

Явление возврата после старения в сплавах магния с гадолинием и самарием

**Л. Л. Рохлин, Т. В. Добаткина, Н. Ю. Табачкова,
И. Е. Тарытина, Е. А. Лукьянова**

Установлены параметры возврата после упрочняющего старения сплавов магния, содержащих два редкоземельных металла: гадолиний (иттриевая группа) и самарий (цериевая группа), при разном их соотношении. Возврат наблюдался при кратковременных отжигах сплавов при 250 и 300 °С, начиная с 5 мин после предварительного старения до максимума упрочнения при 200 °С, и проявлялся существенным разупрочнением сплавов. Измерения удельного электросопротивления показали, что при разупрочнении происходит обратное растворение редкоземельных металлов в твердом растворе на основе магния с уменьшением количества выделившихся при предварительном старении упрочняющих частиц. Обратное растворение редкоземельных металлов в твердом магнии при возврате увеличивается с повышением температуры отжига после старения от 250 до 300 °С и с повышением соотношения в сплавах гадолиния к самарию.

Ключевые слова: магниевые сплавы; редкоземельные металлы; возврат после старения; распад твердого раствора.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-12-16-26

Введение

Магниевые сплавы представляют интерес для современной техники как легкие конструкционные материалы, применение которых позволяет уменьшить собственный вес конструкций. Такого рода материалы особенно востребованы и находят применение в космических и других летательных аппаратах, а в настоящее время в автомобилях [1 – 4]. Для практического применения магниевых сплавов в качестве легких конструкционных материалов желательно, чтобы они имели как можно более высокие прочностные свойства и наименьшее разупрочнение в изделиях при их эксплуатации. В последние годы было установлено, что наиболее высокие прочностные свойства магниевых сплавов как при температурах близких к комнатной, так и при повышенных температурах (до 250 – 300 °С) достигаются при использовании в них в качестве легирующих добавок редкоземельных металлов. При этом влияние на свойства магния разных редкоземельных металлов отличается, так что в сплавах с редкоземельными металлами

иттриевой группы могут достигаться более высокие прочностные свойства, чем в сплавах магния с редкоземельными металлами цериевой группы. Магниевые сплавы с редкоземельными металлами проявляют наиболее высокую прочность после термической обработки, включающей распад пересыщенного твердого раствора (старение), но при последующих кратковременных нагревах при несколько более высоких температурах, по сравнению со старением, в сплавах с некоторыми из редкоземельных металлов может происходить снижение прочностных свойств — явление возврата. Это ограничивает возможности практического применения таких магниевых сплавов

Возврат после старения наблюдался в ряде двойных сплавов магния с различными редкоземельными металлами. Это были сплавы систем Mg – Y, Mg – Nd, Mg – Sm, Mg – Gd, Mg – Tb, Mg – Dy, Mg – Ho [5 – 7]. Было установлено, что величина возврата в сплавах с различными редкоземельными металлами не одинакова, причем в сплавах с редкоземельными металлами иттриевой группы она оказалась значительно больше, чем в

сплавах с редкоземельными металлами цериевой группы. В связи с этим представляло интерес установить, в какой мере возврат после старения будет проявляться в тройных магниевых сплавах с двумя редкоземельными металлами разных групп. Это позволило бы выяснить, можно ли путем добавки редкоземельного металла цериевой группы к сплавам магния с более прочными сплавами, содержащими редкоземельные металлы иттриевой группы, уменьшить их склонность к возврату. Настоящая работа была проведена с этой целью. В качестве редкоземельного металла иттриевой группы был выбран гадолиний, а в качестве металла цериевой группы – самарий. Каждый из этих металлов в своей группе отличается высоким эффектом упрочнения при старении [8, 9].

Цель настоящей работы — исследование явления возврата после старения в тройных сплавах магния с гадолинием и самарием.

Материалы и методы экспериментов

Эксперименты проводились на магниевых сплавах системы Mg-Gd-Sm, которые выплавлялись в электрической печи сопротивления в железных тиглях под флюсом, предохраняющим расплавленный магний от загорания. Использовали флюс ВИ2 состава (здесь и далее в статье содержание элементов в масс. %): $MgCl_2$ — 38 – 46 %, KCl — 32 – 40 %, $BaCl_2$ — 5 – 8 %, CaF_2 — 3 – 5 % [10]. В качестве исходных материалов применяли магний Mg96 (> 99,96 % Mg), гадолиний марки ГдМ-1 и самарий СмМ-1, чистотой не менее 99,83 %. Плавку начинали путем расплавления магния, в расплав которого затем вводили редкоземельные металлы в виде предварительно приготовленных лигатур, содержащих гадолиний и самарий в количествах несколько больших, чем содержание их в эвтектиках двойных сплавов Mg – Gd и Mg – Sm. Полученный расплав, перемешивали и после определенной выдержки с повышением температуры до ~720 °С отливали в изложницу из нержавеющей стали, подогретую до ~ 300 °С. При этом

получали цилиндрические слитки сплавов диаметром 15 мм и длиной 90 мм. Слитки подвергали гомогенизирующему отжигу при 515 °С в течение 5 ч с целью выравнивания состава и получения богатого редкоземельными металлами магниевое твердого раствора. После гомогенизирующего отжига слитки закачивали в воде при комнатной температуре для получения в них пересыщенного магниевое твердого раствора. Состав сплавов выбирали с учетом тройной диаграммы состояния Mg – Gd – Sm [11] таким образом, чтобы суммарное содержание редкоземельных металлов в каждом сплаве незначительно превышало их совместную растворимость в твердом магнии при температуре гомогенизации. Тем самым содержание редкоземельных металлов в магниевом твердом растворе после закалки должно было оказаться как можно более высоким. Составы выплавленных сплавов приведены в табл. 1 и показаны на рис. 1 на изотермическом сечении диаграммы состояния Mg – Gd – Sm при температуре 500 °С, близкой к температуре гомогенизации сплавов.

