<https://doi.org/10.38013/2542-0542-2020-3-38-44>

УДК 620.18:620.17:669.721.5

Закономерности влияния различных редкоземельных металлов в магниевых сплавах на их прочностные свойства

Л. Л. Рохлин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук», Москва, Российская Федерация

По результатам опубликованных исследований указываются основные закономерности по влиянию на свойства магниевых сплавов как легких конструкционных материалов различных редкоземельных металлов. Отмечается, что свойства магниевых сплавов с редкоземельными металлами в значительной степени определяются растворимостью их в твердом магнии, которая последовательно изменяется с увеличением атомного номера этих элементов и склонности к упрочнению при распаде магниевых твердых растворов. Сообщается о возможности улучшения свойств магниевых сплавов при легировании различными редкоземельными металлами в определенном их соотношении и приводятся примеры новых сплавов подобного типа.

Ключевые слова: магниевые сплавы, редкоземельные металлы, распад твердого раствора, диаграммы состояния

Финансирование: Работа выполнялась по государственному заданию 075-00746-19-00.

Для цитирования: Рохлин Л. Л. Закономерности влияния различных редкоземельных металлов в магниевых сплавах на их прочностные свойства // Вестник Концерна ВКО «Алмаз – Антей». 2020. № 3. С. 38–44. <https://doi.org/10.38013/2542-0542-2020-3-38-44>

For citation: Rokhlin L. L. Effect of various rare-earth metals in magnesium alloys on their strength properties // Vestnik Koncerna VKO "Almaz – Antey". 2020. No. 3. P. 38–44. <https://doi.org/10.38013/2542-0542-2020-3-38-44>

Поступила 18.03.2020 Отрецензирована 02.06.2020 Одобрена 08.06.2020 Опубликована 14.10.2020

Проведенные в последние годы исследования показали, что легирование магниевых сплавов с использованием редкоземельных металлов (РЗМ) позволяет существенно повысить их прочностные свойства. При этом влияние на магний РЗМ различно [1–3]. Редкоземельные металлы располагаются в IIIВ группе периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Отметим, что 15 металлов из них с атомными номерами от 57 до 71 находятся в одной ячейке системы, составляя так называемый ряд лантана. РЗМ по ряду свойств делятся на две группы: цериевую с атомными номерами от 57 (лантан) до 63 (европий) и иттриевую с атомными номерами от 64 (гадолиний) до 71

(лютеций). Иттриевая группа включает в себя также скандий (№ 21) и иттрий (№ 39).

Эффективное упрочнение магния при легировании его РЗМ в основном определяется их растворимостью в твердом магнии, которая уменьшается с понижением температуры. В результате этого путем применения термической обработки, включающей в себя нагрев до высокой температуры с последующей закалкой, получают пересыщенный твердый раствор на основе магния, который затем распадается при старении (низкотемпературном отжиге), значительно повышая прочностные характеристики сплава. Чем выше концентрация пересыщенного твердого раствора, тем выше, хотя и до определенных пределов, происходит упрочнение сплава за счет его

Рис. 1. Диаграммы состояния бинарных сплавов систем Mg-Nd и Mg-Gd со стороны магния [4]:
а – Mg-Nd, б – Mg-Gd

Рис. 2. Растворимость редкоземельных металлов в твердом магнии [4]
— 300°, — 400°, — 500°, — максимум

распада. Различное влияние отдельных РЗМ на прочность магниевых сплавов обусловлено различной растворимостью их в твердом магнии, причем в широких пределах.

На рисунке 1 приведены типичные части диаграмм состояния бинарных сплавов магния с РЗМ в областях, примыкающих к магнию, на которых видно изменение растворимости РЗМ в твердом магнии с температурой и различие в растворимости РЗМ в двух системах бинарных магниевых сплавов, с неодимом и гадолинием.

На рисунке 2 показано изменение растворимости РЗМ в твердом магнии в зависимости от их атомного номера. Показаны максимальные значения растворимости и растворимости

при различных температурах. В пределах ряда лантана с атомными номерами от 57 до 71 значения растворимости последовательно увеличиваются с двумя исключениями для европия и иттербия с аномально низкими значениями растворимости по сравнению с их соседями. При переходе от РЗМ цериевой группы к металлам иттриевой группы растворимость их в твердом магнии возрастает особенно резко. Значения растворимости иттрия в твердом магнии являются промежуточными между растворимостями в нем РЗМ каждой из групп для всех температур.

