<https://doi.org/10.38013/2542-0542-2020-1-55-63>

УДК 669.721'71'5"857;621.762.224

Закономерности формирования и особенности влияния тонкой структуры на свойства магниевых сплавов нового поколения

Е. Ф. Волкова, В. А. Дуюнова, И. В. Мостяев, М. В. Акинина

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИИАМ»), Москва, Российская Федерация

Рассмотрен подход к созданию высокопрочных деформируемых магниевых сплавов для создания мелкозернистой структуры и благоприятного фазового состава. Рассмотрена возможность заметного улучшения характеристик магниевых сплавов путем введения в определенных соотношениях некоторых РЗЭ для формирования длиннопериодных фаз (LPSO phases). Изучены закономерности формирования и особенности влияния тонкой структуры на свойства магниевых сплавов нового поколения марки ВМД16.

Ключевые слова: магниевые высокопрочные деформируемые сплавы, редкоземельные элементы, особенности тонкой структуры, самоорганизующиеся термостабильные наноразмерные фазы, диффузионные процессы, анизотропия, коррозия

Для цитирования: Волкова Е. Ф., Дуюнова В. А., Мостяев И. В., Акинина М. В. Закономерности формирования и особенности влияния тонкой структуры на свойства магниевых сплавов нового поколения // Вестник Концерна ВКО «Алмаз – Антей». 2020. № 1. С. 55–63. <https://doi.org/10.38013/2542-0542-2020-1-55-63>

For citation: Volkova E. F., Duyunova V. A., Mostyaev I. V., Akinina M. V. Regularities of the formation and features of the influence of a fine structure on the properties of a new-generation magnesium alloy // Vestnik Koncerna VKO "Almaz – Antey". 2020. No. 1. P. 55–63. <https://doi.org/10.38013/2542-0542-2020-1-55-63>

Поступила 13.02.2020

Одобрена 23.02.2020

Опубликована 21.05.2020

Основным достоинством магниевых сплавов является малый удельный вес. Плотность серийных магниевых сплавов в среднем составляет всего 65–70 % от плотности промышленных алюминиевых сплавов. Магниевые сплавы обладают и другими преимуществами: высокой удельной жесткостью, хорошими демпфирующими, усталостными характеристиками, в ряде случаев – технологичностью. Весовое преимущество сохраняется и для сплавов на основе магния, являющихся самими легкими конструкционными материалами.

К недостаткам, ограничивающим возможности более широкого применения магниевых сплавов в качестве конструкционных материалов, относятся:

- невысокий уровень прочностных свойств при комнатной и при повышенной (до 200–300 °С) температурах;

- недостаточная коррозионная стойкость;

- наличие анизотропии механических свойств в деформированных полуфабрикатах (для большинства высокопрочных деформируемых сплавов).

Известно, что с металловедческой точки зрения структура и фазовый состав сплава являются основным аргументом, в прямой зависимости от которого находятся механические, технологические, коррозионные свойства, свариваемость, а также некоторые физические характеристики металлического материала. Создание мелкозернистой структуры и благоприятного фазового состава – наиболее существенные условия, служащие предпосылками для достижения высоких эксплуатационных характеристик конструкционных материалов. Фазовый состав и структура сплава, в свою очередь, формируются в зависимости от химического состава и технологических факторов приготовления сплава. Последние годы

все больший интерес вызывает возможность заметно улучшить характеристики магниевых сплавов и в значительной мере преодолеть их недостатки путем введения в определенных соотношениях некоторых РЗЭ (редкоземельные элементы) в сочетании с известными легирующими компонентами [1–7]. При соблюдении требуемых условий в структуре магниевого сплава формируются так называемые длиннопериодные фазы (long period stacking ordered phases – LPSO phases) [8–11].

В нашем институте разработаны и применяются в промышленности магниевые сплавы, содержащие РЗЭ. Наиболее перспективным из них является новый сплав марки ВМД16 системы Mg-Zn-Zr-(РЗЭ), защищенный патентом РФ.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 8.4: Высокопрочные коррозионностойкие свариваемые магниевые и литейные алюминиевые сплавы для изделий авиакосмической техники нового поколения («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Целью настоящей работы явилось исследование закономерностей формирования и особенностей влияния тонкой структуры (в частности, LPSO-фаз) на свойства магниевого сплава нового поколения марки ВМД16.

