

# Упрочнение магниевых сплавов системы Mg-Sm-Tb ультрадисперсными частицами, образовавшимися при распаде пересыщенного твердого раствора

Рохлин Л.Л., Лукьянова Е.А. , Добаткина Т.В. <sup>†</sup>, Королькова И.Г.

Институт metallургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

<sup>†</sup> dob@imet.ac.ru

## The Strengthening of the Mg-Sm-Tb alloys by ultradisperse particles precipitated during decomposition of the supersaturated magnesium solid solution

L.L. Rokhlin, E.A. Lukyanova, T.V. Dobatkina, I.G. Korolkova A.A.Baikov

Institute of Metallurgy and Materials Science RAS

Исследовано упрочнение в результате структурных превращений при распаде пересыщенного твердого раствора на основе магния в сплавах системы Mg-Sm-Tb. Установлено, что в процессе старения при 200, 225 и 250°C из пересыщенного твердого раствора на стадии упрочнения выделяются метастабильная фаза  $\beta'$  с орторомбической кристаллической решеткой и стабильная фаза  $Mg_{24}Tb_5$ . Максимальное упрочнение достигается при старении при 200°C за счет выделения ультрадисперсных частиц метастабильной фазы  $\beta'$ . Самарий предположительно растворяется в продуктах распада магниевого твердого раствора, характерных для сплавов Mg-Tb.

**Ключевые слова:** магниевые сплавы, редкоземельные металлы, распад пересыщенного твердого раствора, структурные превращения.

The strengthening effect resulting from the structure transformations during decomposition of the Mg-base supersaturated solid solution in the Mg-Sm-Tb system alloys was studied. It was established that during aging at 200, 225 and 250°C the metastable  $\beta'$  phase with orthorhombic crystal lattice and the stable  $Mg_{24}Tb_5$  phase precipitated from the supersaturated solid solution at the strengthening stage. The maximum strengthening effect is achieved during aging at 200°C as a result of the precipitation of the ultradisperse particles of the metastable  $\beta'$  phase. Samarium dissolves presumably into the products of the magnesium solid solution decomposition, which are typical for the Mg-Tb alloys.

**Key words:** magnesium alloys, rare-earth metals, decomposition of the supersaturated solid solution, structure transformation.

### 1. Введение

Главным преимуществом магниевых сплавов является то, что они имеют малый удельный вес, сочетающийся с достаточно высокими прочностными свойствами [1]. Это позволяет существенно снизить собственный вес многих конструкций, где они используются. Наиболее высокая прочность достигается в магниевых сплавах, содержащих РЗМ [2, 3]. Среди них сплавы, одновременно содержащие РЗМ разных подгрупп (цериевой и иттриевой), характеризуются наилучшими свойствами [4]. Сплавы Mg-Sm-Tb относятся к такому типу систем. В них каждый из РЗМ принадлежит к разным подгруппам: самарий – к цериевой, тербий – к иттриевой. Ранее

при изучении сплавов данной системы была установлена определенная растворимость самария и тербия в твердом магнии, уменьшающаяся с понижением температуры, что указывало на возможность образования пересыщенных твердых растворов на основе магния и распада их при старении, сопровождающимся упрочнением [5].

Целью настоящего исследования было изучение структурных превращений, которые сопровождают распад пересыщенного твердого раствора в процессе старения и обуславливают упрочнение сплавов.