Различное влияние отдельных РЗМ на магний проявляется также в кинетике распада пересыщенного магниевых твердого

Рис. 3. Твердость закаленных сплавов магния с РЗМ с увеличением времени старения при 200 °С [4]

— Y, — La, — Ce, — Pr, — Nd, — Sm, — Gd, — Tb, — Dy, — Ho, — Er, — Tm

раствора при старении и сопровождающего распад упрочнения сплавов. Об этом свидетельствуют представленные на рисунке 3 результаты измерения твердости бинарных сплавов с различными РЗМ с увеличением времени изотермического старения. Содержание РЗМ было близким к максимальной растворимости их в твердом магнии. Кривые изменения твердости в связи с большой разницей в значениях представлены отдельно для иттриевой группы (а) и цериевой группы (б).

Из представленных данных видно, что эффект упрочнения при старении сплавов магния с металлами иттриевой группы значительно больше, чем эффект упрочнения при старении сплавов магния с металлами цериевой группы. Это можно объяснить большей растворимостью в твердом магнии металлов иттриевой группы, по сравнению с металлами цериевой группы. Среди сплавов с РЗМ цериевой группы максимум упрочнения при старении последовательно возрастает с увеличением атомного номера металла и несколько смещается в сторону увеличения продолжительности старения. При этом заметное упрочнение наблюдается уже при небольших выдержках.

Изменение твердости сплавов магния с РЗМ иттриевой группы с увеличением времени старения имеет другой характер, но одинаковый для всех металлов. Вначале наблюдается инкубационный период упрочнения с незначительным повышением твердости, и только затем следует резкое возрастание твердости и достижение ее максимума. С уве-

личением атомного номера РЗМ ряда лантана распад магниевых твердых растворов замедляется и максимум твердости смещается в сторону больших выдержек при старении. При этом при наибольшей выдержке 400 ч в случае сплава магния с эрбием он полностью не достигается, а в сплаве с тулнием он не наблюдается вообще.

Максимальное упрочнение при старении с увеличением атомного номера РЗМ иттриевой группы ряда лантана имеет тенденцию к снижению. Поведение при старении сплава магния с иттрием близко к поведению сплава с гольмием. Сравнение по упрочнению при старении сплавов магния с различными РЗМ показывает, что в случае иттриевой группы достигается наибольшее упрочнение, но при этом требуется большее время старения. Это отчетливо видно при сравнении крайних в группах сплавов систем Mg-Sm и Mg-Gd. Наибольшее упрочнение при старении достигается в сплавах магния с Gd, Tb, Dy и Y.

Эффект упрочнения, достигаемый при старении сплавов магния с РЗМ иттриевой группы, зависит от температур старения, уменьшаясь с повышением температуры. Это можно видеть на рисунке 4 в случае сплава магния с диспрозием. В сплавах магния с РЗМ цериевой группы зависимость упрочнения при старении от температуры незначительна.

Таким образом, сплавы с РЗМ цериевой и иттриевой группы имеют преимущества и недостатки, если сравнивать их друг с другом по свойствам. В сплавах с металлами цериевой группы достигаются меньшие прочностные

свойства, но для достижения максимального упрочнения у них требуется меньшее время старения. В сплавах же с металлами иттриевой группы может достигаться большее упрочнение, но после более длительных выдержках при старении и при большем содержании дорогих редкоземельных металлов. В ряде случаев оказывается целесообразным использовать для легирования магния совместно РЗМ обеих групп. Взаимодействие совместно двух РЗМ с магнием характеризует примыкающая к магнию часть изотермического сечения одной из диаграмм состояния сплавов подобного типа, представленная на рисунке 5.

Представленная на рисунке 5 часть диаграммы состояния Mg-Sm-Dy показывает, что в равновесии с магниевым твердым раствором находятся только две фазы, являющиеся соединениями магния с каждым из редкоземельных металлов, в которых в значительном количестве растворен другой редкоземельный металл. При этом растворение в соединении одного из редкоземельных металлов в другом происходит путем замены атомов первого. Следует также отметить выпуклость границы области магниевых твердых растворов на диаграмме состояния, указывающую на то, что совместная растворимость обоих РЗМ в магниевом твердом растворе больше, чем сумма растворимостей каждого из них при тех же соотношениях.

Опыт проведения исследований сплавов магния с РЗМ показывает, что во многих случаях целесообразно использовать некоторые из них совместно с тем, чтобы получить наилучшие свойства, и также с экономической точки зрения. При этом могут в составе сплава присутствовать как РЗМ различных групп, так и одной и той же группы.

В Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН) совмест-

Рис. 4. Изменение твердости сплава Mg-24,2 %Dy с увеличением времени старения [5]
— 175°, — 200°, — 225°, — 250°, — 275°

Рис. 5. Изотермическое сечение диаграммы состояния Mg-Sm-Dy при 500 °C [6]

но с ВИАМ и ВИЛС был разработан деформируемый магниевый сплав марки ИМВ7-1 с двумя редкоземельными металлами: иттрием и гадолинием, отличающийся высокими прочностными свойствами при близких к комнатной и повышенных температурах. Характерные свойства этого сплава с составом Mg-4,7%Y-4,6%Gd-0,3%Zr представлены в таблице 1. Как можно видеть, наиболее высокие прочностные свойства этого сплава при комнатной температуре достигаются после старения

Таблица 1

Механические свойства горячепрессованной плиты сплава ИМВ7-1 при комнатной температуре.

Продольное направление [7]

Состояние	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Удлинение, %
Горячее прессование	332	231	21,4
Старение, 225 °C, 24 ч	377	287	4,9
Старение, 200 °C, 24 ч	399	316	6,4
Старение, 200 °C, 64 ч	435	388	4,9

Таблица 2

Механические свойства литых сплавов системы Mg-Y-Gd-Zr

Состав сплава, %	Состояние	Температура испытаний, °C	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Mg-3,0Y-4,6Gd-0,35Zr	Гомогениз. 515 °C, 6 ч	20	217	135	21,1
Mg-3,2Y-4,6Gd-0,27Zr	Гомогениз. 515 °C, 6 ч, старение 200 °C, 32 ч.	20	247	164	10,2
Mg-3,0Y-5,2Gd-0,35Zr	Гомогениз. 515 °C, 6 ч, старение 200 °C, 24 ч	250	193	136	27,2

200 °C, 64 ч. непосредственно после горячего прессования с пределом прочности 435 МПа и относительным удлинением 4,9 %. При температуре испытаний 250 °C на этом сплаве получили значения предела прочности 336 МПа при относительном удлинении 16 % [7].

В таблице 2 приведены типичные свойства литых сплавов системы Mg-Y-Gd-Zr при содержании легирующих элементов, близком к их содержанию в деформируемом сплаве ИМВ7-1. Как и в случае деформируемого сплава ИМВ-7-1, наиболее высокие прочностные свойства литых сплавов системы Mg-Y-Gd-Zr были достигнуты после упрочняющего старения. Именно эти значения прочностных свойств литых сплавов приведены в таблице 2. Можно видеть, что прочностные свойства литых сплавов существенно ниже, чем у деформированного магниевого сплава ИМВ7-1. Однако по сравнению с литейными магниевыми сплавами без редкоземельных металлов, такими как широко применяемые при близких к комнатной температуре стандартные сплавы МЛ15 и МЛ12, они близки по пределу прочности и превосходят по пределу текуче-

сти. При температуре 250 °C сплав с иттрием и гадолинием превосходит стандартный жаропрочный магниевый сплав МЛ10 с неодимом по пределу прочности и близок по пределу текучести. Для указанных стандартных литейных магниевых сплавов в состаренном состоянии приводятся следующие значения прочностных свойств при испытаниях на растяжение при комнатной температуре: для МЛ15 σ_B – 255 МПа, $\sigma_{0,2}$ – 120 МПа и для МЛ12 σ_B – 250 МПа, $\sigma_{0,2}$ – 150 МПа, а при 250 °C для сплава МЛ10 σ_B – 165 МПа, $\sigma_{0,2}$ – 130 МПа [8].

Сплавы системы Mg-Y-Gd-Zr показывают высокие прочностные свойства только в состаренном состоянии. При этом режим старения, обеспечивающий наиболее высокие прочностные свойства, предусматривает довольно продолжительное время старения при относительно низкой температуре – 200 °C. Повышение температуры старения выше 200 °C с целью ускорить распад магниевого твердого раствора ускоряет его. Однако при этом максимальное упрочнение снижается. Это является особенностью сплавов магния с РЗМ иттриевой группы, к которой принадлежат как иттрий, так и гадолиний.

