

ВИАМ/2015-Тр-07-02



УДК 669.85:669.721.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-2-2

**РЗЭ – ФАКТОР КАЧЕСТВЕННОГО ПОВЫШЕНИЯ
СВОЙСТВ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ (обзор)**

И.В. Мостяев

Июль 2015

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

УДК 669.85:669.721.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-2-2

*И.В. Мостяев*¹

РЗЭ – ФАКТОР КАЧЕСТВЕННОГО ПОВЫШЕНИЯ СВОЙСТВ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ (обзор)

Показаны характерные особенности сплавов на основе магния, а также влияние легирования редкоземельными элементами (РЗЭ), в том числе Y, Nd, Sm, Tb и Sc, на структуру, механические и эксплуатационные свойства. Рассмотрено влияние как отдельных РЗЭ на сплавы на основе магния, так и нескольких РЗЭ в сплаве. Изучено влияние легирующих элементов в сплаве системы Mg–Sm(Y)–Tb–Zr. Описано влияние РЗЭ на коррозионную стойкость некоторых сплавов, легированных РЗЭ.

Ключевые слова: *магниевые сплавы, фазовый состав, механические свойства, антикоррозионные покрытия, редкоземельные элементы (РЗЭ).*

I.V. Mostyaev

REE – QUALITY FACTOR INCREASE PROPERTIES OF MAGNESIUM ALLOY (review)

The article shows the characteristics of alloys based on magnesium, the effect of doping with rare earth elements (including Y, Nd, Sm, Tb and Sc) magnesium-based alloys the structure and mechanical, as well as performance characteristics. The effect of individual rare earth elements to magnesium-based alloys, and rare earth elements in the alloy more. The influence of alloying elements in the system Mg–Sm (Y)–Tb–Zr. It describes the effect of REE on the corrosion resistance of certain alloys doped with rare earth elements.

Keywords: *magnesium-based alloys, phase composition, mechanical properties, surface treatments for the improvement of the corrosion resistance, rare-earth elements (RE).*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Значительное увеличение спроса на такие легкие и прочные материалы, как магний и его сплавы, обусловлено рядом причин: разработкой новых информационных технологий, сопровождающихся миниатюризацией приборов и устройств, потребностью в облегченных автомобильных, авиакосмических деталях и т. п. [1].

Важной сферой использования магниевых сплавов являются те области современной техники, где решающую роль играет показатель весовой эффективности материалов, т. е. снижение массы конструкций при сохранении прочностных характеристик. Традиционно этими областями являлись авиация и космическая техника. Детали из магниевых сплавов имеют ряд характерных особенностей:

- в 1,4 раза легче алюминиевых и в 4,5–5 раз – чугуновых и стальных;
- высокая удельная теплоемкость;
- температура поверхности детали при одинаковом количестве поглощенного тепла ниже температуры детали из малоуглеродистой стали в 2 раза, из алюминиевого сплава – на 15–20%;
- очень хорошо поглощают вибрацию. Удельная вибрационная прочность больше вибрационной прочности алюминиевых сплавов в ~100 раз, легированной стали – в 20 раз;
- обладают повышенной демпфирующей способностью (хорошо поглощают ударные нагрузки) и в меньшей степени склонны к возникновению резонансных колебаний.

Несмотря на увеличение спроса на магниевые конструкции, некоторое ограничение в их применении обусловлено опасениями конструкторов в отношении их коррозионной стойкости, особенно для высоконагруженных и длительно эксплуатируемых деталей, а также низкого предела текучести при сжатии. В связи с этим повышение механических свойств, в частности предела текучести при сжатии и пластичности магниевых сплавов, а также коррозионной стойкости, является актуальной задачей.

Опыт работы с алюминиевыми, никелевыми и титановыми сплавами показал, что добиться получения нового комплекса физико-механических свойств полуфабрикатов позволяет введение редкоземельных элементов (РЗЭ) в качестве легирующих компонентов в сплав при литье заготовки [2].

Содержание различных элементов и их количество (концентрация) могут изменять структуру и свойства магниевых сплавов: одни из них упрочняют сплав, другие – повышают пластичность, третьи – увеличивают жаропрочность. Проводится большое количество исследований по изучению влияния различных элементов на физико-механические и эксплуатационные свойства магниевых сплавов, однако число работ,

посвященных изучению природы упрочнения таких сплавов, взаимосвязи их со структурным состоянием металла, очень ограничено.

