



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

АВДЮХИНА АНАСТАСИЯ АЛЕКСЕЕВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА,
СТРУКТУРЫ, МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРЕССОВАННЫХ
ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МАГНИЕВЫХ
СПЛАВОВ МА2-1 И МА14**

Специальность 05.16.01 - Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор

Осинцев Олег Евгеньевич

Москва – 2017

Содержание

	Введение.....	4
Глава 1	Общая характеристика деформируемых магниевых сплавов.....	10
	1.1 Магний как основа деформируемых магниевых сплавов.....	10
	1.2 Деформируемые магниевые сплавы.....	19
	1.2.1 Сплавы средней и высокой прочности.....	19
	1.2.2 Сплавы, легированные отдельными редкоземельными металлами.....	37
	1.2.3 Ультралегкие магниевые сплавы на основе системы Mg-Li.....	43
	1.3 Быстрозакристаллизованные магниевые сплавы.....	47
	1.4 Текстура и анизотропия механических свойств.....	54
	Заключение.....	59
Глава 2	Материалы для исследование, способы их получения и методика проведения эксперимента.....	62
	2.1 Материалы и изготовление полуфабрикатов.....	62
	2.1.1 Получение литой заготовки методом гранулирования.	64
	2.1.2 Получение литой заготовки методом полунепрерывного литья.....	67
	2.1.3 Получение прессованных полуфабрикатов.....	69
	2.2 Методика изучения структуры и определения свойств сплавов.....	72
	2.2.1 Исследование структуры сплавов.....	72
	2.2.2 Методика определения механических свойств сплавов.....	73
	2.2.3 Исследование содержания газовых примесей в гранулах сплавов МА14 и МА2-1.....	73
	2.3 Рентгеноструктурный анализ.....	75
	2.3.1 Текстуальный анализ, метод обратных полюсных фигур	73
Глава 3	Исследование структуры литой заготовки и формирования оксидной пленки на поверхности гранул.....	79
	3.1 Исследование структуры литой заготовки.....	79
	3.2 Исследование механизма выделения газовых примесей из гранул сплавов МА14 и МА2-1.....	91

Выводы по главе 3.....	95
Глава 4 Исследование механических свойств, структуры, текстуры прессованных полуфабрикатов из гранулированных сплавов МА2-1 и МА14.....	97
4.1 Особенности технологии прессования магниевых сплавов с использованием заготовок из слитков и гранул.....	97
4.2 Механические свойства прессованных полуфабрикатов из слитков и гранул сплавов МА2-1 и МА14	106
4.3 Исследование формирования текстуры в прессованных полуфабрикатах из сплавов МА2-1 и МА14, полученных из слитков и гранул.....	110
Выводы по главе 4.....	117
Глава 5 Исследование текстуры и анизотропии механических свойств деформированных полуфабрикатов из сплавов МА2-1 и МА14...	119
5.1 Текстура и анизотропия механических свойств прессованных прутков из сплавов МА14 и МА2-1.....	119
5.2 Исследование текстуры и анизотропии механических свойств труб из сплава МА14, полученных методом гранульной технологии.....	142
Выводы по главе 5.....	153
Общие выводы.....	154
Список литературы.....	157
Приложения.....	169

Введение

Актуальность темы исследования

Развитие авиакосмической техники, приборостроения, автомобильной промышленности и других отраслей машиностроения требует использования в конструкциях качественно новых легких и высокопрочных материалов, отличающихся высокими эксплуатационными свойствами, и более совершенными технологиями получения из них полуфабрикатов и изделий. К таким материалам относится деформируемые магниевые сплавы. Главным достоинством этих сплавов перед другими конструкционными материалами является малая плотность магния, что позволяет облегчить металлические конструкции, в частности, в авиации, ракетной техники и на транспорте [1-3]. Из деформируемых магниевых сплавов изготавливают детали автомобилей и самолётов, а в последние годы магниевые сплавы стали широко применяться в электронной промышленности и приборостроении.

Однако, магниевые сплавы, как конструкционный материал, имеют ряд серьезных недостатков:

— низкий предел текучести на сжатие вдоль направления вытяжки прессованных профилей, что существенно ограничивает применение магниевых сплавов в машиностроительных конструкциях;

— относительно низкая технологическая пластичность, обусловленная дефицитом легких систем скольжения [4-7], в этом отношении магниевые сплавы существенно уступают сплавам на основе других металлов с ГЦК решеткой.

Поэтому использование метода быстрой кристаллизации дает возможность повышения механических свойств, в частности предела текучести на сжатие и технологической пластичности для магниевых сплавов и является актуальной задачей.

Как показал опыт работы с алюминиевыми, магниевыми и никелевыми сплавами, добиться получения нового комплекса физико-механических свойств

полуфабрикатов позволяют высокие скорости охлаждения при кристаллизации литой заготовки [8-12]. В настоящей работе была применена технология гранульной металлургии, которая позволяет обеспечить существенное диспергирование структуры, повышение предельной растворимости легирующих компонентов в твердом растворе, изменение морфологии структурных составляющих и получение новых метастабильных фаз за счет увеличения скорости охлаждения при кристаллизации до $10^3 \div 10^5$ К/с [9-14].

В качестве объекта исследования были выбраны два широко применяющихся в промышленности деформируемых магниевых сплава [1-3]: сплав средней прочности МА2-1 (Mg-Al-Zn-Mn) и высокопрочный сплав МА14 (Mg-Zn-Zr). К достоинствам этих сплавов так же относится то, что они не содержат дефицитных и дорогих редкоземельных металлов (РЗМ), а также переходных металлов IIIA группы (скандий, иттрий).

Цель работы:

С использованием различных методов быстрой кристаллизации и проведения всесторонних исследований структуры и свойств, включая рентгеноструктурный анализ с построением полюсных фигур, разработать опытно-промышленную технологию получения прессованных полуфабрикатов из быстрозакристаллизованных магниевых сплавов МА2-1 и МА14.

Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. На основе анализа литературных данных и предварительных экспериментов выбрать оптимальные параметры технологии получения гранул из сплавов МА2-1 и МА14, включающие охлаждающие среды и режимы дегазации.
2. Разработать технологии прессования полуфабрикатов (прутков, полос, труб) сплавов МА2-1 и МА14 с определением температурно-скоростных режимов деформации и режимов упрочняющей термообработки (для сплава МА14).
3. Провести сравнительные механические испытания на растяжение и сжатие в долевом и поперечном направлениях прутков из сплавов МА2-1 и

МА14, а также труб из сплава МА14, оценить уровень прочностных свойств и их анизотропию для полуфабрикатов, полученных из гранул и слитков.

4. Исследовать текстуру полуфабрикатов сплавов МА2-1 и МА14 с построением количественных обратных полюсных фигур, рассчитать из текстурных данных факторы Шмида для базисного скольжения и проанализировать особенности анизотропии механических свойств полуфабрикатов на основе текстурных характеристик анизотропии.

Научная новизна

1. На основании изучения кинетики выделения газовых примесей при дегазации гранул из магниевых сплавов МА2-1 и МА14 установлено, что поверхностный водород наиболее интенсивно выделяется в трех температурных интервалах и на этом основании рекомендуется использовать ступенчатый нагрев при дегазации с выдержками при температурах наиболее интенсивного выделения водорода.

2. Впервые для получения гранул из сплава МА14 в качестве охлаждающей среды использовали газообразный гелий, который благодаря более высокой теплопроводности по сравнению с жидким азотом обеспечил более высокую скорость кристаллизации, что способствовало диспергированию структуры: размера дендритного параметра и частиц интерметаллидных фаз на границах дендритных ячеек.

3. Показано, что в деформированных из гранул полуфабрикатах из сплавов МА2-1 и МА14 интенсивность призматической текстуры существенно ниже, чем в прутках из слитка из-за того, что между гранулами на начальных стадиях формоизменения отсутствует жесткое сцепление, в результате чего снижается доля энергии деформации, идущей на текстурообразование.

4. Установлено, что ослабление призматической текстуры в прессованных из гранул полуфабрикатах из сплавов МА2-1 и МА14 способствует повышению предела текучести на сжатие в осевом направлении прутков, а пониженное сцепление между гранулами по сравнению с зёрнами в

слитке приводит к снижению прочности на растяжение в поперечном направлении прутков.

5. Предложена методика количественной оценки вклада кристаллографической и механической текстуры в анизотропию свойств магниевых полуфабрикатов с помощью коэффициентов «текстурной» и «прочностной» анизотропии.

Теоретическая и практическая значимость:

1. На основании анализа теплофизических свойств охлаждающих сред при получении гранул произведена замена охлаждения литой заготовки в жидком азоте на охлаждение в газообразном гелии и разработана на этой основе технология получения гранулированных прессованных полуфабрикатов из сплавов МА2-1 и МА14.

2. В результате установления закономерностей и механизма процесса дегазации гранул вместо традиционного дегазационного отжига с длительной выдержкой предложен более экономичный режим отжига со ступенчатым нагревом с кратковременными выдержками при трех температурах 75, 250 и 400°С, при которых наиболее интенсивно удаляется поверхностный водород из металла.