Из закаленных слитков сплавов изготавливали образцы для измерения твердости и удельного электросопротивления, по изменению которых прослеживали распад магниевое твердого раствора при старении и последующий после старения возврат в случае отжига при более высоких температурах. Методом измерения твердости изучали различные стадии распада пересыщенного магниевое твердого раствора, связанные с упрочнением и разупрочнением сплавов и устанавливали режимы старения, обеспечивающие наибольшее их упрочнение. Методом измерения удельного электросопротивления можно было проследить степень обеднения магниевое твердого раствора в процессе его распада. Уменьшение значений удельного электросопротивления соответствовало обеднению магниевое твердого раствора при старении, а увеличение значений — обратному обогащению магниевое твердого раствора при возврате в результате обратного растворения в нем выделившихся ранее частиц редкоземельных ме-

Таблица 1

Состав сплавов Mg – Gd – Sm для исследований и время их старения при 200 °С до максимума твердости

Table 1

Composition of the Mg – Gd – Sm alloys for investigation and time of their ageing at 200 °С up to hardness maximum

	№ сплава			
	1	2	3	4
Состав сплава, масс. %	Mg – 15,6 Gd – 2,6 Sm	Mg – 11,3 Gd – 3,7 Sm	Mg – 4,7 Gd – 4,7 Sm	Mg – 1,8 Gd – 5,4 Sm
Время старения, ч	16	16	16	8

таллов. Твердость определяли методом Бринелля при нагрузке 2,45 кН и диаметре вдавливаемого стального шарика 5 мм на приборе ТШ-2М. Измерение электрического сопротивления проводили на установке, собранной на базе микроомметра БСЗ-010-2, на образцах с диаметром рабочей части 6 мм и рабочей длиной 22,8 мм. Ошибка в определении удельного электрического сопротивления составляла $\pm 0,7\%$. Микроструктуру сплавов исследовали методом оптической микроскопии (ОМ) на металлографическом микроскопе фирмы Reichert, модель М 24 и трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ). Для исследования микроструктуры готовили шлифы путем шлифовки на шлифовальных бумагах с последовательно уменьшающимися размерами абразивных частиц и затем механической полировки на сукне в суспензии оксида хрома в воде, после чего для выявления структуры, их подвергали травлению в 0,5 %-м растворе азотной кислоты в этиловом спирте или в 30 %-м растворе ортофосфорной кислоты в этиловом спирте. Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) проводили на электронном микроскопе JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Образцы для ПЭМ получали шлифовкой тонких ($\sim 0,5$ мм) пластинок до толщины 0,18 мм, которые затем утоняли электролитическим способом. Состав сплавов контролировали

химическим анализом, проводимым на приборе Ultima 2С, Jobin-Yvon Firm методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием индукционной плазмы.

Результаты исследования

В начале исследования образцы сплавов после гомогенизации с последующей закалкой были подвергнуты изотермическому старению при 200 °С длительностью до 128 ч. При этом при измерении твердости прослеживалось упрочнение и разупрочнение сплавов в зависимости от продолжительности старения, были установлены режимы старения, обеспечивающие максимальное упрочнение за счет распада магниевого твердого раствора. Температура старения 200 °С была выбрана потому, что согласно предыдущим данным [9, 12], при ней, наблюдалось достаточно высокое упрочнение двойных сплавов магния с гадолинием и самарием при распаде магниевого твердого раствора при не очень длительной (~ 100 ч) продолжительности старения. Результаты измерения твердости сплавов при изотермическом старении при 200 °С представлены на рис. 2. При этом, для сравнения, наряду с данными по твердости для тройных сплавов системы Mg – Gd – Sm на рис. 2 показаны также результаты измерения твердости при старе-

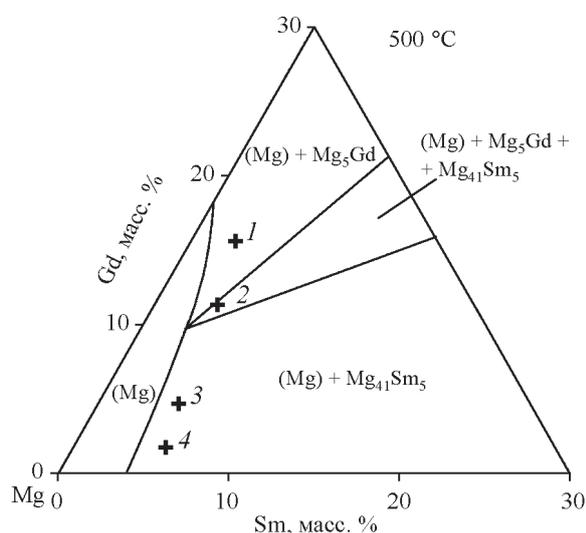


Рис. 1. Частичное изотермическое сечение диаграммы состояния системы Mg – Gd – Sm при 500 °С [11]. Метками “+” показан состав исследованных сплавов.

Fig. 1. The partial isothermal section of the Mg – Gd – Sm system phase diagram at 500 °С [11]. Crosses “+” show compositions of the investigated alloys.

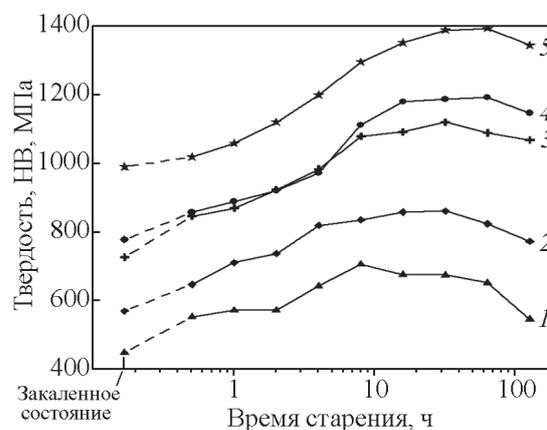


Рис. 2. Изменение твердости закаленных сплавов системы Mg – Gd – Sm с увеличением времени изотермического старения при 200 °С. 1 — Mg – 1,8 % Gd – 5,4 % Sm; 2 — Mg – 4,7 % Gd – 4,7 % Sm; 3 — Mg – 11,3 % Gd – 3,7 % Sm; 4 — Mg – 15,6 % Gd – 2,6 % Sm, 5 — Mg – 23,5 % Gd.

Fig. 2. Hardness change of the quenched alloy of the Mg – Gd – Sm system with increasing time of isothermal ageing at 200 °С. 1 — Mg – 1.8 % Gd – 5.4 % Sm; 2 — Mg – 4.7 % Gd – 4.7 % Sm; 3 — Mg – 11.3 % Gd – 3.7 % Sm; 4 — Mg – 15.6 % Gd – 2.6 % Sm; 5 — Mg – 23.5 % Gd.

