенной чистоты.

119. ГОСТ 19212-87. Дифтордихлорметан (Хладон 12). Технические условия. Москва: ИПК Издательство стандартов, 1997. – 18 с.

120. ТУ 0271-135-31323949-2005. Гелий газообразный (сжатый).

121. ГОСТ 3240.0-76. Сплавы магниевые. Общие требования к методам анализа. – ИУС 11 – 87. – 2 с.

122. ГОСТ 3240.3-76. Сплавы магниевые. Методы определения цинка. – ИУС 11 – 87. – 4 с.

123. ГОСТ 3240.5-76. Сплавы магниевые. Методы определения циркония. – ИУС 11 – 87. – 4 с.

124. ГОСТ 3240.6-76. Сплавы магниевые. Методы определения кадмия. – ИУС 11 – 87. – 4 с.

125. ГОСТ 3240.7-76. Сплавы магниевые. Метод определения кальция. – ИУС 11 – 87. – 2 с.

126. ГОСТ 3240.8-76. Сплавы магниевые. Метод определения кремния. – ИУС 11 – 87. – 4 с.

127. ГОСТ 3240.9-76. Сплавы магниевые. Методы определения лантана. – ИУС 11 – 87. – 4 с.

128. ГОСТ 3240.12-76. Сплавы магниевые. Методы определения меди. – ИУС 11 – 87. – 4 с.

129. ГОСТ 3240.14-76. Сплавы магниевые. Метод определения неодима. – ИУС 11 – 87. – 2 с.

130. ГОСТ 3240.15-76. Сплавы магниевые. Методы определения никеля. – ИУС 11 – 87. – 5 с.

131. ГОСТ 3240.20-76. Сплавы магниевые. Методы определения железа. – ИУС 11 – 87. – 4 с.

132. ГОСТ 3240.21-76. Сплавы магниевые. Метод определения бериллия. – ИУС 11 – 87. – 3 с.

133. МИ 1.2.078-2018. Методика измерений массовой доли легирующих элементов (Al, Cd, In, Li, Mn, Zn, Zr, Bi, Nb) в магниевых сплавах методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой.

134. МИ 1.2.079-2018. Методика измерений массовой доли РЗМ (Ce, Er, Gd, La, Nd, Y, Bi, Nb) в магниевых сплавах методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой.

135. ММ 1.595-17-321-2007. Металлографическое определение микропористости в металлах.

136. ГОСТ 4461-77. Реактивы. Кислота азотная. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2006. – 6 с.

137. ГОСТ Р 58144-2018. Вода дистиллированная. Технические условия. – Москва: Российский институт стандартизации, 2022. – 10 с.

138. ГОСТ 19710-2019. Этиленгликоль. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 15 с.

139. РТМ 1.2А-096-2000. Методы исследования состояния материала деталей ГТД после эксплуатации.

140. ГОСТ Р ИСО 22309-2015. Микроанализ электронно-зондовый. Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектрометрии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 19 с.

141. ММ 1.2.122-2009. Измерение линейных размеров и определение ориентационных соотношений фаз в металлических материалах и сплавах на основе алюминия.

142. ММ 1.595-17-225-2004. Измерение остаточных напряжений на анализаторе напряжений PSF – 3M фирмы RIGAKU.

143. ГОСТ 8817-82. Металлы. Метод испытания на осадку. – Москва: Издательство стандартов, 1987. – 3 с.

144. 1497-2023. Металлы. Методы испытаний на растяжение. – Москва: Российский институ стандартизации, 2024. – 49 с.

145. ГОСТ 9651-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение при повышенных температурах. – ИУС 8 – 90. – 6 с.

146. ГОСТ 11150-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение при пониженных температурах. – ИУС 8 – 90. – 8 с.

147. ГОСТ 25.503-97. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Метод испытания на сжатие. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997. – 25 с.

148. ГОСТ 10145-81. Металлы. Метод испытания на длительную прочность. – Москва: Издательство стандартов, 1981. – 9 с.

149. ГОСТ 3248-81. Металлы. Метод испытания на ползучесть. – Москва: Издательство стандартов, 1988. – 9 с.

150. ГОСТ 25.502-79. Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Методы механических испытаний металлов. Метод испытаний на усталость. – ИУС 2 – 92. – 25 с.

151. ГОСТ 9454-78. Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 9 с.

152. ГОСТ 9.913-90. Единая система защиты от коррозии и старения. Алюминий, магний и их сплавы. Методы ускоренных коррозионных испытаний. – 9 с.

153. СТО 1-595-36-374-2016. Методика определения плотности металлических материалов.