3. Показана возможность изготовления прессованных полуфабрикатов из гранул по упрощенной и более экономичной технологии: прессованием непосредственно из насыпанных в контейнер гранул, минуя операции компактирования и дегазации (бескапсульное прессование).

4. Показано, что предел текучести при сжатии в осевом направлении для полуфабрикатов из гранул значительно выше, чем для изделий из слитка, что связано со снижением интенсивности призматической текстуры прутков из гранул по сравнению с прутками, полученными из слитка: для сплава МА2-1: 114 МПа для прутка из слитка и 168 МПа для гранулированного сплава; для сплава МА14 соответственно 162 и 268 МПа, последний показатель является рекордным для магниевых сплавов.

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, государственные стандарты РФ.

При выполнении работы были использованы современные методы исследования: металлографический, рентгеноструктурный и масс-спектрометрический анализы, испытания на растяжение, сжатие и ударную вязкость.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработаны оптимальные параметры технологии получения гранул из сплавов МА2-1 и МА14, включающие охлаждающие среды и режимы дегазации.
2. Разработаны технологии прессования полуфабрикатов (прутков, полос, труб) из сплавов МА2-1 и МА14, полученных из гранул и слитков с определением температурно-скоростных режимов деформации.
3. Проведены сравнительные механические испытания на растяжение и сжатие в долевом и поперечном направлениях и оценен уровень прочностных свойств и их анизотропия для полуфабрикатов, полученных из гранул и слитков сплавов МА2-1 и МА14.
4. Исследована текстура полуфабрикатов сплавов МА2-1 и МА14 с построением количественных обратных полюсных фигур и проанализированы особенности анизотропии механических свойств полуфабрикатов на основе текстурных характеристик анизотропии.

Степень достоверности результатов

Все результаты получены на поверенном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения, испытания и измерения проводились в соответствии с требованиями ГОСТ, достоверность результатов подтверждается хорошим совпадением экспериментальных данных и теоретических расчетов, использованием методов математической статистики при обработке результатов.

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 9 международных и российских семинарах и конференциях, в том числе: XXXVII «Гагаринские чтения» 2011г., Всероссийская с международным участием научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» 2011г., Новые материалы и технологии 2012г., Всероссийская с международным участием научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» 2012г., Международные молодежные научно-технические чтения им. А.Ф. Можайского 2013 г., конференция «Современные магниевые и литейные алюминиевые сплавы» к 100-летию со дня рождения выдающегося ученого, д.т.н., профессора М.Б. Альтмана, 2013г., Третья научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «исследования и перспективные разработки в машиностроении», XLII «Гагаринские чтения», 2016г., XLIII «Гагаринские чтения», 2017г.

Глава 1. Общая характеристика деформируемых магниевых сплавов

1.1 Магний как основа деформируемых магниевых сплавов

Магний является основой наиболее легких конструкционных сплавов [1,3,4-7,15-18]. Магний двухвалентный металл, по химическим свойствам он относится к щелочноземельным металлам. Температура плавления магния 651°C. Плотность магния (1738 кг/м³) самая низкая среди конструкционных металлов (табл.1.1). Он в 4,5 раза легче железа, в 2,6 раза легче титана и в 1,6 раза легче алюминия.

Табл. 1.1 Основные свойства магния [1,5-8]

Свойства	Значение
Атомный номер	12
Атомная масса	24,32
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1738
Температура плавления, °С	650
Температура кипения, °С	1107
Атомный диаметр, нм	0,320
Скрытая теплота плавления, кДж/кг	357
Скрытая теплота испарения, кДж/кг	5498
Удельная теплоёмкость при 20 Дж/(кг·К)°С,	1047,6
Удельная теплопроводность при 20 °С, Вт/(м·К)	167
Коэффициент линейного расширения при 25 °С, К ⁻¹	26·10 ⁶
Модуль нормальной упругости, ГПа	44,1
Модуль сдвига, ГПа	17,854

Магний – химически активным металл. Его пониженная коррозионная стойкость определяется слабыми защитными свойствами оксидной пленки MgO. При нагреве до температуры 400°C и выше резко возрастает скорость окисления магния, окисная пленка становится рыхлой, пористой, вследствие чего облегчается доступ кислорода к поверхности металла. Таким образом, оксидная пленка на магнии не обладает достаточными защитными свойствами при повышенных температурах [19].

Магний имеет ГП решетку с соотношением осей $c/a = 1,625$ ($c=0,52$ нм, $a=0,32$ нм), которое немного ниже идеального осевого отношения $c/a = 1,633$ для для плотноупакованных ГП-кристаллов.

Для магния, также, как и для большинства металлов и сплавов с ГПУ решеткой механические свойства и их анизотропия в значительной степени зависит от механизма деформации. Это, прежде всего, связано с тем, что в отличие от металлов с кубической решеткой, в которых основные системы сдвига равномерно распределены в пространстве, в металлах с ГП решеткой все направления сдвига для наиболее легко активируемых систем скольжения находятся в базисной плоскости и поэтому существуют направления в пространстве, в которых сдвиговые напряжения равны нулю, что вынуждает действовать другие системы с более высокими критическими напряжениями сдвига [20-23].

Поэтому проблеме действующих механизмов деформации в ГП металлах уделяется повышенное внимание [24-39]. В работе [24] проанализированы различные аспекты этой проблемы. Согласно закону Шмида, для монокристалла скольжение начинается тогда, когда касательное напряжение достигнет критической величины для какой-либо системы сдвига m .

$$\sigma_T = \tau_k^{(m)} / (\cos \lambda \cos \phi) \quad (1.1)$$

где $\cos \lambda \cos \phi$ - фактор Шмида

Пластическое течение в ГПУ кристаллах осуществляется скольжением в базисной (0001), призматических $\{10\bar{1}0\}$ и пирамидальных $\{10\bar{1}1\}$ плоскостях в плотноупакованном направлении $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, а также в направлении $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ в плоскостях $\{10\bar{1}1\}$ или $\{11\bar{2}2\}$. Кроме скольжения в деформации участвуют не менее семи типов двойникования, одна из которых $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}1 \rangle$ показана на рис.1.1 в.

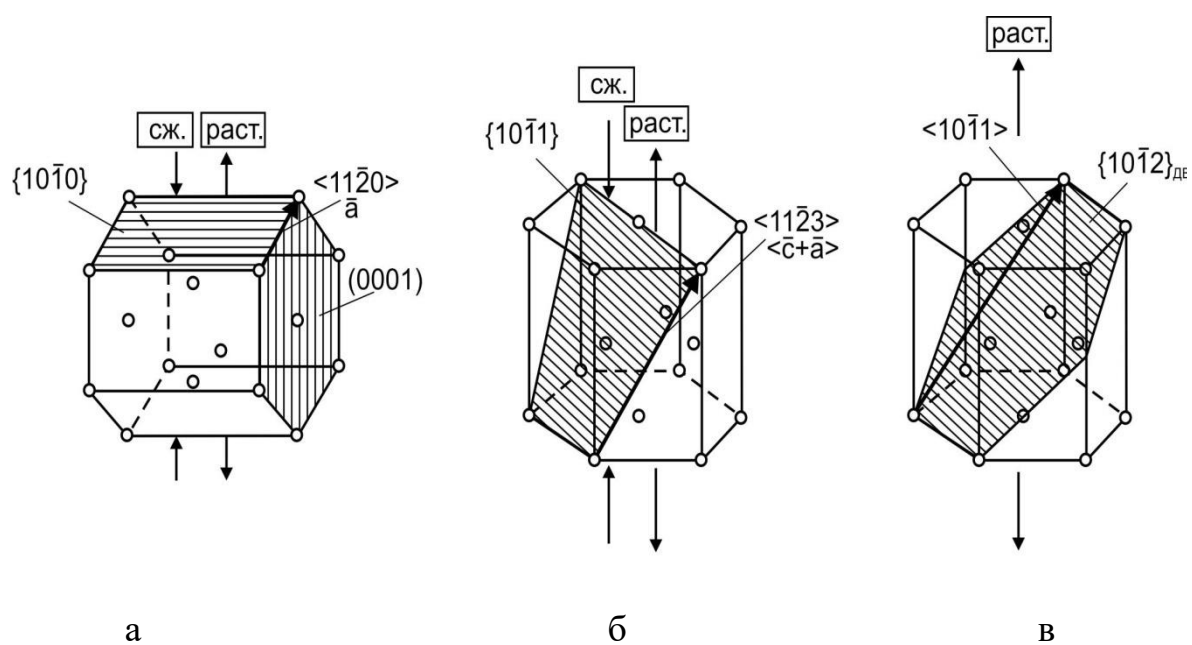


Рис. 1.1. Механизмы деформации ГП металлов [24]

Напряжение, необходимое для преодоления дислокацией потенциального барьера (напряжение Пайерлса), равно:

$$\sigma_n = [2\mu/(1-\nu)] \exp(-4\pi\xi/b) \quad (1.2)$$

где μ - модуль сдвига; ν - коэффициент Пуассона, b - вектор Бюргерса, 2ξ - ширина дислокации, $\xi = d/2(1-\nu)$ для краевой дислокации; $\xi = d/2$ - для винтовой дислокации, d - межплоскостное расстояние.