нии в тех же условиях двойного сплава Mg – Gd, исследованного ранее [6]. Содержание гадолиния в двойном сплаве магния с гадолинием было также близким к максимальной растворимости его в твердом магнии. Из представленных на рис. 2 данных видно, что твердость тройных Mg – Gd – Sm сплавов меньше, чем твердость двойного сплава Mg – Gd и с увеличением отношения содержания самария к содержанию гадолиния в тройных сплавах (% Gd/% Sm) их твердость снижается. Такая же закономерность прослеживается и в случае эффекта упрочнения при старении сплавов (разнице между максимальным значением твердости после старения сплава и его твердости в исходном закаленном состоянии). Такое изменение твердости сплавов с увеличением в них содержания самария по отношению к содержанию гадолиния обусловлено соответствующим уменьшением степени пересыщения магниевом твердом растворе суммарным содержанием редкоземельных металлов в твердом магнии после закалки, которое можно оценить по диаграмме состояния Mg – Gd – Sm, изотермический разрез которой при 500 °C представлен на рис. 1.

Построенные кривые изменения твердости сплавов в процессе старения при 200 °C позволили определить время старения при этой температуре для достижения максимума упрочнения в каждом сплаве. Установленные значения времени старения приведены в табл. 1. Закаленные образцы сплавов для дальнейших исследований подвергали старению до максимума твердости при 200 °C при выдержках, указанных в табл. 1.

С целью оценить склонность к возврату состаренные до максимума твердости при 200 °C сплавы подвергали изотермическим отжигам при 250 °C продолжительностью от 30 мин до 128 ч. Результаты измерения твердости и удельного электросопротивления состаренных до максимума твердости тройных Mg – Gd – Sm сплавов при последующем изотермическом отжиге при 250 °C представлены на рис. 3. На приведенных рисунках показаны также значения твердости и удельного электросопротивления сплавов в закаленном состоянии и после старения при 200 °C до максимума твердости. Из рис. 3a видно, что уже при наименьшей выдержке 30 мин при 250 °C твердость всех сплавов системы Mg – Gd – Sm заметно снижается, по сравнению с их твердостью в состаренном при 200 °C состоянии до максимального упрочнения. При дальнейшем увеличении продолжительности старения твердость сплавов вновь повышается, достигает максимума и снижается до более низких значений, чем после кратковременного отжига при 250 °C в течение 30 мин. Заметное снижение твердости после наименьшей выдержки 30 мин при 250 °C дает основание предполагать, что оно обусловлено возвратом. Следующее затем дальнейшее изменение твердости через максимум с увеличением продолжительности отжига при 250 °C указывает на то, что после возврата в сплавах происходит дополнительный и более глубокий распад магниевом твердом растворе.

Такой характер изменений в структуре сплавов с увеличением продолжительности отжига при 250 °C подтверждается результатами измерений

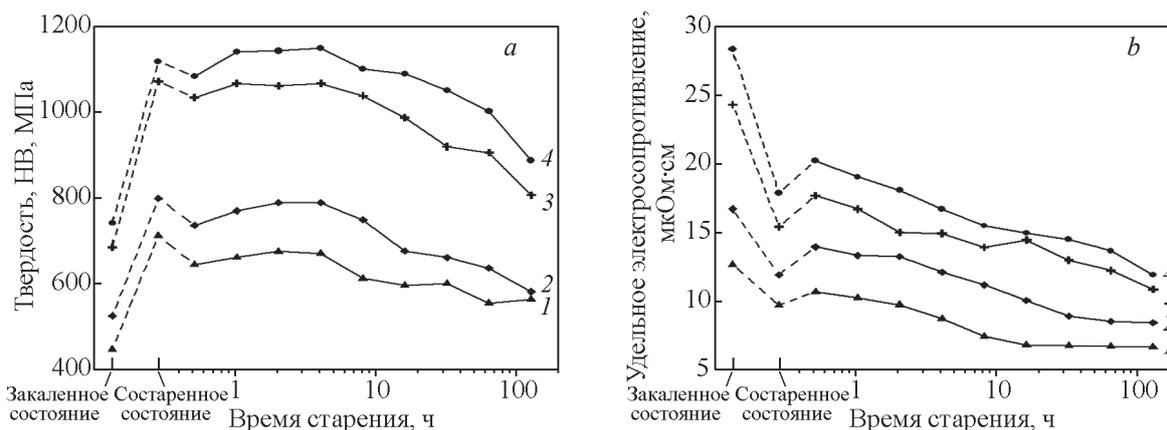


Рис. 3. Изменения: *a* — твердости, *b* — удельного электросопротивления, состаренных при 200 °C сплавов Mg – Gd – Sm с увеличением времени последующего отжига при 250 °C. 1 — Mg – 1,8 % Gd – 5,4 % Sm; 2 — Mg – 4,7 % Gd – 4,7 % Sm; 3 — Mg – 11,3 % Gd – 3,7 % Sm; 4 — Mg – 15,6 % Gd – 2,6 % Sm.

Fig. 3. Changes: *a* — hardness, *b* — electrical resistivity, of the Mg – Gd – Sm alloys aged at 200 °C with increasing time of the following annealing at 250 °C. 1 — Mg – 1.8 % Gd – 5.4 % Sm; 2 — Mg – 4.7 % Gd – 4.7 % Sm; 3 — Mg – 11.3 % Gd – 3.7 % Sm; 4 — Mg – 15.6 % Gd – 2.6 % Sm.

удельного электросопротивления, представленными на рис. 3*b*. Уменьшение удельного электросопротивления указывает на обеднение магниевого твердого раствора при распаде в сплавах после старения их при 200 °С до максимума твердости, а дальнейшее увеличение удельного электросопротивления при последующей наименьшей выдержке при 250 °С — на обратное растворение в магниевом твердом растворе выделившихся из твердого раствора при старении частиц редкоземельных металлов, то есть на возврат. После первой выдержки дальнейший отжиг при 250 °С приводит к снижению удельного электросопротивления сплавов Mg – Gd – Sm, что указывает на продолжение распада пересыщенного твердого раствора. Распад пересыщенного твердого раствора при этом с увеличением продолжительности отжига при 250 °С становится более глубоким, чем после старения при 200 °С, на что указывает то, что значения удельного электросопротивления оказываются более низкими, чем после старения при 200 °С до максимума твердости (рис. 3*b*).