В ИМЕТ РАН были проведены исследования, которые показали, что распад магниевого твердого раствора в сплавах системы Mg-Y-Gd-Z типа сплава ИМВ7-1 можно ускорить, используя дополнительное легирование одним из металлов цериевой группы – самарием. Один из результатов таких исследований представлен на рисунке 6, где приведены кривые изменения твердости при изотермическом старении литых сплавов системы Mg-Y-Gd-Zr типа ИМВ7-1 как без добавки, так и с добавкой самария. Представленные кривые изменения твердости показывают, что добавка самария ускоряет упрочнение за счет распада

Рис. 6. Изменение твердости литых сплавов с увеличением времени изотермического старения при 200 °C [9]

— Mg-5%Y-5%Gd-0,5%Zr,
— Mg-5%Y-5%Gd-3%Sm-0,5%Zr

магниевого твердого раствора и при этом повышается также максимальная твердость, достигаемая в состаренном состоянии сплавов.

Заключение

1. При легировании магния редкоземельными металлами (РЗМ) четко проявляются закономерности их влияния на прочностные свойства сплавов в зависимости от их положения в периодической системе Д.И. Менделеева.

2. Растворимость РЗМ в твердом магнии последовательно увеличивается в широких пределах с увеличением их атомного номера, хотя и с некоторыми исключениями (в случае европия и иттербия).

3. Увеличение растворимости РЗМ в твердом магнии способствует повышению прочностных свойств, но только в определенных пределах. Наиболее высокие прочностные свойства в двойных сплавах магния с РЗМ удалось получить в случае трех первых элементов иттриевой группы ряда лантана: Gd, Tb, Dy, а также Y.

4. Сходство в превращениях при распаде пересыщенного твердого раствора в сплавах магния с РЗМ открывает возможность допускать их использование в определенных пределах совместно, обеспечивая тем самым снижение стоимости сплавов, а также улучшение тех или иных их свойств.

Список литературы

1. Yang Z., Li J. P., Zhang J. X., et al. Review on research and development of magnesium alloys //

Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.). 2008. Vol. 21. No. 5. P. 313–328.

2. Mordike B. L., Ebert T. Magnesium Properties-applications-potential // *Mater. Sci. Eng. A*. 2001. Vol. 302. P. 37–45.

3. Корнышева И. С., Волкова Е. Ф., Гончаренко Е. С. и др. Перспективы применения магниевых и литейных алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. С. 212–222.

4. Rokhlin L. L. *Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals*. London and New York: Taylor and Francis, 2003. 245 p.

5. Рохлин Л. Л. Исследование распада пересыщенного твердого раствора в сплавах магния с диспрозием // *Физика металлов и металловедение*. 1983. Т. 55. № 4. С. 733–738.

6. Lukyanova E. A., Rokhlin L. L., Dobatkina T. V., et al. Investigation of the Mg-rich part of the Mg-Dy-Sm phase diagram // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2016. No. 37. P. 664–671.

7. Рохлин Л. Л., Добаткина Т. В., Никитина Н. И. и др. Исследование свойств высокопрочного магниевого сплава системы Mg-Y-Gd-Zr // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2010. № 12. С. 15–18.

8. *Конструкционные материалы. Справочник* / Под ред. Б. Н. Арзамасова. М.: Машиностроение, 1990. 688 с.

9. Лукьянова Е. А., Рохлин Л. Л., Добаткина Т. В. и др. Влияние самария на структуру и свойства сплава ИМВ7-1 системы Mg-Y-Gd-Zr // *Металлы*. 2018. № 1. С. 58–63.

Об авторе

Рохлин Лазарь Леонович – д-р техн. наук, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук», Москва, Российская Федерация.

Область научных интересов: металловедение магниевых сплавов.

Effect of various rare-earth metals in magnesium alloys on their strength properties

Rokhlin L. L.

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Based on the results of previously published studies, the main laws of the effect of various rare earth metals on the properties of magnesium alloys used as light structural materials are formulated. It is noted that the properties of magnesium alloys containing rare-earth metals are largely determined by their solubility in solid magnesium, which changes successively with an increase in the atomic number of these elements, as well as the tendency to harden during the decomposition of magnesium solid solutions. The possibility of improving the properties of magnesium alloys when doped with various rare-earth metals in a certain ratio is reported, and the examples of such new alloys are provided.

Keywords: magnesium alloys, rare-earth metals, solid solution decomposition, state diagrams

Funding: The work was carried out under the state assignment 075-00746-19-00.

Information about the author

Rokhlin Lazar Leonovich – Dr. Sci. (Engineering), Chief Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation.

Research interests: magnesium alloy metallurgy.