Напряжение Пайерлса минимально для систем скольжения с минимальными векторами Бюргерса и в плоскостях с максимальным расстоянием d между соседними плоскостями. Для ГП кристалла отношение b/d равно $2a/c$ для $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ скольжения и $2/\sqrt{3}$ для $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ скольжения. Исходя из этого для ГП металлов с отношением осей $c/a > 1,73$ предпочтительно базисное, а для $c/a < 1,73$ - призматическое скольжение. Однако, для ГП металлов этот критерий не выполняется.

Для объяснения предпочтительности базисной или призматической систем скольжения используют концепцию расщепления полных дислокаций на частичные в базисной и призматической плоскостях. Полагают, что высокие значения энергии дефекта упаковки в Be, Mg, Cd, Zn сравнению с энергией дефекта упаковки в призматической плоскости способствует предпочтительности базисного скольжения, для Ti_α , Zr_α и Hf_α ситуация обратная и предпочтительно призматическое скольжение.

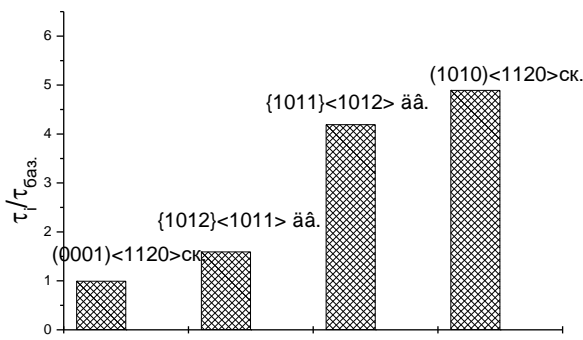
Пластическая деформация в ГПУ металлах осуществляется не только скольжением, но и двойникованием. Во всех ГП-металлах наблюдают, по крайней мере, один тип деформационного двойникования – $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}1 \rangle$. Активность двойникования в ГП металлах обусловлена тем, что системы скольжения в плотноупакованном направлении не дают компоненты деформации в направлении оси "с".

Двойниковые системы в силу полярности сдвига могут действовать только при сжатии или только при растяжении вдоль оси «с», так система $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}1 \rangle$, которая действует только при сжатии вдоль «с» для Zn и Cd с осевым

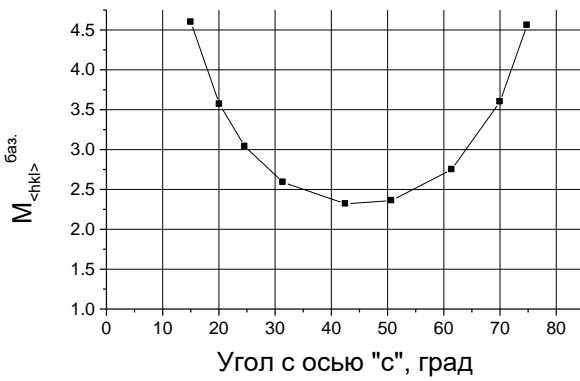
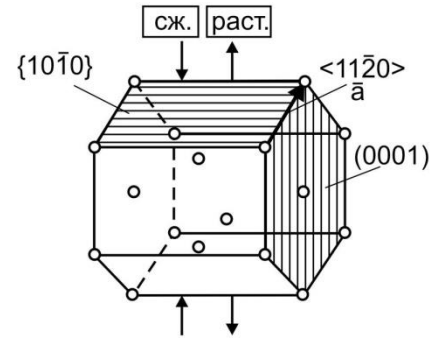
отношением $>1,73$ и при растяжении вдоль «с» для остальных ГП металлов, включая магний. Лишь скольжение в неплотноупакованном $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ направлении дает все пять независимых систем сдвига, необходимых для объемной деформации поликристалла (условие Мизеса), однако эта система активизируется при очень высоких критических напряжениях сдвига.

Ориентационная зависимость прочности кристаллов магния принципиально отличается от аналогичной зависимости для сплавов на основе титана. Основное различие состоит в том, что в магнии наиболее легкой системой сдвига является базисное скольжение, а в титане - призматическое. На рис. 1.2 а приведены относительные значения критических скалывающих напряжений для основных систем в магнии [25], а на рис. 1.2 б и 1.2 в – зависимости от угла с осью «с» ГП решетки обратных факторов Шмида (факторов Закса) для базисного и призматического скольжения. Факторы Закса более удобны для анализа по сравнению с факторами Шмида, т.к. прочность пропорциональна факторам Закса. Из этих рисунков видно, что минимальная прочность соответствует ориентировкам, составляющими углы $20-70^\circ$ с осью «с» для которых факторы Закса для базисного скольжения минимальны. Наиболее близко к этим ориентировкам направление ПН, для которого и наблюдаются минимальные значения прочности. Максимальную прочность должны иметь ориентировки, составляющие менее 20° и более 70° к оси «с». Для титана, для которого активно призматическое скольжение (рис.1.2 в), наиболее прочными будут только близкие к базисные ориентировки.

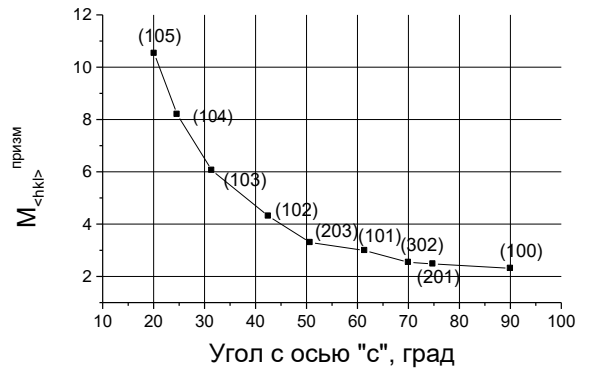
Двойникование является важным механизмом деформации магниевых сплавов, поскольку способствует выполнению условия Мизеса, согласно которому требуется не менее пяти независимых систем сдвига для обеспечения однородной деформации поликристаллического агрегата и этому вопросу посвящено множество работ [32-39].



(a)



(б)



(в)

Рис. 1.2. Относительные значения критических скалывающих напряжений для различных систем сдвига магнезия (а) и зависимости от угла с осью «с» факторов Закса для базисного (б) и призматического (в) скольжения [25]

На рис. 1.3 приведены схемы переориентировки решетки ГП кристалла в результате простого двойникования (а) и повторного двойникования (б), при котором двойникование активируется внутри первичного двойника [32].

В работе [39] показано, что объемная доля рекристаллизованных зерен, сформированная внутри двойников, была сильно недооценена. В особенности это относится к рекристаллизованным зернам, образованным из вторичных двойников, которые вносят основной вклад в модификацию текстуры, что полностью противоречит точке зрения, о которой сообщалось в последние десятилетия. Предпочтительные места образования зародышей, последующий рост зерна и эволюция текстуры рекристаллизации во вторичных двойниках были отслежены в течение всего процесса отжига. Механизмы рекристаллизации, связанные с различными двойниковыми типами, двойниковыми вариантами, пересечениями двойник-двойник, двойник-граница зерна тщательно отслеживались. Эти данные могут привести к новому пониманию для разработки новых деформируемых сплавов и улучшения формуемости коммерческих сплавов.

Показано [39], что рекристаллизация внутри $\{10\bar{1}2\}$ «растягивающих» двойников (tension twins - TTW) редко возникает, поскольку матрица внутри этих двойников неблагоприятно ориентирована для базисного скольжения. Это объясняется тем, что это двойникование происходит для ориентаций оси растяжения вблизи оси «с» или сжатия вдоль «а» и переориентация на 86° относительно оси $[1\bar{2}10]$ (табл. 1.2) приводит к близким к нулю факторам Шмида для базисного скольжением. Напротив, рекристаллизация внутри $\{10\bar{1}1\}$ «сжимающих» двойников (compression twins- CTW) и $\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$ вторичных двойников (double twins-DTW) наблюдается часто и она стимулируется накоплением дефектов вызванным базисным скольжением, происходящим внутри этих двойников. Это приводит к накоплению внутренней энергии на границах, поскольку дислокации не могут проникать через границы двойников и облегчают последующую рекристаллизацию и рост зерен.