В общем, величина возврата при 250 °С, которую можно оценить разностью наибольших значений удельного электросопротивления сплавов после возврата и после старения при 200 °С до максимума твердости, с уменьшением отношения % Gd/% Sm последовательно уменьшается.

Результаты измерения твердости и удельного электросопротивления сплавов, состаренных при 200 °С до максимума твердости, и последующем изотермическом отжиге при 300 °С представлены

на рис. 4. Они подтверждают возможность протекания возврата в сплавах, причем при температуре отжига 300 °С возврат проявляется в большей степени. Об этом свидетельствует большее изменение при 300 °С, чем при 250 °С, в значениях твердости и удельного электросопротивления после наиболее коротких выдержек отжига, по сравнению со значениями этих характеристик после старения при 200 °С до максимума твердости. Кроме того, в отличие от отжига при 250 °С, в случае отжига при 300 °С с увеличением времени отжига после наиболее короткой выдержки 30 мин твердость сплавов практически не возрастает и снижается до более низких значений. Удельное электросопротивление в сплавах Mg – Gd – Sm с увеличением продолжительности отжига при 300 °С только снижается, свидетельствуя о продолжении распада магниевого твердого раствора после возврата при первой наиболее короткой выдержке 30 мин. Распад твердого раствора в сплавах с увеличением продолжительности выдержки происходит сразу резко после возврата и с увеличением продолжительности отжига до 128 ч доходит до концентраций меньших, чем концентрации твердого раствора после старения при 200 °С до максимума твердости (рис. 4*b*).

Кроме вышеприведенных экспериментов на одном из сплавов, Mg – 4,7 % Gd – 4,7 % Sm, было проведено дополнительное исследование, в котором устанавливалась возможность возврата после старения при более кратковременных выдержках при 250 и 300 °С, чем 30 мин, рассмотренных выше. В этом случае образцы сплава для измере-

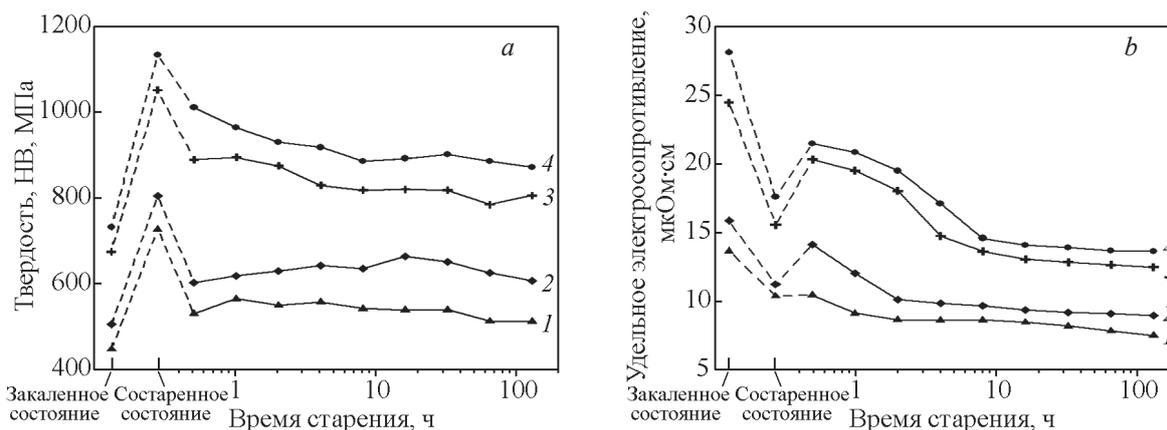


Рис. 4. Изменения: *a* — твердости, *b* — удельного электросопротивления, состаренных при 200 °С сплавов Mg – Gd – Sm с увеличением времени последующего отжига при 300 °С. 1 — Mg – 1,8 % Gd – 5,4 % Sm; 2 — Mg – 4,7 % Gd – 4,7 % Sm; 3 — Mg – 11,3 % Gd – 3,7 % Sm; 4 — Mg – 15,6 % Gd – 2,6 % Sm.

Fig. 4. Changes: *a* — hardness, *b* — electrical resistivity, of the Mg – Gd – Sm alloys aged at 200 °С with increasing time of the following annealing at 300 °С. 1 — Mg – 1.8 % Gd – 5.4 % Sm; 2 — Mg – 4.7 % Gd – 4.7 % Sm; 3 — Mg – 11.3 % Gd – 3.7 % Sm; 4 — Mg – 15.6 % Gd – 2.6 % Sm.

Таблица 2

Твердость и удельное электросопротивление образцов сплава Mg – 4,7 % Gd – 4,7 % Sm, подвергнутых кратковременным отжигам при 250 и 300 °С после закалки и старения 200 °С, 16 ч до максимума твердости

Table 2

Hardness and electrical resistivity of the Mg – 4.7 Gd – 4.7 Sm alloy specimens after short annealing at 250 and 300 °C after quenching and ageing at 200 °C, 16 h up to hardness maximum.

Состояние сплава	Отжиг при 250 °С		Отжиг при 300 °С	
	Твердость, НВ, МПа	Удельное электросопротивление, мкОм·см	Твердость, НВ, МПа	Удельное электросопротивление, мкОм·см
Закаленное	537,8	13,90	536,6	15,44
Старение 200 °С, 16 ч	838,6	10,44	837,4	10,63
Отжиг 5 мин	835,1	10,50	707,8	12,02
Отжиг 10 мин	816,0	10,86	679,7	14,09
Отжиг 20 мин	819,3	11,50	625,1	13,85
Отжиг 40 мин	795,3	11,57	642,1	11,31

ния твердости и удельного электросопротивления закаливали от 520 °С и старили при 200 °С до максимального упрочнения с той же продолжительностью, как и в выше описанных исследованиях сплава Mg – 4,7 % Gd – 4,7 % Sm, в течение 16 ч. После старения до максимального упрочнения при 200 °С образцы сплава отжигали с перерывами от 5 до 40 мин при 250 и 300 °С. Для того, чтобы сократить время нагрева образцов в печи до установленной температуры и получить тем самым более надежные результаты, в печь для нагрева образцов устанавливали массивную плиту из нержавеющей стали, нагревавшуюся вместе с печью. Масса образцов была значительно меньше, чем масса плиты, так что они нагревались до заданной температуры менее 1 мин (около 50 с). Измерения твердости и удельного электросопротивления проводили на одних и тех же образцах. Результаты проведенных экспериментов приведены в табл. 2. Из приведенных данных по удельному электросопротивлению можно сделать вывод, что возврат в сплавах может происходить при обеих температурах уже после выдержки в течение 5 мин с последующим развитием его с увеличением продолжительности выдержки.