Слитки массой до 150 кг, Ø 350 мм, изготовлены в опытно-промышленных условиях. После гомогенизации слитки отпрессованы в прутки Ø 160 мм; из прутка изготовлены мерные заготовки. Заготовки прокованы на гидравлическом прессе, и получены поковки размерами 40×190×310 мм и массой ~9 кг. Механические свойства определены по ГОСТ 1497 на приборе Instron; коррозионные свойства получены в соответствии с ГОСТ 9.913-90. Изучение структуры и фазового состава проведено на образцах¹, вырезанных из сплава в литом, гомогенизированном, деформированном и термообработанном состояниях. Исследования проведены с применением оптического инвертированного микроскопа DM IRM

фирмы Leica; растрового электронного микроскопа JSM6490-LV с приставкой INCA450 для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Фотографии при изучении образцов на растровом микроскопе получены при использовании режима COMPO, обеспечивающем формирование изображений обратно отраженными электронами. Применен также просвечивающий электронный микроскоп Tescan G2 F20 S-TWIN TMP фирмы FEI. Для локального химического анализа структурных составляющих использовалась энергодисперсионная приставка X-max 80^T фирмы Oxford.

При исследовании на оптическом микроскопе микроструктура сплавов, как легированных РЗЭ, так и без РЗЭ не имеет ярко выраженных отличий (рис. 1).

Особенности тонкой структуры и наличие LPSO-фаз были выявлены в сплаве ВМД16 при углубленном исследовании на электронном просвечивающем микроскопе при больших увеличениях от ×30 000 до ×300 000.

В деформированном состоянии (поковка) структура сплава ВМД16 характеризуется мелким зерном (≤ 10 мкм). Особенностью фазового состава сплава является присутствие крупных фрагментов эвтектической составляющей (15–25 мкм), располагающихся обычно на стыке нескольких зерен (рис. 2а).

Границы зерен декорированы цепочкой наночастиц интерметаллических фаз (рис. 1б). Другой особенностью сплава, не свойственной обычным магниевым сплавам, является наличие субзеренной ячеистой структуры в деформированном состоянии. Средний размер ячеек составляет 200–500 нм (рис. 2б).

Обнаружить наличие субзеренной наноразмерной структуры в сплаве стало возможным только при исследовании на электронном растровом микроскопе при увеличении $\geq 15 000$.

При более полном исследовании на растровом микроскопе фрагментов эвтектической составляющей отчетливо видны две основные области в каждом фрагменте эвтектической составляющей.

Более темная область представляет собой твердый раствор на основе магния с повышенной

¹ В проведении исследований сплава ВМД16 принимали участие Филонова Е. В., Заводов А. В.

Рис. 1. Характерная микроструктура магниевых сплавов Mg-Zn-Zr-(P3Э): а, в, д – литое сост., б, г, е – деформированные п/ф

Растровая микроскопия

Рис. 2. Микроструктура образца из поковки сплава ВМД16: а – без термической обработки; б – формирование ячейистой структуры

концентрацией Zn и Y (рис. 3в, г). Слои светлой области – это твердый раствор на основе магния с высоким содержанием La, Nd.

Это подтверждается результатами качественного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) каждой из двух областей фрагмента эвтектической составляющей (рис. 3а–г).

Путем профилирования через наноразмерные частицы интерметаллических фаз в сплаве ВМД16 и проведения МРСА идентифицированы характерные для сплавов системы Mg-Zn-Zr циркониды цинка (Zr_3Zn_2 и фаза Лавеса $ZrZn_2$) (просвечивающая электронная микроскопия, рис. 4).

Наноразмерные частицы (50–70 мкм) цирконидов цинка располагаются, как показано выше (рис. 2а, б), по границам зерен.

Циркониды цинка могут встречаться и в объеме зерен. Кроме того, методом микрорентгеноспектрального фазового анализа (РФА) установлено наличие фазы $Mg_{12}Nd$, образующей яркие наноразмерные интерметаллические частицы четкой геометрической формы, вкрапленные во фрагменты эвтектической составляющей.