154. МИ 1.2.031-2011. Методика измерений тепло- и температуропроводности материалов на основе тугоплавких соединений в диапазоне температур от 20 °С до 1400 °С.

155. МИ 1.2.030-2011. Методика измерений теплоёмкости материалов на основе тугоплавких соединений в диапазоне температур от 20 °С до 1400 °С.

156. МИ 1.2.028-2011. Методика измерения температурного коэффициента линейного расширения высокожаропрочных сплавов в диапазоне температур 20 - 1400 °С.

157. СТП 1-595-4-237-89. Метод и средства измерения удельного электрического сопротивления электропроводящих твердых материалов в диапазоне температур (20 - 1400) °С.

158. МИ 1.2.030-2011. Методика измерений теплоемкости материалов на основе тугоплавких соединений в диапазоне температур от 20 °С до 1400 °С.

159. Сплав на основе магния и изделие, выполненное из него: пат. 2554269 Рос. Федерация. №2014107964/02; заявл. 03.03.14; опубл. 27.06.15 Бюл. №18.

160. Флюс для плавки магниевых сплавов: пат. 2283881 Рос. Федерация. № 2005104296/02; заявл. 2005.02.18 опубл. 2006.09.20 Бюл. №26.

161. Гусовский В.Л., Лифшиц А.Е. Ладыгичев М.Г. Флюсы. Справочник. М., Теплотехник, 2008. 258 с.

162. 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 (765). С. 3-8.

163. Волкова Е.Ф. Некоторые закономерности формирования фазового состава магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr–Y // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013. № 9. С. 22-28.

164. Волкова Е.Ф., Мостяев И.В., Акинина М.В., Алиханян А.А. Особенности влияния бесфлюсовой плавки на структуру и свойства магниевого сплава ВМД16 в литом состоянии // Металловедение и термическая обработка металлов. 2021. № 8 (794). С. 18-25.

165. ТР 1.2.2828-2020 «Бесфлюсовая плавка и литье слитков из жаропрочного магниевого сплава марки ВМД16».

166. Добаткина Т.В. О растворимости иттрия и цинка в твердом магнии // Известия АН СССР. Сер.: Металлы. 1979. № 2. С. 211-214.

167. Волкова Е.Ф. Повышение свойств деформированных полуфабрикатов из магниевого сплава методом нетрадиционной технологии // Технология легких сплавов. 1993. № 10. С. 5-10.

168. Бляблин А.А., Волкова Е.Ф., Самойлов А.И., Кривко А.И. и др. Исследование процессов рекристаллизации в сплавах системы Mg-Y // Вопросы авиационной науки и техники. Авиационные материалы. Металловедение литье легких сплавов. М., ВИАМ, 1986. С. 6-11.

169. Нохрин А.В., Лопатин Ю.Г., Пискунов А.В., Чувильдеев В.Н., Смирнова Е.С. Изучение процессов рекристаллизации при отжиге сильнодеформированных мелкозернистых металлов. Практикум. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2016. 31 с.

170. Смирнов М.А., Окишев К.Ю., Ибрагимов Х.М., Корягин Ю.Д. Материаловедение: Учебное пособие. Челябинск: Изд. ЮУрГУ. 2005. Ч. I. 139 с.

171. Фельгина С.Б. Исследование влияния легирования на рекристаллизацию магния и его сплавов: дис. канд. техн. наук: 05.00.00 / Фельгина Светлана Борисовна. – М., 1966. 152 с.

172. ТИ 303.85.0647-13 «Полоса, пруток прессованные из магниевого сплава ВМД16. Изготовление (опытная партия)».

173. ТУ 1-804-531-2013 «Прессованные полуфабрикаты (полоса, пруток) из магниевого сплава марки ВМД16».

174. Волкова Е.Ф., Мостяев И.В., Акинина М.В. О природе жаропрочности деформированного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ // Металловедение и термическая обработка металлов. 2021. № 4 (790). С. 21-27.

**Благодарность**

Автор выражает благодарность главному научному сотруднику НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ д.т.н. Волковой Е.Ф. за научное руководство, помощь и поддержку при выполнении работ по теме диссертации.

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

Начальнику НИО к.т.н. Дуюновой В.А. и начальнику лаборатории к.т.н. Леонову А.А. за консультативную помощь в подготовке диссертационной работы;

Ведущему инженеру Мостяеву И.В. и инженеру 2 категории Алиханяну А.А. – в части подготовки материалов и проведении исследований нового деформируемого магниевого сплава;

Начальнику сектора Филоновой Е.В. – в части исследований микроструктуры нового деформируемого магниевого сплава.