Управление механическими свойствами магниевых сплавов, а также сплавов других металлов осуществляют путем изменения комбинации известных механизмов упрочнения (твердый раствор, дисперсионное упрочнение, деформационное упрочнение, упрочнение границ зерен и т. д.) и пластической деформации, а также состояния сплава (термическая обработка – например, закалка с последующим отпуском).

Легирующие элементы и структура сплава также оказывают влияние на его свойства, в том числе на коррозионную стойкость. Скорость к коррозии магния и магниевых сплавов сильно зависит от степени чистоты магния. Кроме того, некоторые примеси могут изменять возможные пределы растворимости других примесей [2, 3].

Введение редкоземельных элементов в магниевые сплавы позволяет добиться повышения механических характеристик и коррозионной стойкости [4], поэтому изучение влияния РЗЭ на структурообразование и комплекс свойств магниевых сплавов является актуальным и перспективным направлением развития современного материаловедения.

Использование РЗЭ в качестве легирующих элементов связано с их высокой стоимостью. Для того чтобы обеспечить разумный баланс между высокими характеристиками и стоимостью материалов, необходимо выбирать определенные РЗЭ для добавления их в магниевый сплав. С учетом этого требования при разработке промышленных магниевых сплавов для легирования применяют только некоторые РЗЭ [5, 6].

Редкоземельные элементы можно разделить на две подгруппы: цериевую, к которой отнесены Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, и иттриевую, включающую Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Такое разделение обусловлено периодичностью изменения свойств внутри семейства лантаноидов [7, 8].

Редкоземельные элементы используют для легирования серийных деформируемых магниевых сплавов MA12 (Mg–Zr–Nd), MA19 (Mg–Zn–Zr–Nd), MA20 (Mg–Zn–Zr–Ce). Установлено, что микролегирование магниевых сплавов РЗЭ в количестве от 0,05 до 0,1% (по массе) увеличивает содержание интерметаллидов в сплаве в ~1,5 раза, смещая их в сторону меньших размерных групп при одновременном образовании сферических интерметаллидов, расположенных в центре зерна и служащих дополнительными центрами кристаллизации. Показано, что при содержании интерметаллидов в металле 0,35–0,45% (объемн.) пластичность магниевых сплавов достигает максимального значения, дальнейшее увеличение количества интерметаллидов в сплаве приводит к сни-

жению пластичности вследствие их избыточного выделения и дальнейшему упрочнению металла. Увеличение содержания иттрия, неодима и скандия в сплаве МЛ15 приводит к росту количества образующихся интерметаллидов в структуре металла, повышающих его прочность и жаропрочность.

Известна взаимосвязь между физическими свойствами элементов иттриевой и цериевой подгрупп РЗЭ и механическими характеристиками сплавов ИМВ7, МА22 и МА20 системы Mg–РЗЭ (рис. 1 и 2). Доказано, что элементы иттриевой подгруппы в большей степени способствуют повышению прочностных свойств магниевых сплавов, чем элементы цериевой подгруппы РЗЭ. Однако легирование магния элементами из цериевой подгруппы улучшает основные механические свойства среднепрочных недорогих деформируемых магниевых сплавов [9].

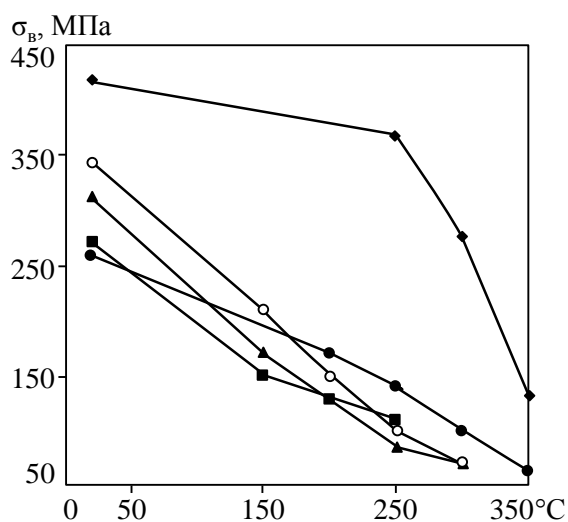


Рис. 1. Изменения предела прочности деформируемых магниевых сплавов при повышенных температурах:

◆ – ИМВ7 (система Mg–Cd–Y–Mn);
 ○ – МА14 (система Mg–Zn–Zr); ▲ – МА5 (система Mg–Al–Zn–Mn); ■ – МА8 (система Mg–Mn–Ce); ● – МА12 (система Mg–Nd–Zr)