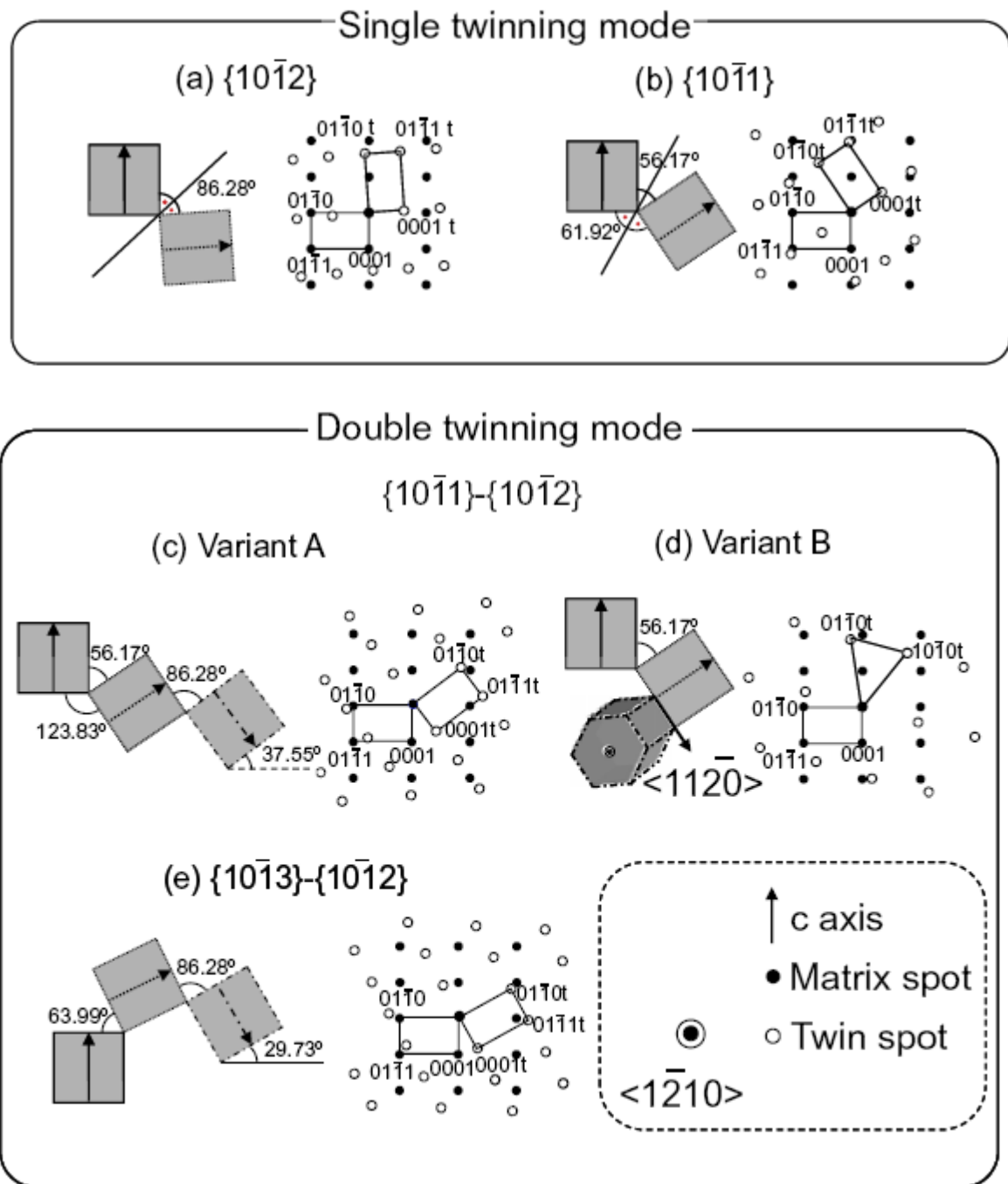


Рис. 1.3. Схемы простого двойникового (а) и повторного двойникового (б) [32]

Тем не менее, рекристаллизованные зерна внутри СТW и DTW не могут расти за пределами границ двойников, они поглощаются другими зернами и поэтому они вносят ограниченный вклад в окончательную модификацию текстуры всего материала. Предпочтительным местом зародышеобразования для рекристаллизации, наблюдаемым в этой работе, было $\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$ вторичные двойники (DTW). Почти все рекристаллизованные зерна были получены из DTW и DTW-GB -пересечений даже после отжига в течение 18 мин, и все DTW рекристаллизовывались на ранней стадии отжига. Однако во время последующего роста рекристаллизованные зерна внутри отдельных ламелей DTW тормозились и поглощались другими рекристаллизованными зернами. Таким образом, их вклад в рекристаллизованную текстуру был ограничен. Напротив, рекристаллизационные зерна, происходящие из пересечений DTW-DTW и DTW-GB, легко перерастают в деформированные первоначальные зерна, а затем даже в соседние деформированные зерна, быстро распространяясь в области с более высокой запасенной энергией. Рекристаллизованные зерна, зародившиеся на пересечениях DTW-DTW и DTW-GB, росли в направлении деформированных зерен на протяжении всего отжига. После 378-минутного отжига объемная доля рекристаллизованных зерен был $\sim 75,7\%$, тогда как объемная доля, возникающая из, DTW-DTW и DTW-GB составляла $\sim 52,9\%$, т.е. почти 70% от всех рекристаллизованных зерен.

Табл. 1.2. Разориентация матрицы и первичных или вторичных двойников, наблюдаемых в магниевых сплавах [39]

Тип двойника	Угол разориентировки/ось
$\{10\bar{1}1\}$	$56^{\circ} \langle 1\bar{2}10 \rangle$
$\{10\bar{1}2\}$	$86^{\circ} \langle 1\bar{2}10 \rangle$
$\{10\bar{1}3\}$	$64^{\circ} \langle 1\bar{2}10 \rangle$
$\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$	$38^{\circ} \langle 1\bar{2}10 \rangle$
$\{10\bar{1}3\}$ - $\{10\bar{1}2\}$	$22^{\circ} \langle 1\bar{2}10 \rangle$

Магниевого сплавы находят применение в качестве легких конструкционных материалов [1,2,40-42]. Основными их потребителями являются авиационная техника, летательные аппараты, в том числе и изделия, используемые в космосе. В связи с высокой удельной прочностью магниевые сплавы привлекают внимание как материал для использования в деталях современных автомобилей. Это должно обеспечить снижение собственного веса и тем самым улучшить их динамические характеристики и уменьшить расход топлива [1-3].

Имеются и другие применения, где высокая удельная прочность магниевых сплавов оказывается решающим фактором для их применения – это спортивные изделия. Магниевого сплавы, например, могут использоваться в качестве легких конструкционных материалов теннисных ракеток и других видов спортивного оборудования: в спортивных велосипедах, авиамоделях и т.д. [2-4]. Магниевого сплавы могут также использоваться в виде материалов со специальными физическими и химическими свойствами [41-43]. Так, вследствие малого затухания ультразвука в мегагерцовом диапазоне частот магниевые сплавы используются в радиотехнических устройствах в качестве материалов звукопроводов ультразвуковых линий задержки [40], а также в качестве материалов активаторов стартеров люминесцентных ламп [2].

1.2 Деформируемые магниевые сплавы

1.2.1 Сплавы средней и высокой прочности

В последние десятилетия увеличилась доля использования магниевых сплавов в виде легких конструкционных материалов в автомобильной промышленности, в авиакосмической технике, в качестве различных деталей в изделиях электроники и оптических приборах [44-53].

Все компоненты, входящие в состав магниевых сплавов можно, как и в алюминиевых [54,55], разделить на три группы: основные легирующие элементы, которые входят в относительно больших количествах, они определяют систему легирования, базовые диаграммы состояния, механизмы упрочнения и возможность упрочнения при термической обработке; малые добавки и примеси. Одни и те же элементы могут относиться к разным группам в зависимости от их

количества и состава сплава [55]. Например, в деформируемых магниевых сплавах такие элементы, как никель, железо и медь, являются наиболее вредными примесями, так как они снижают технологическую пластичность и коррозионную стойкость, и их содержание должно ограничиваться и строго контролироваться.

Рассмотрим характер физико-химического взаимодействия магния с некоторыми металлами. Отображением этого взаимодействия являются диаграммы состояния [56-59].

С рядом элементов магний практически не взаимодействует и не образует сплавы. Присутствие их в магниевых сплавах возможно только в незначительных количествах и рассматривается как примесь. К таким элементам относятся важнейшие тугоплавкие металлы, а также железо. Магний не сплавляется со щелочными металлами, исключая литий. Магний образует сплавы во всем интервале концентраций с тяжелыми металлами, такими как свинец, олово, висмут, индий и т.д., а кадмий образует с магнием непрерывный ряд твердых растворов. Во многих системах сплавов на основе магния имеются весьма устойчивые интерметаллические соединения и т.д.

В качестве основных легирующих элементов в большинстве промышленных деформируемых сплавов используют алюминий, цинк, неодим, цирконий и литий. Именно эти элементы определяют главные особенности структуры и свойств сплавов.

Алюминий имеет предельную растворимость в магнии при эвтектической температуре 437°C равной 12,7% и с понижением температуры она резко уменьшается до 1,7% при 150°C [57-59]. В системе Mg-Al ближайшая к магнию промежуточная γ -фаза переменного состава на основе конгруэнтно-плавящегося соединения $\gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ (56%) участвует совместно α_{Mg} при температуре 437°C в эвтектической реакции $L \leftrightarrow \alpha_{\text{Mg}} + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ (рис. 1.4).