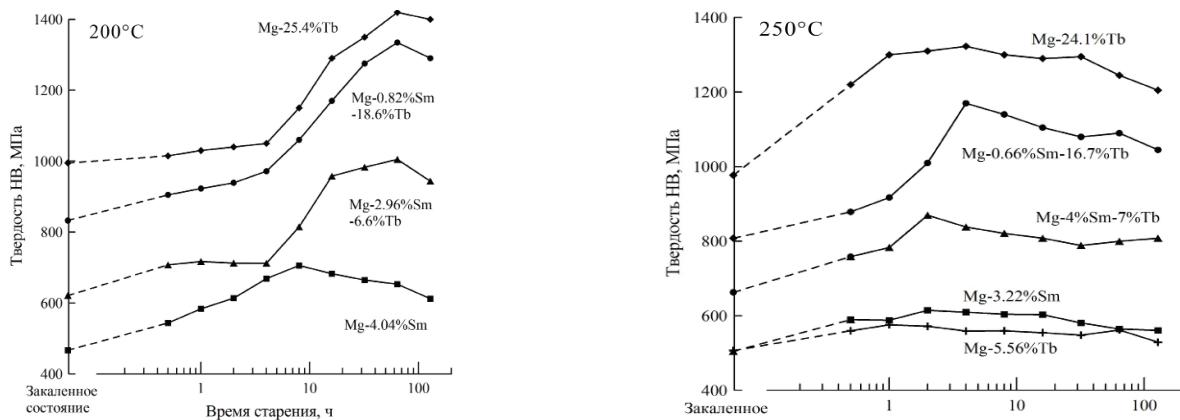


Рис. 1. Изменение твердости сплавов Mg-Sm-Tb с увеличением времени старения при 200°C (а), 250°C (б)

## 2. Материалы и методы исследования

Для приготовления сплавов использовали следующие материалы: магний Mg95 (>99,95% Mg), самарий См-1 (>99,83% Sm), тербий Tb-1 (99,83% Tb). Самарий и тербий вводили в сплавы в виде предварительно приготовленных лигатур: Mg-34,1% Sm, Mg-35,5%Sm, Mg-30%Tb, Mg-39,2%Tb, Mg-37%Tb. Сплавы для исследования, а также лигатуры выплавляли в электрической печи сопротивления в металлических тиглях (сталь 3) с использованием защитного флюса ВИ2, состоящего из смеси солей: (38-46)%MgCl<sub>2</sub>, (32-40)%KCl, (3-5)%CaF<sub>2</sub>, (5-8)%BaCl<sub>2</sub>, 1,5%Mg<sub>2</sub>O, <8%(NaCl+CaCl<sub>2</sub>). Отливали сплавы в толстостенную стальную изложницу, нагретую до 150-200°C, в слитки диаметром 15 мм и высотой 90 мм. Из полученных слитков готовили образцы для измерения твердости и микроструктурных исследований. Образцы выдерживали при температуре 515°C в течение 6 часов с последующей закалкой в воде комнатной температуры, а затем подвергали изотермическому отжигу при температурах 200, 225 и 250°C продолжительностью до 128 часов. Химический состав слитков всех сплавов принимался по химическому анализу, который осуществлялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием индукционной плазмы на приборе Inductivity Coupled Plasma-Atomic Spectrometer, ULTIMA 2C, Jobin-Yvon Firm. Твердость сплавов определяли по методу Бринелля на приборе ТШ-2М при нагрузке 250 кг и диаметре шарика 5 мм. Просвечивающую электронную микроскопию образцов проводили на электронных микроскопах JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ\*. Утонение образцов сплавов для наблюдения в микроскопе осуществляли струйной электролитической полировкой в 1%-ном растворе HClO<sub>4</sub> в спирте или ионной бомбардировкой.