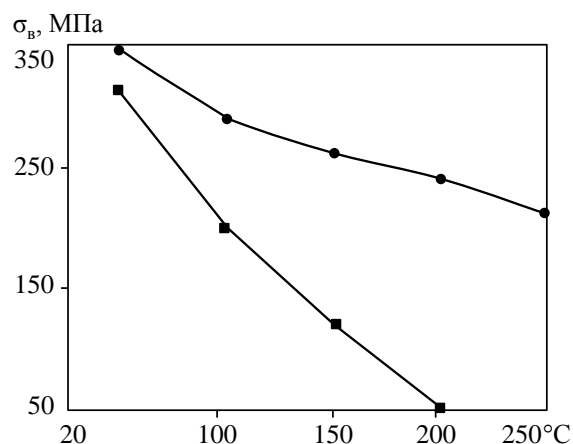


Рис. 2. Прочность магниевых сплавов, легированных РЗЭ и без них при 20–250°C:

● – МА22 (система Mg–Zn–Zr–РЗЭ);
 ■ – МА14 (система Mg–Zn–Zr)

Влияние РЗЭ на свойства магниевых сплавов зависит от их температуры плавления и растворимости в магнии. Растворимость РЗЭ в твердом магнии меняется практически от 0 (у La) до 7% (по массе) (у Lu). Металлы из группы с атомными числами от 64 (Gd) до 71 (Lu) имеют более высокую температуру плавления и более высокие пределы растворимости в магнии, чем металлы цериевой группы. Введение до 3% (по массе) тугоплавких РЗЭ в магниевый сплав повышает сопротивление ползучести и коррозионную стойкость сплава и уменьшает микропористость многокомпонентного сплава при его плавлении.

Добавление иттрия в качестве легирующего элемента оказывает заметное модифицирующее воздействие на магниевые сплавы, способствуя измельчению структуры [10, 11]. Известно также, что слишком низкое содержание иттрия приводит к понижению прочности, а слишком высокое – к снижению пластичности.

Магниевые сплавы системы Mg–Sm–Tb значительно упрочняются в случае старения при температурах 200, 225 и 250°C, при этом эффект упрочнения возрастает с увеличением содержания тербия и отношения содержаний тербия и самария (в % по массе). Установлено, что упрочнение в процессе распада пересыщенного твердого раствора на основе магния в сплавах системы Mg–Sm–Tb с отношением содержаний Sm:Tb \approx 2,5 при вышеуказанных температурах старения обеспечивается благодаря образованию пластинчатых выделений метастабильной орторомбической β' -фазы и пластинчатых выделений равновесной фазы Mg₂₄Tb₅. Самарий предположительно входит в состав продуктов распада магниевого твердого раствора, характерных для распада в двойных сплавах системы Mg–Tb. Размер упрочняющих частиц с повышением температуры старения от 200 до 250°C увеличивается – от 30 нм до 1,5 мкм соответственно [12, 13].

Введение неодима обеспечивает высокую жаропрочность, которая обусловлена достаточной стабильностью твердого раствора и небольшой скоростью коагуляции упрочняющей фазы Mg₉Nd при температурах эксплуатации. Растворимость фазы Mg₉Nd в магнии в интервале 150–300°C невелика и почти не зависит от температуры, что существенно ограничивает коагуляцию выделений этой фазы. Известно, что наиболее предпочтительное содержание Nd в магниевых сплавах составляет 0,5–3,5% (по массе). Если содержание Nd становится ниже 0,5% (по массе) и, в частности, ниже 0,05% (по массе), то значительно снижается прочность сплава. Однако если содержание Nd превышает 4,0% (по массе), то пластичность сплава снижается вследствие его ограниченной растворимости в магнии из-за образования интерметаллидной фазы [14].

Магниевые сплавы, содержащие Y и Nd, разработаны для изготовления изделий, эксплуатирующихся при высоких температурах. Сплавы, легированные Y и Nd, при повышенных температурах сохраняют стабильность свойств, а также имеют более высокие прочность при растяжении и сопротивление ползучести. Являясь положительными качествами для эксплуатации при повышенных температурах, эти характеристики могут быть нежелательными при выполнении операций формования (ковки, штамповки). В связи с этим при обработке магниевых сплавов, легированных Y и Nd, необходимо применение высоких температур и низких степеней обжатия для минимизации

риска растрескивания. Это приводит к повышению производственных затрат и увеличению брака [15, 16].