Цинк, как и алюминий, является наиболее распространенным основным легирующим элементом в магниевых сплавах общего назначения, он доступен и не дорог, как остальные компоненты.

В системе Mg-Zn в равновесии с α_{Mg} раствором находится промежуточная фаза MgZn (73%Zn) [56,59], образующая по перитектической реакции $L + \text{Mg}_2\text{Zn}_3 \rightarrow \text{MgZn}$ при температуре 347°C (рис. 1.5). Максимальная растворимость цинка в твердом магнии составляет ~ 8,2% и с понижением температуры резко уменьшается до 1,6% при 150°C.

Цирконий с магнием промежуточных фаз не образует. При концентрациях циркония $Zr < 0,6\%$ из жидкости первично кристаллизуется твердый раствор магния α_{Zr} на основе циркония в магнии (рис.1.6), при температуре 654°C осуществляется перитектическое превращение [59].

Марганец используется как основной легирующий элемент в деформируемых магниевых сплавах. Он не образует с магнием промежуточных соединений, в нем в твердом состоянии магний практически не растворяется. При температуре 652°C марганец участвует с магниевым твердым раствором в перитектическом превращении $L + \alpha_{\text{Mn}} \rightarrow \alpha_{\text{Mg}}$ (рис.1.7).

При этой температуре достигается предельная растворимость марганца в магнии 3,4%. С понижением температуры она резко уменьшается практически до нуля уже при 200°C. Однако сплавы системы Mg-Mn упрочняющей термической обработке не подвергаются из-за невысокой концентрации марганца в твердом растворе и недостаточной дисперсности марганцевой фазы. Основная цель легирования магния марганцем – улучшение коррозионной стойкости и свариваемости.