## 3. Результаты исследования и их обсуждение

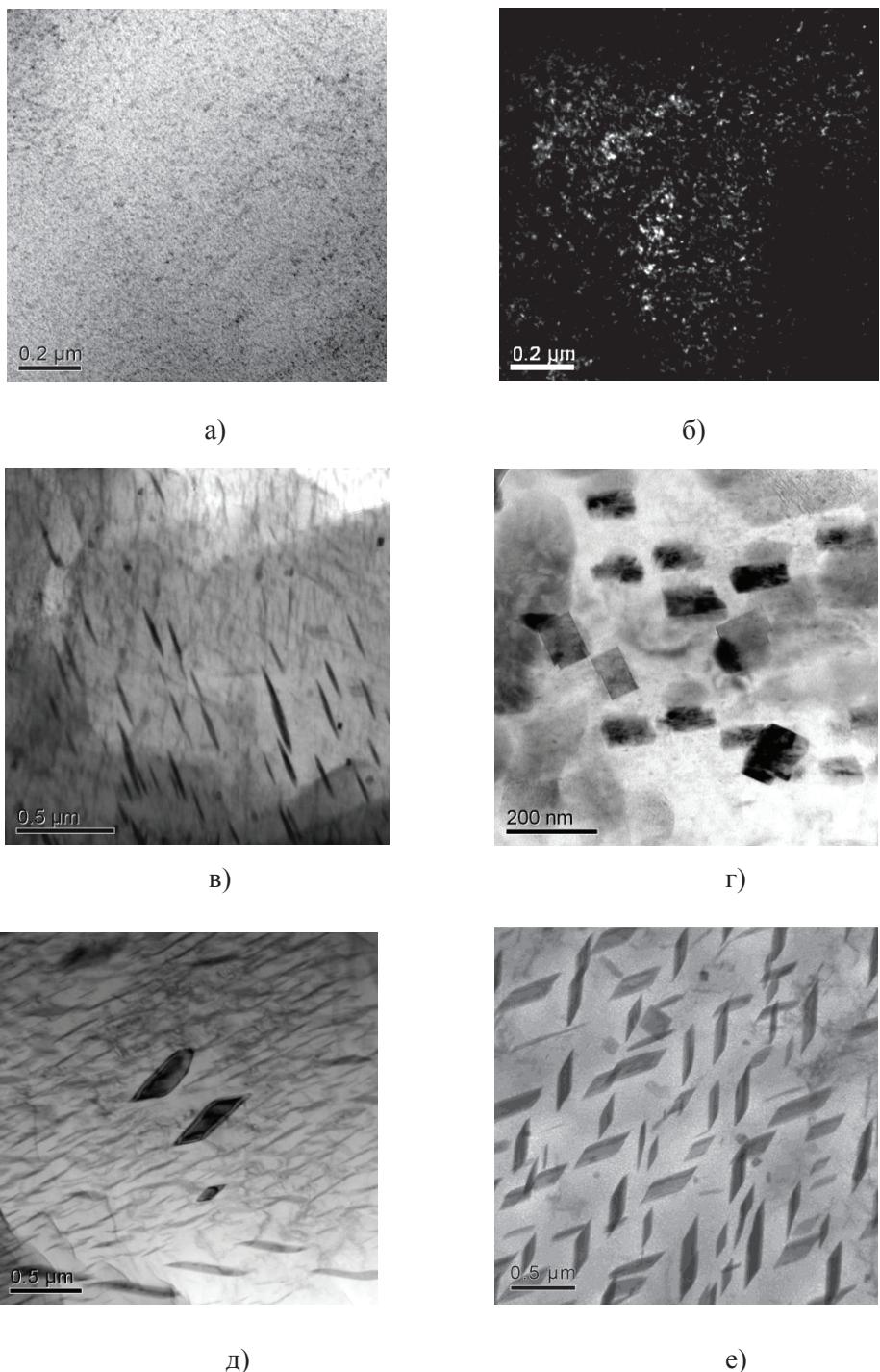
Кривые изменения твердости со временем показали, что сплавы упрочняются при всех использованных температурах старения 200, 225 и 250°C. Как уже было отмечено при изучении старения магниевых сплавов с РЗМ [4], повышение температуры старения выше 200°C ускоряет распад пересыщенного твердого раствора, но снижает значения твердости, соответствующие максимуму упрочнения. На рис. 1 а, б приведены результаты изме-

рения твердости при температурах 200 и 250°C. Следует отметить, что увеличение содержания тербия приводит к увеличению эффекта упрочнения и абсолютных значений твердости.