Систематические исследования на просвечивающем микроскопе тонкой структуры сплава во всех технологических состояниях

Рис. 3. Результаты качественного МРСА фрагмента эвтектической составляющей в сплаве ВМД16 (слиток): а, б – светлая область; в, г – темная область. Маркер 20 мкм

Рис. 4. МРСА образца из поковки – профилирование через частицы цирконидов цинка (просвечивающая электронная микроскопия), ×30 000. Маркер 50 нм

позволили установить наличие самоорганизующихся LPSO-фаз.

Эти фазы выделяются в форме параллельных друг другу наноразмерных пластин (толщиной от 1,5 до 25–30 нм),

пронизывающих объем каждого зерна (рис. 5а–д). Наноразмерные пластины LPSO-фаз параллельны плоскости базиса (0001) в кристаллической ГПУ-решетке α-твердого раствора.

Рис. 5. Пластины LPSO-фазы в образцах сплава ВМД16: а – литое (твердый раствор); б – гомогенизированное (твердый раствор); в – часть эвтектической составляющей; г – деформированное (твердый раствор); д – деформированное + т/о. Маркер – 50 нм для а, б, д. Маркер – 20 нм для г. Маркер – 500 нм для в

Результаты исследования тонкой структуры в литом, гомогенизированном, деформированном и термообработанном состояниях доказали, что LPSO-фазы присутствуют в сплаве в любом состоянии (рис. 5а–д).

Формируется своего рода «сеть» из пластин LPSO-фаз, что должно дополнительно упрочнять микрообъем каждого зерна. При этом каждая пластина представляет собой как бы пакет, состоящий из определенного количества тонких слоев твердого раствора на основе магния, обогащенных легирующими элементами – иттрием и цинком. Такое же строение свойственно и эвтектической составляющей, содержащей, как ранее установлено, области разной концентрации твердого раствора (рис. 5в). Рентгеноспектральное профилирование в поперечном направлении пластин LPSO-фаз позволило выявить характер распределения элементов в периодических слоях пластин. На степень обогащения цинком и иттрием влияют режимы как деформации, так

и термообработки, что сказывается на толщине пластины LPSO-фазы.

После деформации наблюдается изменение толщины LPSO-пластин, как правило, за счет уменьшения количества слоев. Установлено, что количество периодических слоев в LPSO-пластине существенно сокращается с 6–12 в литом и гомогенизированном состояниях до 2–4 слоев в структуре сплава после деформации и термической обработки (рис. 5г, д). Подобные изменения общего количества и содержания элементов в слоях в LPSO-пластинах, скорее всего, можно объяснить диффузионными процессами и перераспределением атомов Zn и Y в них под воздействием температуры и усилий деформации. Возможно частичное или полное растворение LPSO-пластин в процессе горячей деформации и их повторного выделения при охлаждении деформированного полуфабриката. Так как после деформации условия охлаждения и сама структура иные, чем после литья, то и формирование пластин

LPSO-фаз имеет несколько иной характер. Рентгеноспектральное профилирование в поперечном направлении пластин позволяет более подробно выявить особенности распределения элементов в пластинах LPSO-фаз. Для литого состояния сплава содержание в LPSO-фазах цинка и иттрия составляет 10 и 7 % (атомн.) соответственно, а для гомогенизированного по оптимальному режиму состояния – 5–6 % (атомн.) цинка и ~ 4 % (атомн.) иттрия [8]. После деформации содержание элементов (цинка и иттрия) в периодических слоях LPSO-пластин примерно такое же, как после оптимального режима гомогенизации.

Таким образом, в зависимости от технологических условий (температуры, длительности выдержки, усилий деформации и т. п.) в сплаве имеет место процесс перераспределения атомов упрочняющих легирующих элементов иттрия и цинка непосредственно между периодическими слоями в пластинах LPSO-фаз и самим α -твердым раствором. Помимо частичного диспергирования структурных компонентов сплава при пластической деформации происходит миграция атомов иттрия и цинка из периодических слоев пластин LPSO-фаз в основной α -твердый раствор.

При определенных условиях возможно перемещение атомов в обратном направлении: из α -твердого раствора в периодические слои пластин LPSO-фаз. Оптимальный ре-

жим деформации и последующая термическая обработка способствуют формированию периодических слоев в пластинах LPSO-фаз с содержанием иттрия в количестве 3,2–4,3 % (атомн.), а цинка 3,8–4,2 % (атомн.).