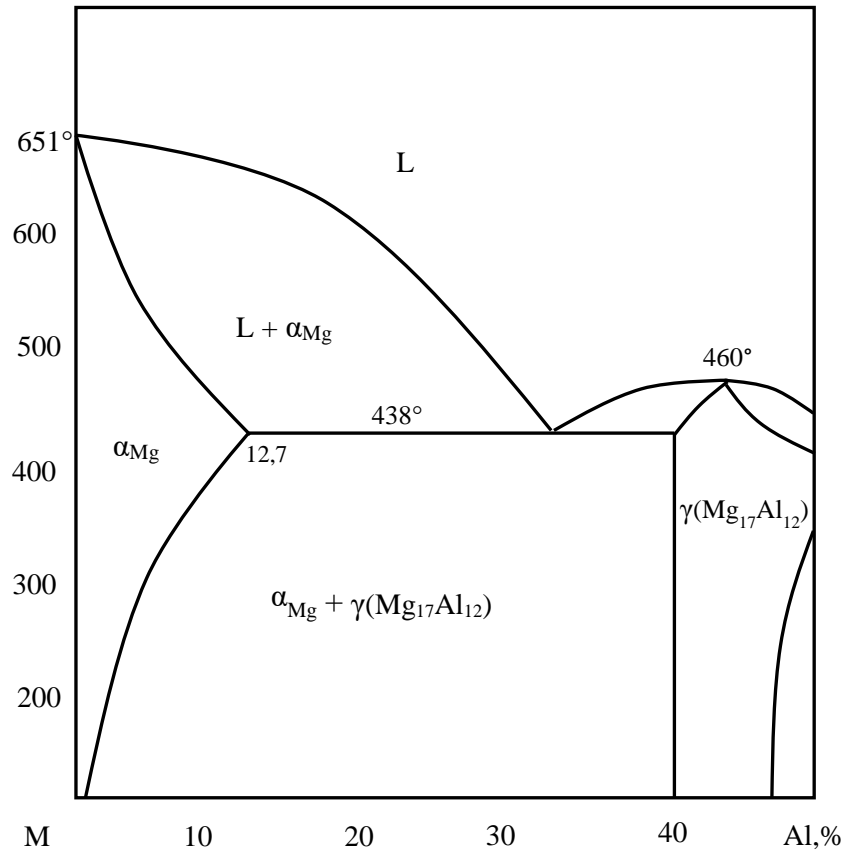


Рис. 1.4 Диаграмма состояния Mg-Al

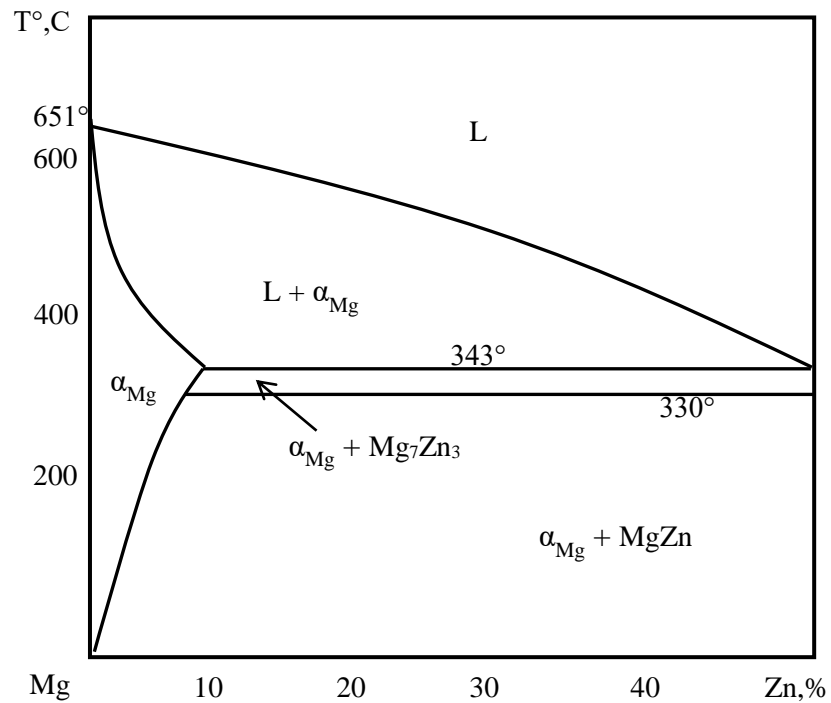


Рис. 1.5 Диаграмма состояния Mg-Zn

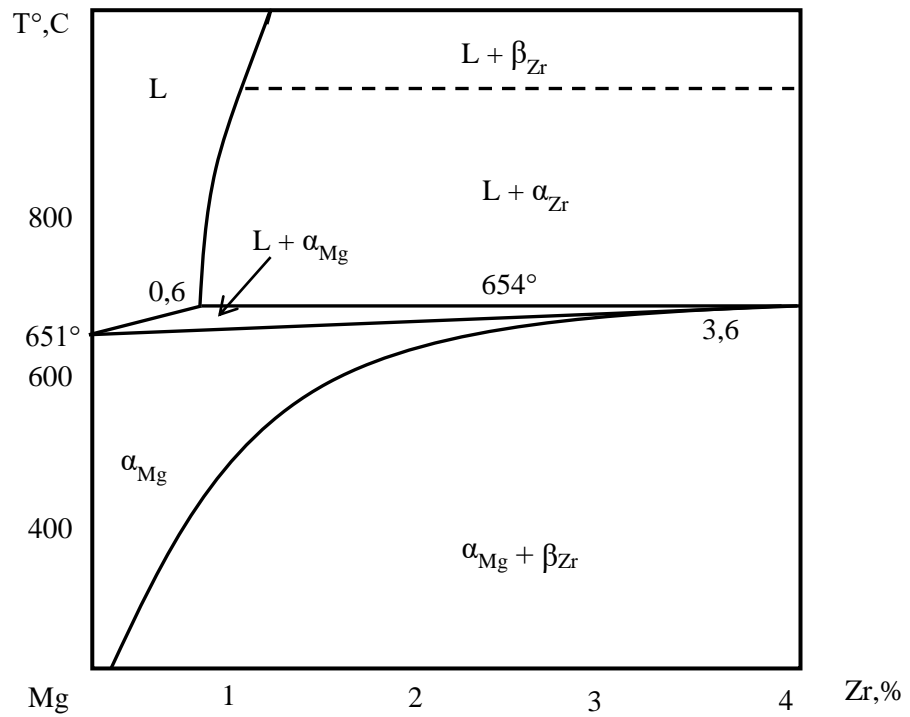


Рис. 1.6 Диаграмма состояния Mg-Zr

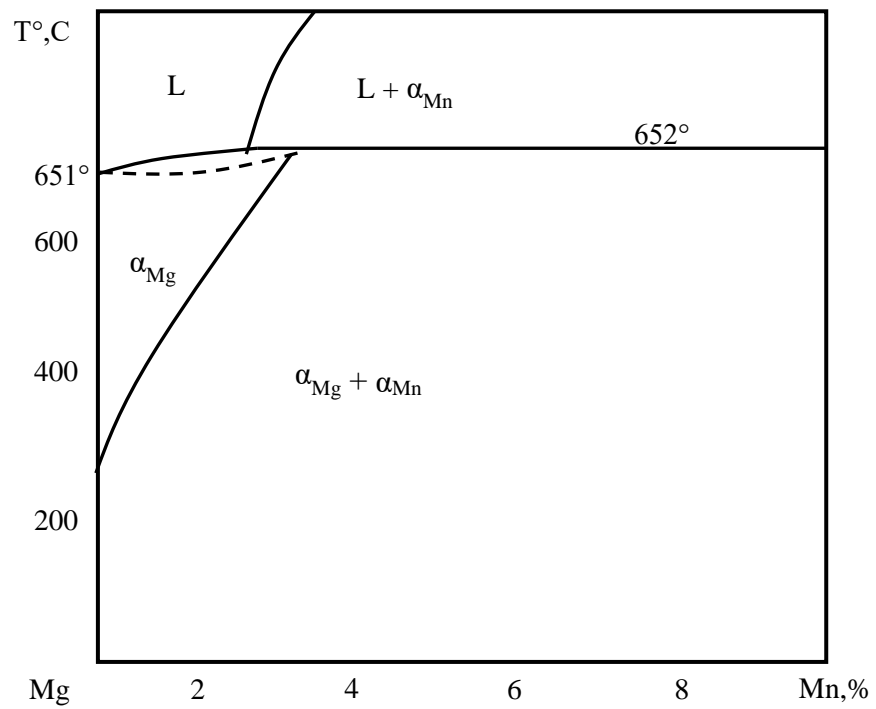


Рис. 1.7 Диаграмма состояния Mg-Mn

Церий образует с магнием систему с несколькими промежуточными фазами [56,57,59]. Ближайшая к магнию является инконгруэнтно-плавящаяся промежуточная фаза Mg_9Ce (39,03%Ce) постоянного состава (рис.1.8). При температуре 590°C эта фаза с магниевым твердым раствором α_{Mg} участвует в эвтектической реакции $L \rightarrow \alpha_{Mg} + Mg_9Ce$. Максимальная растворимость церия в магнии при эвтектической температуре составляет 0,74% и уменьшается при понижении температуры (рис.1.8). Дисперсные включения фазы Mg_9Ce способствуют измельчению зерна α_{Mg} -твердого раствора, повышению пластичности и прочности.

Неодим образует с магнием несколько промежуточных фаз. Ближайшая к магнию фаза Mg_9Nd (39,5%Nd) [57] способствует повышению сопротивления ползучести сплавов (рис.1.9). Образование этой фазы при старении приводит к повышению прочности за счет создания дисперсной гетерогенной структуры [59].

Другие редкоземельные металлы (РЗМ) вводят преимущественно в жаропрочные магниевые сплавы для повышения жаропрочности, технологических свойств и снижения окисляемости при нагревах за счет получения высокой дисперсности продуктов распада твердого раствора при старении [1,2].

Деформируемые магниевые сплавы предназначены для производства полуфабрикатов различными методами обработки давлением. Структура магниевых сплавов формируется в зависимости от условий их получения. Деформируемые полуфабрикаты из магниевых сплавов получают в виде листов, плит, длинномерных профилей различного сечения, труб, штамповок и поковок. Российские деформируемые сплавы маркируют буквами «МА».

Так как основными легирующими элементами в деформируемых магниевых сплавах являются Al, Zn, Zr, Mn, Li, а также La, Ce, Nd и другие РЗМ, то сплавы рассмотрены по группам, в зависимости от той системы, к которой они относятся по своему химическому составу [1,2].

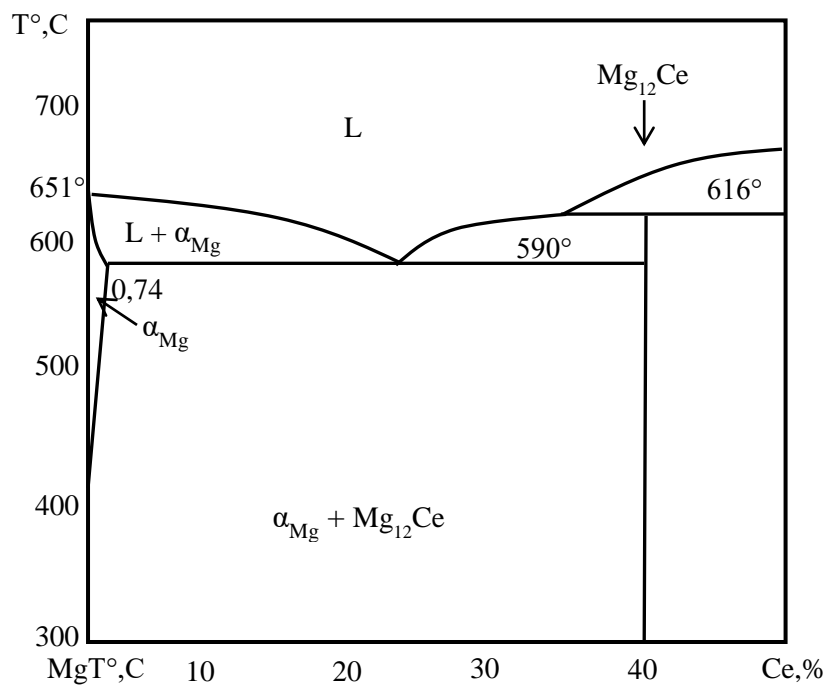


Рис. 1.8 Диаграмма состояния Mg-Ce

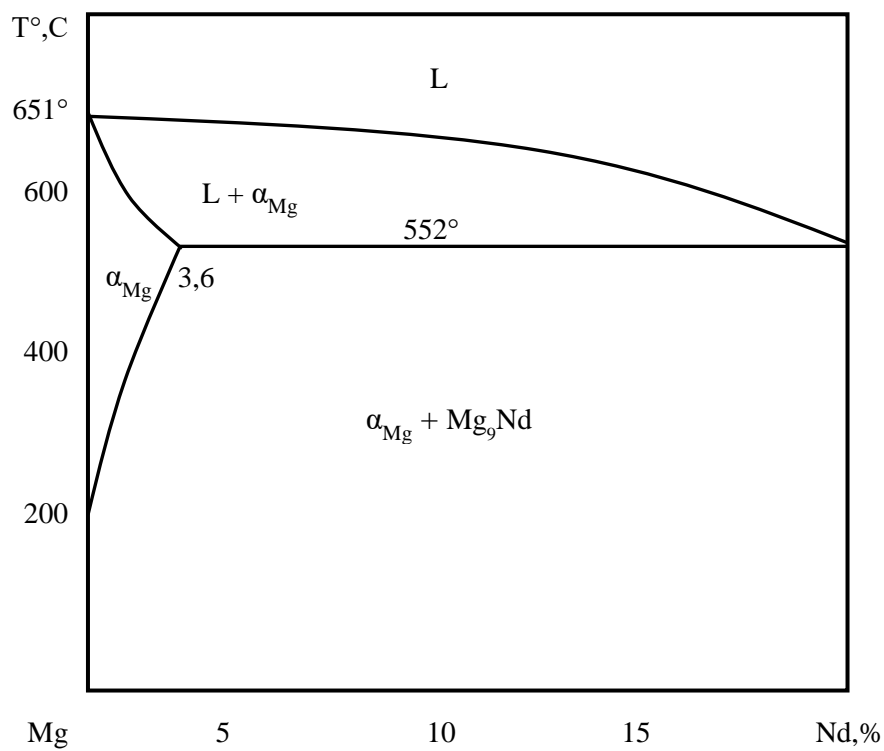


Рис. 1.9 Диаграмма состояния Mg-Nd

Структура слитков всех деформируемых магниевых сплавов состоит из первичных кристаллов магниевых твердых растворов α_{Mg} и неравновесной эвтектики, которая в результате вырождения представлена выделениями отдельных фаз по границам зерен магниевых твердых растворов. При нагреве под закалку неравновесные избыточные фазы переходят в твердый раствор, увеличивая концентрацию в нем легирующих компонентов. Пересыщенные растворы на основе магния, за исключением сплавов на основе РЗМ, фиксируются при сравнительно малых скоростях охлаждения. Поэтому магниевые сплавы обычно закалывают на воздухе, иногда в кипящей воде.

Естественного старения в магниевых сплавах не происходит (за исключением сплавов Mg-Li). После закалки магниевые сплавы подвергают искусственному старению, которое по продолжительности процесса значительно дольше, чем у алюминиевых. Следует отметить, что магниевые сплавы часто не подвергают старению. Это связано с тем, что в состаренном состоянии для многих сплавов характерна пониженная пластичность и слабое упрочнение из-за прерывистого распада раствора по границам зерен [1].

Термически упрочняемые магниевые сплавы после горячей обработки давлением подвергают закалке без старения, часто с охлаждением на воздухе, или закалке с последующим старением.

Этому по ГОСТ 2856-79 соответствуют следующие виды термической обработки:

- T1 – искусственное старение после литья;
- T2 – отжиг;
- T4 – закалка на воздухе;
- T6 – закалка на воздухе и старение;
- T61 – закалка в воду и старение.