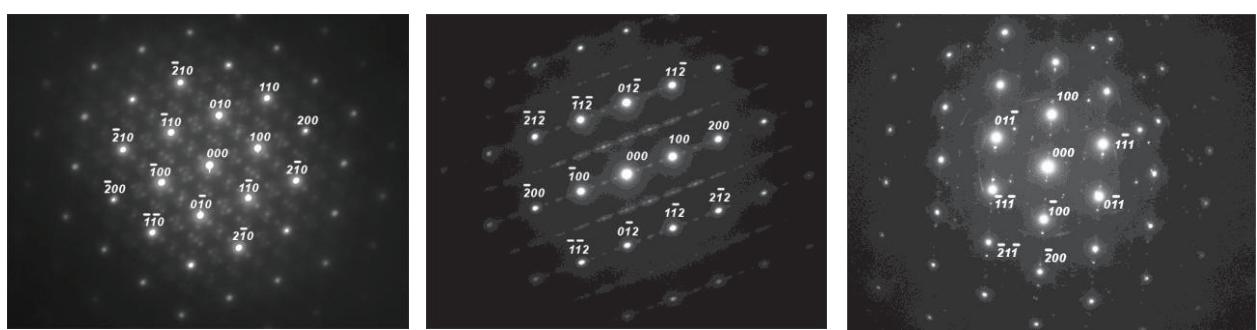
Изучение продуктов распада пересыщенного твердого раствора, обуславливающих упрочнение в процессе изотермического старения сплавов системы Mg-Sm-Tb, проводили методом электронной микроскопии на просвет на сплавах двух составов: Mg-3,05%Sm-8,94%Tb и Mg-4,35%Sm-11,5%Tb, которые близки по составу к тройным сплавам с приблизительно таким же соотношением тербия и самария (~2,5), использованных для построения кривых твердости. В закаленном состоянии признаков распада или упорядочения магниевого твердого раствора в исследованных сплавах обнаружено не было. После старения при 200°C, 8 ч, которое приводит к заметному повышению твердости, в структуре обоих исследованных сплавов отчетливыми выделениями кристаллов фаз, богатых редкоземельными металлами, не наблюдалось, однако выявлялась неоднородность в структуре зерен (рис. 2 а), свидетельствующая о начале распада магниевого твердого раствора. Характерные электронограммы от двух различным способом ориентированных зерен приведены на рис. 3 а, б.

Расшифровка системы сверхструктурных рефлексов на этих электронограммах указывает на образование в структуре сплавов фазы с орторомбической решеткой, установленной ранее при изучении распада пересыщенного твердого раствора в магниевых сплавах, содержащих тербий, и обозначаемой  $\beta'$  [6]. Фаза  $\beta'$  имеет когерентную связь с магниевой матрицей, о чем свидетельствует размытость границ ее частиц. Типичная микроструктура в темном поле в сверхструктурном рефлексе от образовавшихся частиц в сплаве приведена на рис. 16. Размер упрочняющих частиц составляет около 30 нм.

Повышение температуры старения до 225°C приводит к укрупнению продуктов распада магниевого твердого раствора. На рис. 2 в, г представлена структура сплава Mg-3,05%Sm-8,94%Tb, отожженного при 225°C с выдержкой при этой температуре 32 ч, соответствующей максимуму твердости при указанной температуре. Выделившиеся частицы имеют форму пластин (рис. 2 в) или прямоугольного параллелепипеда (рис. 2 г). Также следует отметить, что выделившиеся частицы имеют как четко очерченные границы, так и размытые грани-



**Рис.2.** Электронные микрофотографии сплавов: а, б) Mg-4,35%Sm-11,5%Tb после старения 200°C, 8 ч (а-светлое поле, б- темное поле); в, г) Mg-3,05%Sm-8,94%Tb после старения 225°C, 32 ч; д) Mg-4,35%Sm-11,5%Tb после старения 250°C, 64 ч; е) Mg-3,05%Sm-8,94%Tb после старения 250°C, 64 ч



**Рис.3.** Электронограммы сплавов: а, б) Mg-4,35%Sm-11,5%Tb после старения 200°C, 8 ч; в) Mg-4,35%Sm-11,5%Tb после старения 250°C, 64 ч

цы с матрицей. С увеличением времени старения число частиц с четко очерченными границами возрастает. Микродифракция от участка, в структуре которого наряду с магниевой матрицей преобладали частицы с размытыми границами, показала, что в результате распада пересыщенного твердого раствора при 225°C образовалась фаза с той же орторомбической структурой, что и при температуре старения 200°C, 8 ч (рис. 3 а,б), то есть фаза  $\beta'$ . При этом размер упрочняющих фаз при 225°C, 32 ч с размытыми границами составил 80-240 нм, а с четкими границами – 175-500 нм.