Сплавы систем Mg–Y–Gd–Zr и Mg–Sm–Tb–Zr можно рассматривать как перспективные литейные сплавы для использования в качестве легких конструкционных материалов, обладающих высокой удельной прочностью. В сплавах системы Mg–Sm–Tb–Zr уровень прочностных свойств окажется высоким, поскольку каждый из РЗЭ в своей подгруппе (самарий в цериевой и тербий в иттриевой) в двойных сплавах с магнием является наиболее эффективным упрочнителем [12]. Обнаружено, что присутствие РЗЭ, таких как Gd, Dy и Er, в сплавах системы Mg–Y–Nd–Zr повышает обрабатываемость и пластичность, в то время как присутствие других редкоземельных элементов, в особенности Y и Sm, приводит к снижению пластичности. Сплавы системы Mg–Y–Nd–Zr являются наиболее известными среди сплавов магния с редкоземельными элементами. Эти сплавы обладают весьма хорошими формовочными свойствами и повышенной коррозионной стойкостью [17].

Добавление РЗЭ к магнию влияет на протекание коррозии бинарных сплавов: высокие концентрации элементов, таких как La, Ce и Pr, ухудшают коррозионные характеристики магниевых сплавов.

Наилучшей жаропрочностью обладают сплавы, легированные торием. Добавка в сплавы лития делает их сверхлегкими. Однако использование в технике этих сплавов пока ограничено ввиду высокой стоимости лития. В сплавах на основе системы Mg–Th ограничивается содержание примесей редкоземельных металлов, так как они ухудшают сопротивление ползучести и в настоящее время почти не применяются.

Изученные данные позволяют с уверенностью сказать, что применение редкоземельных элементов в качестве легирующих компонентов в магниевых сплавах позволит получить высокие механические свойства и добиться улучшения их коррозионной стойкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.

3. Корнышева И.С., Волкова Е.Ф., Гончаренко Е.С., Мухина И.Ю. Перспективы применения магниевых и литейных алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 212–222.
4. Чирков Е.Ф., Кононова Л.А., Шмелёва В.С. Влияние эквивалентного содержания Cu и Mg на процессы старения жаропрочного свариваемого конструкционного сплава 1151 (Al–Cu–Mg) //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 03 (viam-works.ru).
5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.К. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 01 (viam-works.ru).
6. Молотова К.Е. Изучение влияния микролегирования иттрием и неодимом на структуру и механические свойства магниевого сплава ZM21 /В сб. докладов IV Всероссийской науч.-технич. конф. «Студенческая весна–2011: Машиностроительные технологии». М.: МГТУ (электронный ресурс).
7. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
8. Рохлин Л.Л. Структура и свойства сплавов системы Mg–РЗМ //МиТОМ. 2006. №11. С. 18–22.
9. 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.
10. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Ткаченко Е.А., Вахромов Р.О. Алюминиевые деформируемые сплавы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 167–182.
11. Чирков Е.Ф. Темп разупрочнения при нагревах – критерий оценки жаропрочности конструкционных сплавов систем Al–Cu–Mg и Al–Cu //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 02 (viam-works.ru).
12. Рохлин Л.Л. Магниевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы. М.: Наука. 1980. 192 с.
13. Чирков Е.Ф. О природе воздействия Cu и Mg на эволюцию структуры и жаропрочности алюминиевых сплавов системы Al–Cu–Mg //Технология легких сплавов. 2002. №4. С. 64–68.