Закономерности структурных изменений в магниевых сплавах при обработке давлением следующие [1,2].

После холодной пластической деформации при комнатной или низких температурах пластичность магния и его сплавов мала. Поэтому их обработку

давлением проводят при повышенных температурах. К холодной деформации можно отнести только правку прессованных изделий. При холодной и теплой прокатке с обжатием 1-3% за проход появляются узкие и короткие полосы (полосы сжатия) расположенные равномерно по сечению листа, наклоненные под углом 40-50° к направлению прокатки. Полосы деформации являются концентраторами напряжений. Излом таких образцов всегда проходит вдоль полос деформации. Увеличить пластичность можно, подняв температуру деформации до температуры начала рекристаллизации.

Прессованные полуфабрикаты из сплавов, не содержащих циркония, имеют полностью рекристаллизованную структуру. Она характеризуется равноосным зерном 10-30 мкм. В сплавах с цирконием почти всегда наблюдается ярко выраженная строчечность вдоль направления прессования: рекристаллизованные зерна имеют характерную прямоугольную форму. Такая форма вызвана тем, что рост зерен в поперечном направлении тормозится гидридами циркония, гидриды не склонны к коагуляции, поэтому тормозящее действие их сохраняется до высоких температур [1]. Нерекристаллизованная структура в полуфабрикатах магниевых сплавов дает возможность повысить прочностные свойства на 20-30%.

Деформируемые магниевые сплавы (ГОСТ 14957-76) подразделяют на следующие основные группы [1, 2]:

- сплавы средней прочности;
- высокопрочные сплавы;
- жаропрочные сплавы, легированные РЗМ;
- ультралегкие сплавы, легированные литием.

Состав основных деформируемых сплавов приведен в табл. 1.1.

Как показывает анализ двойных диаграмм состояния, Al и Zn обладают высокой растворимостью в магнии (рис.1.5), которая сохраняется и в тройной системе Mg-Al-Zn (рис.1.10). Растворяясь в магнии, алюминий и цинк обеспечивают достаточно большой эффект растворного упрочнения. Поэтому промышленные сплавы системы Mg-Al-Zn, содержащие 4-8% Al, 0,2-1,5% Zn, составляют довольно многочисленную группу сплавов средней и высокой

прочности (табл.1.3). Чрезмерно большие концентрации алюминия приводят к понижению пластичности и ухудшают деформационные возможности сплавов в горячем и холодном состояниях [1, 3, 59]. Цинк не только повышает прочность, но и относительное удлинение сплавов магния с алюминием. Однако при содержании больше 1,5% Zr, обрабатываемость давлением сплавов системы Mg-Al-Zn ухудшается [3, 59]. Марганец в эти сплавы вводится в основном для повышения коррозионной стойкости.

Табл. 1.3 Состав основных деформируемых магниевых сплавов (ГОСТ 14957-76) [1, 3, 59].

Марка	Основная система	Среднее содержание легирующих элементов (Mg–остальное), %						
		Al	Zn	Zr	Mn	Cd	РЗМ	Прочие элементы
Магниевые сплавы средней прочности								
MA1	Mg-Mn	-	-	-	1,9	-	-	-
MA2	Mg-Al-Zn	3,5	0,5	-	0,3	-	-	-
MA8	Mg-Mn-Ce	-	-	-	1,8	-	0,3Ce	-
Высокопрочные магниевые сплавы								
MA2-1	Mg-Al-Zn	4,5	1,2	-	0,5	-	-	-
MA5	Mg-Al-Zn	8,5	0,5	-	0,3	-	-	-
MA14	Mg-Zn-Zr	-	5,5	0,6	-	-	-	-
MA15	Mg-Zn-Zr	-	3,0	0,7	-	1,6	0,9La	-
MA19	Mg-Zn-Nd	-	6,3	-	-	0,6	1,7Nd	-
MA20	Mg-Zn-Zr-Ce	-	0,8	0,1	-	-	0,2Ce	-
Жаропрочные магниевые сплавы								
MA11	Mg-Nd	-	-	-	-	-	3,0Nd	-
MA12	Mg-Nd	-	-	0,5	-	-	3,0Nd	-
Ультралегкие магниевые сплавы								
MA21	Mg-Li	5,0	1,4	-	4,0	0,3	-	8,5Li
MA18	Mg-Li	0,7	2,3	-	-	0,3	0,3Ce	11,0Li

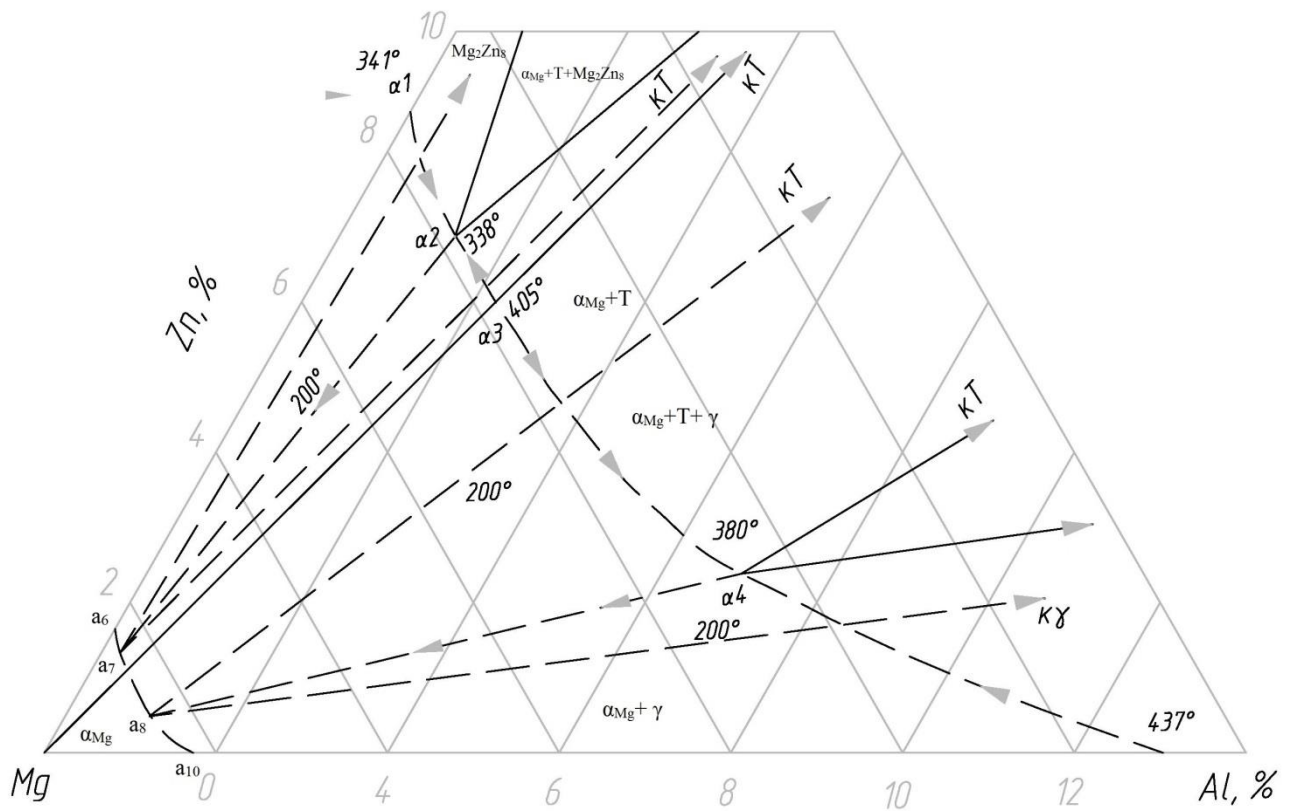


Рис. 1.10 Диаграмма состояния Mg-Al-Zn

Различие в свойствах сплавов системы Mg-Al-Zn и Mg-Mn связано с различной растворимостью компонентов в магнии в твердом состоянии. Предельная растворимость марганца в магнии в твердом состоянии составляет 3,4% (рис. 1.7). Поэтому введение марганца повышает прочностные свойства магния незначительно. Для системы Mg-Al характерна очень высокая растворимость алюминия в твердом растворе магния – 12,7% [58, 59]. Поэтому с увеличением содержания алюминия прочностные свойства существенно увеличиваются, хотя при этом пластичность снижается. Сплавы систем Mg-Al-Zn и Mg-Mn используются и в России, и за рубежом [1-4].

Наиболее распространенным сплавом системы Mg-Al-Zn является сплав МА2-1 и его аналог с меньшим количеством примесей [1-3]. Менее распространенными являются сплавы этой системы – МА2, МА3 и МА5. Сплавы МА2, МА2-1 и МА2-1пч не подвергаются закалке и старению. После горячей обработки давлением в состоянии поставки структура полуфабрикатов из этих сплавов состоит из рекристаллизованных зерен α_{Mg} – раствора и остатков, не растворившихся при температуре горячей деформации частиц избыточных фаз. Сплав МА2-1 и МА2-1пч деформируются в горячую. Из них получают практически все виды полуфабрикатов [1-3].