В случае старения при температуре 250°C в структуре сплавов также наблюдали присутствие двух видов частиц: с размытыми границами и с четко очерченными границами, как и в случае старения при 225°C, только размер упрочняющих частиц с четко очерченными границами увеличился до 1500 нм, а метастабильной орторомбической  $\beta'$  фазы не превысил 200 нм (рис. 2 д). На рис. 2 е приведена структура сплава Mg-4,35%Sm-11,5%Tb, отожженного при 250°C в течение 64 ч, где вместе с магниевым твердым раствором присутствует фаза в основном с четко очерченными границами. Электронограмма, полученная с места, где в основном присутствуют выделения с четко очерченными границами, приведена на рис. 3 в. Она отличается от электронограмм, характеризующих  $\beta'$  фазу с орторомбической решеткой, большим числом сверхструктурных рефлексов, располагающихся на меньшем расстоянии друг от друга. Согласно тройной диаграмме состояния Mg-Sm-Tb [5], в равновесии с магниевым твердым раствором находятся фазы  $Mg_{24}Tb_5$  и  $Mg_{41}Sm_5$ , имеющие параметры кристаллических решеток  $a=1,1283$  нм и  $a=1,477$  нм,  $c=1,032$  нм соответственно [7], что значительно больше параметров кристаллической решетки  $a=0,32094$  нм  $c=0,52106$  нм магниевого твердого раствора [7]. Поэтому можно предположить, что сверхструктурные рефлексы с малыми расстояниями между ними принадлежат одной из равновесных фаз, находящейся в равновесии с магниевым твердым раствором. Поскольку было установлено, что метастабильная орторомбическая фаза характерна для распада в двойных сплавах Mg-Tb, то можно предполагать, что крупные частицы с четко очерченными границами принадлежат равновесной фазе  $Mg_{24}Tb_5$ . При исследованных температурах старения признаков распада магниевого твердого раствора, характерного для двойных сплавов с редкоземельными металлами церевой подгруппы, к которой принадлежит самарий, электронномикроскопическим методом выявить не удалось. Принимая во внимание значительную растворимость самария в равновесной фазе  $Mg_{24}Tb_5$  [5], можно предположить, что присутствующий в тройных сплавах самарий входит в продукты распада магниевого твердого раствора, характерные для сплавов Mg-Tb, влияя тем самым на упрочнение при старении. Таким образом, упрочнение магниевых сплавов системы Mg-Sm-Tb при старении в интервале температур 200-250°C происходит за счет выделения метастабильной орторомбической фазы  $\beta'$  и стабильной фазы  $Mg_{24}Tb_5$ , в которых предположительно растворяется самарий.

Размер упрочняющих частиц даже при температуре 250°C не превышает 800 нм для фазы с орторомбической структурой и 1500 нм для фазы  $Mg_{24}Tb_5$ .

#### 4. Заключение

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 массовых процентных содержаний тербия и самария.

Установлено, что упрочнение в процессе распада пересыщенного твердого раствора на основе магния в сплавах системы Mg-Sm-Tb с отношением содержаний тербия и самария, близким к 2,5, при исследованных температурах старения обеспечивается образованием пластинчатых выделений метастабильной орторомбической фазы  $\beta'$  и пластинчатых выделений равновесной фазы  $Mg_{24}Tb_5$ . Самарий предположительно входит в состав продуктов распада магниевого твердого раствора, характерных для распада в двойных сплавах Mg-Tb.

Размер упрочняющих частиц увеличивается с повышением температуры старения от 30 нм при 200°C до 1,5 мкм при 250°C.

*Работа была выполнена в рамках Программы ОХНМ-2.*

\* Электронномикроскопические исследования проводились в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» Н.Ю. Табачковой и в Белгородском государственном университете.

#### Литература

1. Магниевые сплавы: Справочник; в 2-х частях; Ч. 2. Технология производства и свойства отливок и деформированных полуфабрикатов. Под ред. И.И. Гурьева, М.В. Чухрова. М.: Металлургия, 1978, 296 с.
2. Rokhlin L.L. Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals. London-New York: Taylor and Francis, 2003, 245 p.
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. Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В., Никитина Н.И., Тимофеев В.Н., Тарытина И.Е. Влияние церия на кинетику распада пересыщенного твердого раствора в сплавах Mg-Y. ФММ, 2005. Т. 100, № 2, С. 70-75.
5. Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В., Лукьянова Е.А., Королькова И.Г., Поликанова А.С. Исследование фазовых равновесий в богатых магнием сплавах системы Mg-Sm-Tb в твердом состоянии. Металлы, 2010, № 4, С. 99-106.
6. Рохлин Л.Л., Тарытина И.Е. Исследование распада пересыщенного твердого раствора в сплаве магния с 23 масс.% тербия. ФММ, 1985, Т.59., №6, С.1188-1193.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник; в 3-х томах; Т. 3. Под общей ред. Н.П.Лякишева. М.: Машиностроение, 1999, 872с.