14. Авиационные материалы: Справочник. Авиационные материалы. Т. 4. Алюминиевые и бериллиевые сплавы. Ч. 1. Кн. 1. /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2008. С. 139–154.
15. Михайличенко А.И., Михайлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы //Металлургия. 1987. №1. С. 154.
16. Рейнор Г.В. Металловедение магния и его сплавов: Пер. с англ. М.: Metallurgia. 1964. 250 с.
17. Kaigorodova L.I., Sel'nikhina E.I., Tkachenko E.A., Senatorova O.G. Effect of small additions of Sc and Zr on the structure and mechanical properties of an Al–Zn–Mg–Cu alloy //The Physics of Metals and Metallography. 1996. Т. 81. №5. P. 513–519.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Innovacionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNC RF po realizacii «Strategicheskikh napravlenij razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative development of VIAM Federal State Unitary Enterprise of GNTs Russian Federation on implementation «The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030»] //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. S. 3–33.
2. Kablov E.N. Aviakosmicheskoe materialovedenie [Aerospace materials science] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravochnik. 2008. №3. S. 2–14.
3. Kornysheva I.S., Volkova E.F., Goncharenko E.S., Muhina I.Ju. Perspektivy primeneniya magnievyh i litejnyh aljuminievyh spлавov [Perspectives of application of magnesium and cast aluminum alloys] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. S. 212–222.
4. Chirkov E.F., Kononova L.A., Shmeljova V.S. Vlijanie jekvatomnogo sodержaniya Cu i Mg na processy starenija zharoprochnogo svarivaemogo konstrukcionnogo сплава 1151 (Al–Cu–Mg) [Influence of the ekvatomny maintenance of Cu and Mg on processes of aging of heat resisting welded structural alloy 1151 (Al–Cu–Mg)] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 03 (viam-works.ru).
5. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Vershkov A.K. Redkie metally i redkozemel'nye jelementy – materialy sovremennyh i budushhih vysokih tehnologij [Rare metals and rare earth elements – materials of modern and future high technologies] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 01 (viam-works.ru).
6. Molotova K.E. Izuchenie vlijaniya mikrolegirovaniya ittriem i neodimom na strukturu i mehanicheskie svojstva magnievogo сплава ZM21 [Studying of influence of microalloying by

- yttrium and neodymium on structure and mechanical properties of ZM21 magnesium alloy] /V sb. dokladov IV Vserossijskoj nauch.-tehnič. konf. «Studenčeskaja vesna–2011: Mashinostroitel'nye tehnologii». M.: MGTU (jelektronnyj resurs).
7. Kablov E.N. Himija v aviacionnom materialovedenii [Chemistry in aviation materials science] //Rossijskij himičeskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 3–4.
 8. Rohlin L.L. Struktura i svojstva splavov sistemy Mg–RZM [Structure and properties of alloys of Mg-RZM system] //MiTOM. 2006. №11. S. 18–22.
 9. Volkova E.F., Rohlin L.L., Becofen S.Ja., Akinina M.V. Issledovanie vlijanija RZJe ittrievoj i cerievoj podgrupp na svojstva magnievych splavov [Research of influence of RZE of yttric and ceric subgroups on properties of magnesium alloys] //Tehnologija legkih splavov. 2014. №2. S. 42–48.
 10. Antipov V.V., Senatorova O.G., Tkachenko E.A., Vahromov R.O. Aljuminievye deformiruemye splavy [Aluminum deformable alloys] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №5. S. 167–182.
 11. Chirkov E.F. Temp razuprochnenija pri nagrevah – kriterij ocenki zharoprochnosti konstrukcionnyh splavov sistem Al–Cu–Mg i Al–Cu [Rate of loss of strength when heatings – criterion of assessment of thermal stability of structural alloys of Al–Cu–Mg and Al–Cu systems] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 02 (viam-works.ru).
 12. Rohlin L.L. Magnievye splavy, sodержashhie redkozemel'nye metally [The magnesium alloys containing rare earth metals]. M.: Nauka. 1980. 192 s.
 13. Chirkov E.F. O prirode vozdejstvija Cu i Mg na jevoljuciju struktury i zharoprochnosti aljuminievych splavov sistemy Al–Cu–Mg [About the nature of influence of Cu and Mg on evolution of structure and thermal stability of aluminum alloys of Al–Cu–Mg system] //Tehnologija legkih splavov. 2002. №4. S. 64–68.
 14. Aviacionnye materialy: Spravochnik. Aviacionnye materialy. T. 4. Aljuminievye i berilievye splavy. Ch. 1. Kn. 1. [Aviation materials: Directory. Aviation materials. T. 4. Aluminum and beryllium alloys. P.1. Book 1.] /Pod obshh. red. E.N. Kablova. M.: VIAM. 2008. S. 139–154.
 15. Mihajlichenko A.I., Mihajlin E.B., Patrikeev Ju.B. Redkozemel'nye metally [Rare earth metals] //Metallurgija. 1987. №1. S. 154.
 16. Rejnor G.V. Metallovedenie magnija i ego splavov [Metallurgical science of magnesium and its alloys]: Per. s angl. M.: Metallurgija. 1964. 250 s.

17. Kaigorodova L.I., Sel'nikhina E.I., Tkachenko E.A., Senatorova O.G. Effect of small additions of Sc and Zr on the structure and mechanical properties of an Al–Zn–Mg–Cu alloy //The Physics of Metals and Metallography. 1996. T. 81. №5. P. 513–519.