При этом отмечается повышение уровня механических свойств сплава. Следовательно, изменения соотношения элементов иттрия и цинка в периодических слоях LPSO-фаз, происходящие на наноуровне под влиянием технологических параметров, наряду с другими факторами в итоге могут оказывать влияние на макроуровне, способствуя повышению характеристик сплава. Стабильность фазового состава сплава ВМД16 (вплоть до 500–520 °С), установленная по результатам проведенного дифференциального термического анализа (ДТА), служит одной из причин высоких значений прочностных свойств при повышенных температурах (табл.).

По данным исследователей, коэффициент линейного термического расширения LPSO-фаз значительно меньше, чем у основного α -твердого раствора. Таким образом, LPSO-фазы в отличие от основного α -твердого раствора обладают более высокой термостабильностью [6, 7].

В таблице сравнительных свойств поковок из сплава ВМД16 и сплавов-аналогов наглядно представлены преимущества нового сплава по всем изученным параметрам: прочностным, коррозионным свойствам, малой

Таблица

Сравнительные механические свойства деформируемых магниевых сплавов (поковки)

Наименование характеристики	Уровень свойств магниевых сплавов (минимальные значения)				Квоты превосходства сплава ВМД16 по отношению к сплавам-аналогам, %		
	ВМД16 (Т1)	высокопрочные		жаропрочный	МА14 (Т1) (Россия)	ZK60A (Т1) (США, ЕС)	МА12 (Т6) (Россия)
		МА14 (Т1)	ZK60A (Т1) (США, ЕС)				
σ_B , МПа	330	295	305	274	12	8	20
$\sigma_{0,2}$, МПа	250	230	235	147	9	6,5	80
$\sigma_{0,2}^c$, МПа	270	150	155	127	80	74	в 1,12 раза
δ , % при $\ell_0=10d_0$	9,5	6	7	8	58	35	18
$K_{\text{анизотропии}}$, %	10	35	25	-	в 3,5 раза	в 2,5 раза	-
$\sigma_{0,2}^{200}$, МПа на базе 100 ч	107	14,7 (при 125 °С; 100 ч)	-	69	-	-	55
Коррозионная стойкость, г/м ² в сутки (по потере массы)	16,45	35	-	25	в 2,1 раза	-	в 1,5 раза

анизотропии механических свойств деформированных полуфабрикатов, повышенному уровню прочности при высоких температурах испытания.

Обращает на себя внимание тот факт, что только в фазовом составе сплава ВМД16 установлено присутствие LPSO-фаз.

Преимущества разработанного сплава ВМД16 позволяют рекомендовать его в качестве материала для нагруженных деталей внутреннего набора планера, деталей системы управления (кронштейны, качалки, рычаги), для корпусных деталей, деталей в составе системы внешней подвески (подкос), в изделиях авиационной и ракетно-космической отрасли.

Заключение

Результаты проведенного исследования влияния закономерностей формирования и особенностей тонкой структуры (в частности, LPSO-фаз) на свойства деформируемого магниевого сплава нового поколения марки ВМД16 позволяют констатировать, что значимая роль в повышении свойств магниевого деформируемого сплава ВМД16 принадлежит самоорганизующимся термостабильным наноразмерным LPSO-фазам.

LPSO-фазы присутствуют в объеме практически всех зерен сплава, могут формироваться в виде блоков в многослойных фрагментах эвтектической составляющей, представляя собой дополнительные наноразмерные упрочняющие элементы, хаотически ориентированные в материале. Эти структурные элементы препятствуют движению дислокаций и замедляют разнонаправленные диффузионные процессы в сплаве, что также служит одной из причин снижения анизотропии механических характеристик и улучшения коррозионных свойств сплава ВМД16.