Методом оптической микроскопии удалось проследить основные изменения структуры сплавов, начиная от литого состояния и на последующих затем этапах проводимой на них термической обработке. В литом состоянии в структуре сплавов, наряду с магниевым твердым раствором, наблюдали включения интерметаллидов, богатых редкоземельными металлами. Размеры этих включений были невелики, и количество их было

незначительным, учитывая растворимость редкоземельных металлов в твердом магнии. Типичная структура сплавов в литом состоянии приведена на рис. 5а. После гомогенизирующих отжигов включения интерметаллидов практически отсутствовали (рис. 5б). Если они встречались, то очень редко. После старения сплавов при 200 °С до максимума твердости продукты распада пересыщенного магниевое твердого раствора в сплавах в оптическом микроскопе не определяли. Однако, после более длительного старения при 200 °С до 128 ч, при котором имело место существенное разупрочнение, в сплавах с высоким содержанием гадолиния выделившиеся из магниевое твердого раствора частицы наблюдали отчетливо только на границах зерен магниевое твердого раствора. В областях в пределах зерен магниевое твердого раствора протравленная поверхность выглядела неоднородной, что указывало на вероятное присутствие в структуре весьма дисперсных выделившихся частиц, но с размытыми границами. Выделившиеся из пересыщенного магниевое твердого раствора частицы с четко очерченными частицами обнаруживали методом оптической микроскопии лишь после длительных отжигов при температурах возврата.

Метод ТЭМ позволил выявить особенности изменения в структуре сплавов после возврата и последующих отжигов, которые при оптической микроскопии выявить не удавалось. Типичные микроструктуры и соответствующие микродифракции, полученные при исследовании сплавов системы Mg – Gd – Sm методом ТЭМ после отжигов приведены на рис. 6. Оказалось, что эти изменения в структуре сплавов имеют в основном такой же

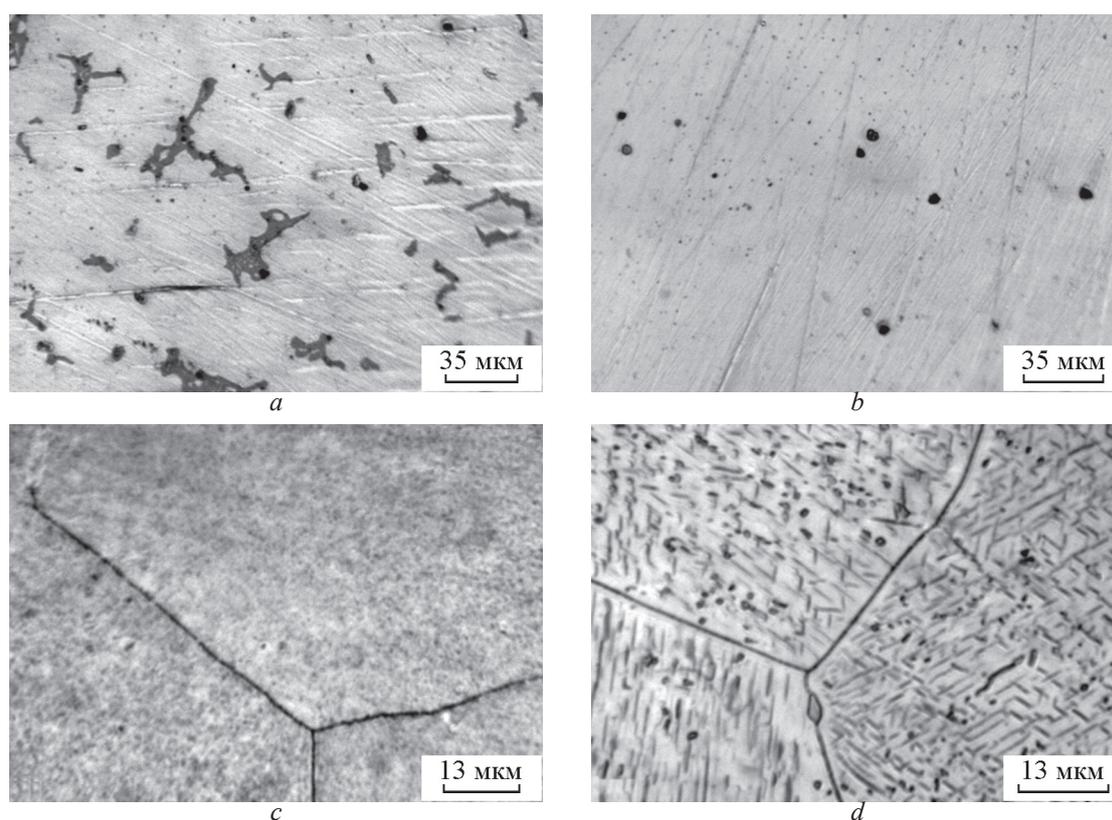


Рис. 5. ОМ изображения микроструктуры сплавов в различном состоянии: *a* — Mg – 11,3 % Gd – 3,7 % Sm, литой; *b* — Mg – 4,7 % Gd – 4,7 % Sm, закаленный; *c* — Mg – 11,3 % Gd – 2,6 % Sm, закалка + старение 200 °С, 128 ч; *d* — Mg – 4,7 % Gd – 4,7 % Sm, закалка + старение 200 °С, 16 ч + отжиг 250 °С, 128 ч.

Fig. 5. Optical microscopy images of typical microstructures of alloys in various conditions: *a* — Mg – 11.3 % Gd – 3.7 % Sm, cast; *b* — Mg – 4.7 % Gd – 4.7 % Sm, quenched; *c* — Mg – 11.3 % Gd – 2.6 % Sm, quenching + ageing 200 °C, 128 h; *d* — Mg – 4.7 % Gd – 4.7 % Sm, quenching + ageing 200 °C, 16 h + annealing 250 °C, 128 h.

характер, как и в случае распада пересыщенного твердого раствора до максимального упрочнения в сплавах магния с гадолинием без возврата [12, 13]. На самой ранней стадии возврата после старения в областях зерен магниевого твердого раствора присутствуют дисперсные пластинчатые включения, расположенные параллельно по определенным плоскостям кристаллической решетки (рис. 6). Границы этих включений размыты, что указывает на их когерентную связь с матрицей. Микродифракция сплава в этом состоянии (рис. 6*b*) характеризуется присутствием сверхструктурных рефлексов, располагающихся четко между рефлексами магниевого твердого раствора определенным образом. Такого рода расположение сверхструктурных рефлексов соответствует существованию в структуре метастабильной фазы β' с базоцентрированной орторомбической решеткой, а когерентная связь между ее частицами и гексагональной магниевого матрицей в основном ответственна за

наибольшее упрочнение сплавов при распаде магниевого твердого раствора [12, 13].

Увеличение продолжительности выдержки отжига с появлением возврата после старения приводило к тому, что в структуре сплавов появлялись крупные пластинчатые частицы с четко очерченными границами, что указывало на слабую когерентную связь их с матрицей. Выделившиеся частицы располагаются параллельно в определенных направлениях на одинаковом расстоянии друг от друга в кристаллической решетке матрицы — магниевого твердого раствора (рис. 6*c*). В связи со сложностью кристаллической решетки эти крупные пластинчатые выделения приводили к появлению на микродифракции очень мелких и расположенных близко друг к другу сверхструктурных рефлексов (рис. 6*d*). Малые размеры и небольшие расстояния друг от друга этих сверхструктурных рефлексов указывают на сложность кристаллической решетки выделившихся частиц.

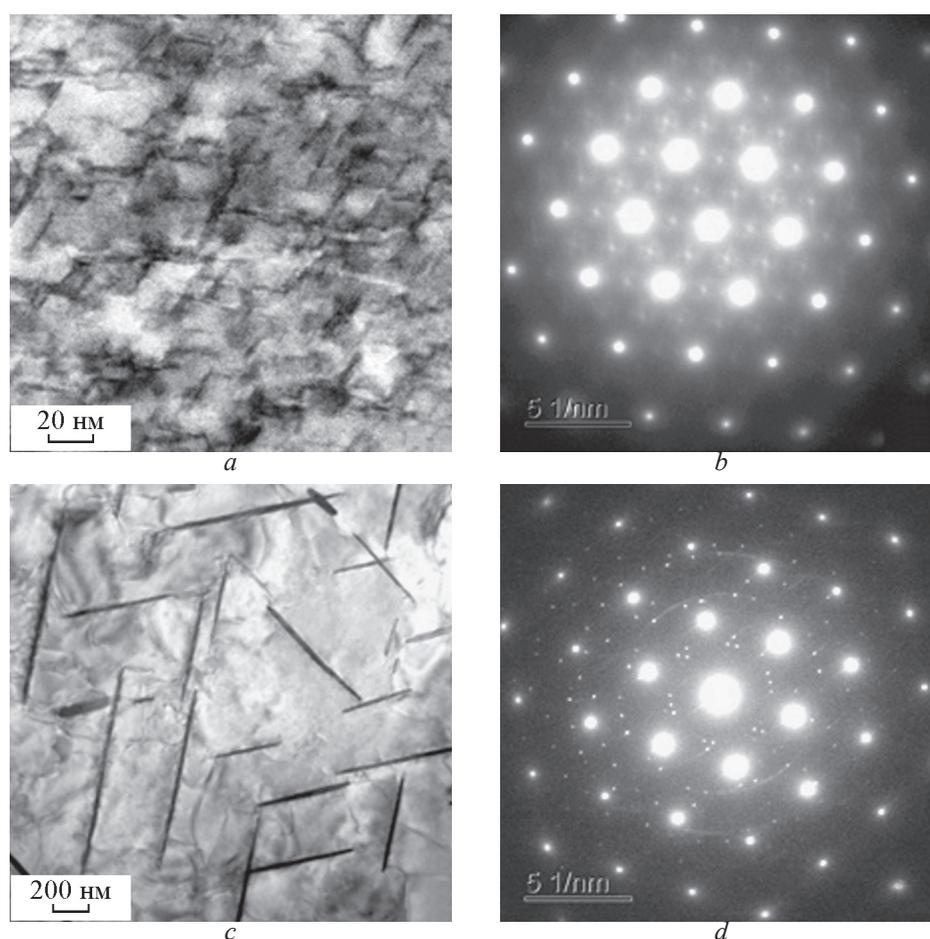


Рис. 6. ТЭМ изображения структуры сплава Mg – 4,7 % Gd – 4,7 % Sm после отжига с возвратом при 250 °С: *a* — выдержка 1 ч, светлое поле; *b* — выдержка 1 ч, микродифракция, ось зоны [001]; *c* — выдержка 32 ч, светлое поле; *d* — выдержка 32 ч, микродифракция, ось зоны [001].

Fig. 6. TEM images of the Mg – 4.7 % Gd – 4.7 % Sm alloy structures, annealing with reversion at 250 °С: *a* — annealing time 1 h, bright field; *b* — annealing time 1 h, electron pattern with axe of zone [001]; *c* — annealing time 32 h, bright field; *d* — annealing time 32 h, electron pattern with axe of zone [001].

Такая структура характерна для двойных сплавов магния с гадолинием после распада магниевого твердого раствора до стадии значительного упрочнения с выделившимися частицами, принадлежащими равновесной фазе [12, 13].

Обсуждение полученных результатов

В результате проведенных исследований показано, что в тройных сплавах системы Mg – Gd – Sm, как и в двойных сплавах магния с гадолинием или с самарием [6], может наблюдаться явление возврата. Это явление состоит в обратном растворении в магниевом твердом растворе выделившихся из него при упрочняющем старении при 200 °С частиц редкоземельных металлов после кратковременных

отжигов при несколько более высоких температурах, 250 и 300 °С, и сопровождается разупрочнением. При продолжении отжигов сплавов при 250 и 300 °С после возврата вновь продолжается распад магниевого твердого раствора, так что происходит его обеднение в большей степени, чем перед возвратом после старения при 200 °С.

В выбранных составах сплавов соотношение между каждым из двух редкоземельных металлов, гадолинием и самарием, % Gd/% Sm, находилось в широких пределах — от 6:1 до 1:3 (в масс. %), и, в соответствии с диаграммой состояния сплавов Mg – Gd – Sm (рис. 1), максимальное суммарное содержание редкоземельных металлов в магниевом твердом растворе после закалки уменьшалось. Это предопределило последовательное уменьше-

ние твердости и удельного электросопротивления сплавов с уменьшением соотношения % Gd/% Sm, которое наблюдается после закалки, старения при 200 °С до максимального упрочнения и последующих отжигов с одинаковой выдержкой при каждой из более высоких температур, 250 и 300 °С.