Список литературы

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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
2. Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Вершков А. К. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и высоких технологий будущего // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. № 2. Ст. 01.
3. Каблов Е. Н., Волкова Е. Ф., Филонова Е. В. Исследование влияния РЗЭ на фазовый состав и свойства нового жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2017. № 7. С. 19–26.
4. Мостяев И. В. РЗЭ – фактор качественного повышения свойств магниевых сплавов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. № 7. Ст. 02. DOI: 10.18577/2307-6046-205-0-7-2-2
5. Волкова Е. Ф., Мостяев И. В., Акинина М. В. Пути повышения основных механических характеристик магниевых деформируемых сплавов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. № 10. Ст. 05. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-2-2
6. 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. Ст. 04. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-24-33
7. Трофимов Н. В., Леонов А. А., Дуюнова В. А., Уридия З. П. Литейные магниевые сплавы (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. научно-технический журн.* 2016. № 12. Ст. 01. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-1-1
8. Kablov E. N., Volkova E. F., Filonova E. V. Effect of REE on the Phase Composition and Properties of a New Refractory Magnesium Alloy of the Mg-Zn-Zr-REE system // *Metal Science and Heat Treatment*. 2017. Vol. 59. P. 415–421.
9. Kawamura Y., Yamasaki M. Formation and Mechanical Properties of Mg₉₇Zn₁RE₂ Alloys with Long-Period Stacking Ordered Structure // *Materials Transactions*. 2007. Vol. 48. No. 11. P. 2986–2992.
10. Yoshimoto S., Yamasaki M., Kawamura Y. Microstructure and Mechanical Properties of Extruded Mg-Zn-Y Alloys with 14H Long Period Ordered Structure // *Materials Transactions*. 2006. Vol. 47. P. 959–965.

11. Noda M., Matsumoto R., Kawamura Y. Forging Induces Changes in the Formability and Microstructure of Extruded Mg96Zn2Y2 Alloy with a Long-Period Stacking Order Phase // *Materials Science and Engineering: A*. 2013. Vol. 563. P.21–27.

Об авторах

Волкова Екатерина Федоровна – д-р техн. наук, начальник сектора Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»), Москва, Российская Федерация.

Область научных интересов: конструкционные материалы на основе легких сплавов, металловедение магниевых сплавов.

Дуюнова Виктория Александровна – канд. техн. наук, доц., начальник НИО Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»), Москва, Российская Федерация.

Область научных интересов: конструкционные материалы на основе легких сплавов, металловедение магниевых сплавов.

Мостяев Игорь Владимирович – инженер 1-й категории Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»), Москва, Российская Федерация.

Область научных интересов: конструкционные материалы на основе легких сплавов, металловедение магниевых сплавов.

Акинина Мария Владимировна – инженер Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»), Москва, Российская Федерация.

Область научных интересов: конструкционные материалы на основе легких сплавов, металловедение магниевых сплавов.

Regularities of the formation and features of the influence of a fine structure on the properties of a new-generation magnesium alloy

Volkova E. F., Duyunova V. A., Mostyaev I. V., Akinina M. V.

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (VIAM), Moscow, Russian Federation

An approach to creating high-strength deformable magnesium alloys for developing a fine-grained structure and a favourable phase composition is considered. The possibility of a noticeable improvement in the characteristics of magnesium alloys by introducing REEs in certain ratios for the formation of long-period phases (LPSO phases) is considered. The regularities of formation and features of the influence of a fine structure on the properties of a new-generation magnesium alloy of the VMD16 brand are studied.

Keywords: magnesium high-tensile deformable alloys, rare earth elements, fine structure features, self-organizing thermally stable nanophases, diffusion processes, anisotropy, corrosion

Information about the authors

Volkova Ekaterina Fedorovna – Dr. Sci. (Engineering), Sectoral Head, All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (VIAM), Moscow, Russian Federation.

Research interests: structural materials based on light alloys, metallurgy of magnesium alloys.

Duyunova Victoria Alexandrovna – Cand. Sci. (Engineering), Assoc. Prof., R&D Department Head, All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (VIAM), Moscow, Russian Federation.

Research interests: structural materials based on light alloys, metallurgy of magnesium alloys.

Mostyaev Igor Vladimirovich – Engineer of the 1st category, All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (VIAM), Moscow, Russian Federation.

Research interests: structural materials based on light alloys, metallurgy of magnesium alloys.

Akinina Maria Vladimirovna – Engineer, All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (VIAM), Moscow, Russian Federation.

Research interests: structural materials based on light alloys, metallurgy of magnesium alloys.