По величине возврата сплавы можно характеризовать разностью между значениями их твердости и удельного электросопротивления после отжигов при температурах 250 и 300 °С с наименьшей выдержкой 30 мин и в состаренном при 200 °С до максимальной твердости состоянии. При этом оценку величины возврата по разности удельного электросопротивления после возврата и предшествующего ему старению можно рассматривать как более строгую с точки зрения изменений в структуре сплавов. Такого рода оценка показывает, что с уменьшением соотношения % Gd/% Sm редкоземельных металлов в сплавах величина возврата (обратного растворения редкоземельных металлов в твердом магнии), в общем, уменьшается при обеих температурах отжига 250 и 300 °С. Это дает основание считать, что величина возврата в сплавах в основном определяется присутствием в них гадолиния.

Оценка величины возврата по изменению твердости сплавов имеет большее значение с точки зрения поведения при возврате их прочностных характеристик. Однако, эта оценка, в противоположность оценке возврата по удельному электросопротивлению, показывает, что с уменьшением соотношения % Gd/% Sm величина возврата в сплавах, как бы увеличивается. Это можно объяснить тем, что уменьшению твердости при возврате могут способствовать не один, а два фактора. Первый фактор — это обратное растворение упрочняющих частиц в магниевом твердом растворе, определяющее изменение удельного электросопротивления, а второй фактор, который дополнительно снижает твердость, — это, в определенной мере, развитие распада твердого раствора при 250 и 300 °С, сопровождающееся разупрочнением после максимума твердости, достигнутого до этого старением при 200 °С. Снижение твердости после максимума в результате отжигов при 250 и 300 °С может быть вызвано укрупнением оставшихся упрочняющих частиц, содержащих редкоземельные металлы, и частичной потерей их когерентности с матрицей.

Исследование микроструктуры сплавов, в которых произошел возврат и продолжался их отжиг при той же температуре, не выявил появления в них каких-либо других продуктов распада магниевых твердых растворов, помимо тех, которые могут

образовываться в этих сплавах без возврата. Это были продукты распада, характерные для двойных сплавов магния с гадолинием. Учитывая это, следует считать, что разупрочнение сплавов при возврате связано в основном с обратным растворением в магниевом твердом растворе метастабильной фазы β' , образование которой приводит к наибольшему упрочнению при распаде пересыщенного твердого раствора в двойных сплавах Mg – Gd. На такой характер механизма возврата указано в случае стареющих сплавов на основе других металлов [14].

Выводы

Сплавы на основе магния, содержащие совместно два редкоземельных металла, принадлежащие к разным группам: гадолиний (иттриевая группа) и самарий (цериевая группа), склонны к возврату после предшествующего упрочняющего старения. Возврат проявляется при кратковременных нагревах сплавов до температур несколько более высоких, чем температура предшествующего старения, и сопровождается обратным растворением в магниевом твердом растворе выделившихся из него редкоземельных металлов, что приводит к разупрочнению.

Возврат в сплавах Mg – Gd – Sm в основном определяется присутствием в них гадолиния.

Работа выполнялась по гранту РФФИ, проект №18-03-00223-А и государственному заданию № 075-00746-19-00.

Литература

1. Лякишев Н.П. Проблемы и перспективы использования магния в народном хозяйстве. Сб. Магниево-сплавов для современной техники/ Под ред. Н.П.Лякишева. М.: Наука, 1992, с. 4 – 8.
2. Браун Р.Е. Обзор магниевой промышленности. Цветные металлы, 2002, № 4. с. 52 – 56.
3. Bohlen J., Letzig D., Kainer K.U. New perspectives for wrought magnesium alloys. Mater. Sci. Forum. 2007, v. 546 – 549, p. 1 – 10.
4. Дуонова В.А., Гончаренко Е.С., Мухина И.Ю., Уридия З.П., Волкова Е.Ф. Научное наследие академика И.Н. Фридляндера. Современные исследования магниевых и литейных алюминиевых сплавов в ВИАМе. Цветные металлы, 2013, № 9, с. 71 – 78.
5. Mizer D., Peters B.C. A study of precipitation at elevated temperatures in a Mg-8.7%Y alloy. Metallurgical Transactions, 1972, v. 3, no. 12, p. 166 – 170.
6. Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В., Табачкова Н.Ю., Лукьянова Е.А., Тарытина И.Е. Исследование возврата после старения в сплавах магния с разными

- редкоземельными металлами. *Металлы*, 2019, № 3, с. 31 – 37.
7. Rokhlin L.L., Nikitina N.I. Recovery after aging of Mg-Y and Mg-Gd alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, v. 279, p. 166 – 170.
 8. Бондарев Б.И., Кунавская Т.М., Эхина Е.В. Влияние повышенного легирования сплавов системы Mg-Y-Gd на эффект термического упрочнения. Сб. *Металловедение и обработка цветных металлов*. Под ред. А.Ф.Белова. М.: Наука, 1992, с. 191 – 196.
 9. Рохлин Л.Л., Абрикина Н.П. Магниеые сплавы, содержащие самарий. Сб. *Металловедение легких сплавов*. Под ред. А.Ф. Белова. М.: ВИЛС, 1985, с. 139 – 146.
 10. Чухров М.В. Физико-химические процессы, происходящие при плавке. Рафинирование сплавов и повышение их чистоты. Магниеые сплавы. Справочник. Часть 2. М.: *Металлургия*, 1978, с. 8 – 32.
 11. Ferro R., Saccone A., Dobatkina T.V. Gadolinium-magnesium-samarium. Ternary Alloys. A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams. Ed. G. Effenberg, F.Aldering, P.Rogl. Stuttgart (Federal Republic of Germany). MSI, 2000, v. 17, p. 603 – 611.
 12. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л., Никитина Н.И. Кинетика упрочнения и структурные превращения при распаде пересыщенного твердого раствора гадолиния в магнии. Сб. *Металловедение легких сплавов*. Под ред. А.Ф.Белова. М.: ВИЛС, 1985, с. 133 – 139.
 13. Nie J.-F. Precipitation and Hardening in Magnesium Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, v. 43A, p. 3891 – 3939.
 14. Чуистов К.В. Модулированные структуры в стареющих сплавах. Киев: *Наукова думка*, 1975, с. 217.
 5. Mizer D., Peters B.C. A study of precipitation at elevated temperatures in a Mg-8.7% Y alloy. *Metallurgical Transactions*, 1972, vol. 3, no. 12, pp. 166 – 170.
 6. Rokhlin L.L., Dobatkina T.V., Tabachkova N.Yu., Lukyanova E.A., Tarytina I.E. Issledovaniye vozvrata posle stareniya v splavakh magniya s raznymi redkozemelnyimi metallami [Investigation of the return after aging in magnesium alloys with various rare-earth metals]. *Metally — Russian Metallurgy (Metally)*, 2019, no. 3, pp. 31 – 37.
 7. Rokhlin L.L., Nikitina N.I. Recovery after aging of Mg-Y and Mg-Gd alloys. *J. of Alloys and Compounds*, 1998, vol. 279, pp. 166 – 170.
 8. Bondarev B.I., Kunyavskaya T.M., Ekhina E.V. Vliyaniye povyshennogo legirovaniya splavov sistemy Mg-Y-Gd na effekt termicheskogo uprochneniya [The effect of increased alloying of Mg-Y-Gd alloys on the effect of thermal hardening], in book ed. A.F. Belov: *Metallovedeniye i obrabotka tsvetnykh metallov* [Metallurgy and non-ferrous metal processing]. Moscow, Nauka Publ., 1992, pp. 191 – 196.
 9. Rokhlin L.L., Abruikina N.P. Magniyevye splavy, soderzhashchiye samary [Magnesium alloys containing samarium], pp. 139-146, in book ed. A.F. Belov: *Magniyevye splavy, soderzhashchiye samary* [Metallurgy of light alloys]. Moscow, VILS Publ., 1985, 155 p.
 10. Chukhrov M.V. Fiziko-khimicheskiye protsessy, proiskhodyashchiye pri plavke. Rafinirovaniye splavov i povysheniye ikh chistoty. Magniyevye splavy. Spravochnik [Physicochemical processes occurring during melting. Refining alloys and increasing their purity. Magnesium alloys. Handbook. Part 2]. Moscow, Metallurgy Publ., 1978, pp. 8 – 32.
 11. Ferro R., Saccone A., Dobatkina T.V. Gadolinium-magnesium-samarium. Ternary alloys. A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams. Ed. Effenberg G., Aldering F., Rogl P., Stuttgart, MSI Publ., 2000, vol. 17, pp. 603 – 611.
 12. Drits M.E., Rokhlin L.L., Nikitina N.I. Kinetika uprochneniya i strukturnye prevrashcheniya pri raspade peresyshchennogo tverdogo rastvora gadoliniya v magnii [Hardening kinetics and structural transformations during the decomposition of a supersaturated solid solution of gadolinium in magnesium]. pp. 133 – 139, in book ed. A.F. Belov: *Magniyevye splavy, soderzhashchiye samary* [Metallurgy of light alloys]. Moscow, VILS Publ., 1985, 155 p.
 13. Nie J.-F. Precipitation and hardening in magnesium alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, vol. 43A, pp. 3891 – 3939.
 14. Chuistov K.V. *Modulirovannye struktury v stareyushchikh splavakh* [Modulated structures in aging alloys]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1975, 217 p.

References

*Статья поступила в редакцию — 23.06.2020 г.
после доработки — 20.07.2020 г.
принята к публикации — 21.07.2020 г.*

Рохлин Лазарь Леонович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), доктор технических наук, главный научный сотрудник, специалист в области материаловедения магниевых и алюминиевых сплавов. E-mail: rokhlin@imet.ac.ru.

Добаткина Татьяна Владимировна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области металловедения легких сплавов. E-mail: dobat@imet.ac.ru.

Табачкова Наталья Юрьевна — Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (119991, Москва, ГСП-1, ул. Вавилова, 38), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области электронной микроскопии. E-mail: ntabachkova@gmail.com.

Тарытина Ирина Евгеньевна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), научный сотрудник, специалист в области микроструктуры, электрических и механических свойств магниевых сплавов. E-mail: tarytina@yandex.ru.

Лукьянова Елена Александровна — Институт металлургии и материаловедения им.А.А. Байкова Российской академии наук (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области металловедения легких сплавов. E-mail: helenelukyanova@gmail.com.

Phenomenon of reversion after ageing in magnesium alloys with gadolinium and samarium

L. L. Rokhlin, T. V. Dobatkina, N. Yu. Tabachkova, I. E. Tarytina, E. A. Lukyanova

The parameters of reversion after hardening ageing of magnesium alloys containing two rare-earth metals: gadolinium (yttrium group) and samarium (cerium group) were determined at various ratios of their contents. The reversion was observed at short annealing at 250 and 300 °C beginning with 5 minutes after preliminary ageing at 200 °C up to maximum hardening and consisted of significant softening of the alloys then. Measurements of the electrical resistance indicated, that during softening the reverse dissolution of the rare-earth metals in magnesium-base solid solution takes place with diminution of the hardening particles quantity, precipitated during ageing before. The reverse dissolution of the rare-earth metals into solid magnesium increases with elevating annealing temperature after ageing from 250 to 300 °C and with increase of the gadolinium to samarium ratio in the alloys.

Keywords: magnesium alloys, rare-earth metals, reversion after ageing, solid solution decomposition.

Rokhlin Lazar — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49) Dr Sci (Eng), chief researcher, specialist in the field of materials science of the magnesium and aluminum alloys. E-mail: rokhlin@imet.ac.ru.

Dobatkina Tatiana — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), PhD (Eng), leading researcher, specialist in the field of metals science of light alloys. E-mail: dobat@imet.ac.ru.

Tabachkova Natalya — Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences (Moscow, 119994, Vavilova ul, 38) PhD (Phys-Math), senior researcher, specialist in electron microscopy. E-mail: ntabachkova@gvail.com.

Tarytina Irina — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49), researcher, specialist in the field of microstructure, electrical and mechanical properties of magnesium alloys. E-mail: tarytina@yandex.ru.

Lukyanova Elena — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (Moscow, 119334, Leninsky Prospect, 49) PhD (Eng), senior researcher, specialist in the field of materials science of the light alloys. E-mail: helenelukyanova@gmail.com.