Сплавы средней прочности отличаются достаточно высокими запасом пластичности, т.к. менее гетерофазны и α_{Mg} – твердый раствор менее легирован алюминием, цинком и марганцем. Поэтому они не так чувствительны к температуре и скорости деформации и допускают более высокую степень деформации за одну технологическую операцию. Однако все магниевые сплавы требуют предварительного нагрева и не только самих заготовок сплава, но и соответствующего инструмента (штампов, контейнеров, матриц и тд.) [1, 2, 15]. Прессование магниевых сплавов осуществляется на горизонтальных и вертикальных гидравлических прессах при температурах 300-420°C.

В процессе деформации магниевых сплавов МА8, МА2 и МА2-1 происходит дополнительное упрочнение. Это важный фактор, т.к. эти сплавы не подвергаются упрочняющей обработке. При проведении любого вида

деформации используется смазка соответствующей марки, облегчающая процесс течения металла.

Сплавы средней прочности МА1 и МА8 относятся к низколегированным сплавам систем Mg-Mn и Mg-Mn-Ce (рис.1.7 [1-3]). Они отличаются повышенной коррозионной стойкостью и не склонны к коррозионному растрескиванию под напряжением.

Дальнейшее улучшение прочностных и технологических свойств магниевых сплавов удалось достичь за счет использования в качестве легирующего элемента циркония. Диаграмма Mg-Zr со стороны магния имеет перитектическое строение с ограниченной растворимостью циркония в магнии в твердом состоянии (рис. 1.6). Другой особенностью этой диаграммы состояния является резкое повышение температуры ликвидуса с увеличением концентрации циркония в сплаве, вследствие чего он вводится в количествах, не превышающих 1,1%. При кристаллизации сплавов, содержащих цирконий, в соответствие с диаграммой состояния Mg-Zr, в начале выделяются первичные кристаллы циркониевой фазы, которые играют роль центров кристаллизации и тем самым значительно измельчают зерно. Модифицирующему действию циркония препятствуют алюминий и марганец [44, 51-53]. Использование циркония в качестве упрочнителя и для измельчения зерна оказалось эффективным в сплавах, в которых в качестве упрочняющей добавки вводится также цинк.

Этот элемент, как и алюминий, является эффективным упрочнителем магния, причем его упрочняющее действие в значительной степени связано с наличием ограниченной уменьшающейся с понижением температуры растворимости в сплаве (рис.1.5). Это позволяет в сплавах тройной системы Mg-Zn-Zr (рис.1.11) проводить упрочняющую термическую обработку, основанную на распаде пересыщенного твердого раствора цинка и циркония в магнии.

Промышленные сплавы, содержащие цирконий и цинк, нашли применение как в России так и за рубежом. В сплавах системы Mg-Zn-Zr удалось получить более высокие прочностные свойства при обычных температурах, чем в сплавах

системы Mg-Mn и Mg-Al-Zn. Они дополнили класс высокопрочных деформируемых сплавов [1-4].

К высокопрочным деформируемым сплавам относятся сплав с пределом прочности $\sigma_B=300\text{МПа}$ [1].

Повышенная прочность достигается введением в состав сплавов алюминия, цинка, циркония и редкоземельных металлов (РЗМ) – иттрием, лантаном, неодимом.

По химическому составу (табл. 1.1) высокопрочные деформируемые сплавы можно разделить на три группы:

- сплавы системы –Mg-Zn-Zr;
- сплавы системы –Mg-Al-Zn;
- сплавы системы –Mg-Zn-РЗМ, не имеющие зарубежных аналогов.

Наиболее высокими прочностными свойствами обладает сплав МА19 ($\sigma_B=370\text{МПа}$, табл. 1.3). Это сплав системы Mg-Zn-Zr-Nd-Cd [50-52]. Кроме базовой системы Mg-Zn-Zr он дополнительно содержит неодим и кадмий. Сплаву МА19, как и сплавам МА5 (Mg-Al-Zn-Mn) и МА14 (Mg-Zn-Zr), свойственна значительная анизотропия механических свойств, в связи с чем уровень прочности в направлении поперек волокна на 30-35% ниже ($\sigma_B=240-260\text{МПа}$).

Повышенная анизотропия механических свойств для высокопрочных деформируемых сплавов – явление закономерное. Поскольку эти сплавы имеют гексагональную ГП решетку, как и магний, они склонны к анизотропии. Эти сплавы имеют сложные фазовые составы ввиду высокой степени легирования, причем в процессе деформации, как правило, проявляется не только преимущественная ориентация зерен (волокон), но и упрочняющих фаз [1].

Фазовый состав сплава МА5: α_{Mg} – твердый раствор, упрочняющие интерметаллидные двойные фазы MgZn, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ и тройные фазы.

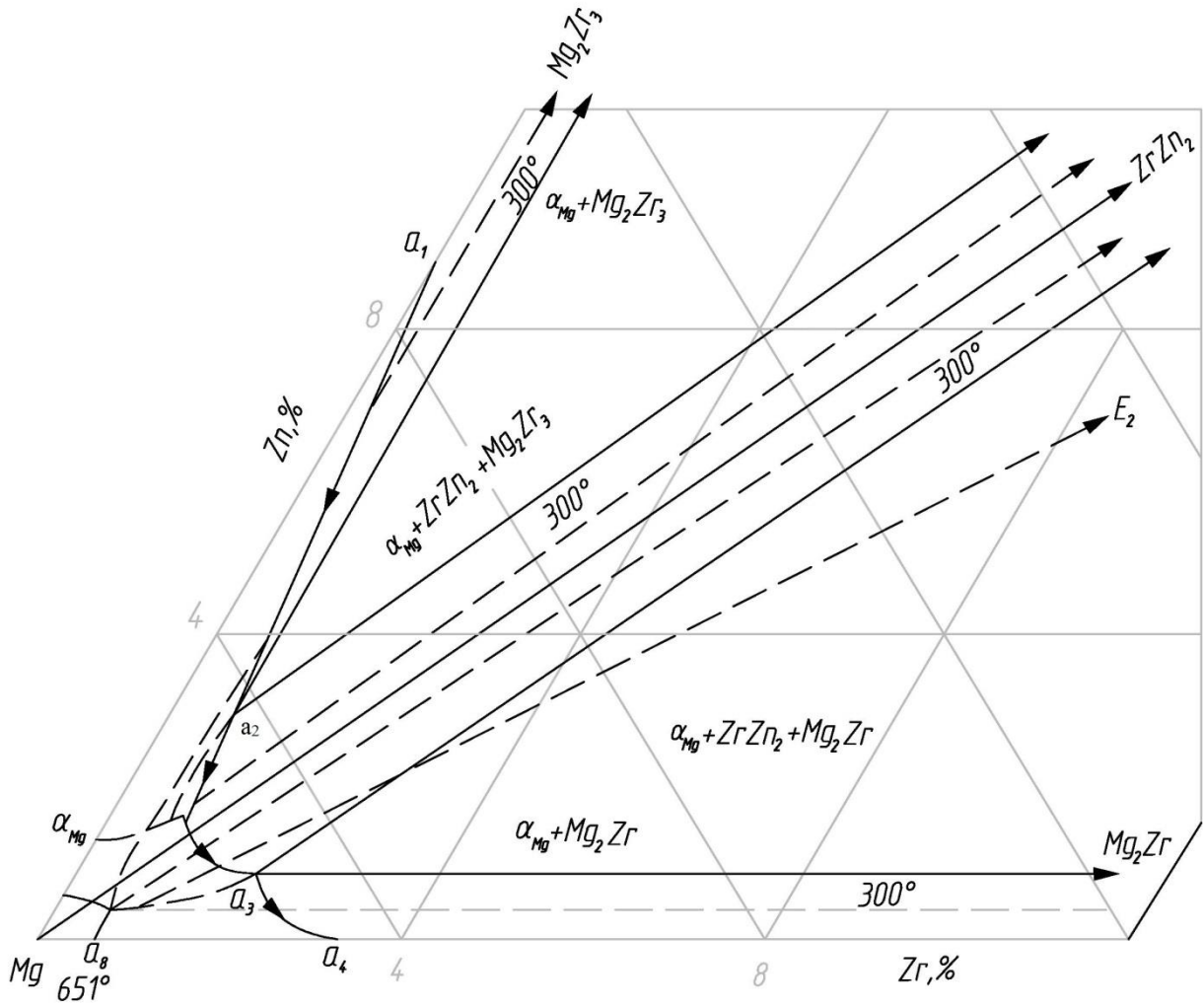


Рис. 1.11 Диаграмма состояния Mg-Zn-Zr

Фазовый состав сплава МА14: α_{Mg} – твердый раствор, интерметаллидные двойные фазы MgZn, ZnZr, характерные для граничных двойных систем Mg-Zn, Zn-Zr. Могут встречаться дисперсные включения металлического α_{Zr} . В деформированном сплаве МА14 при штамповке и прессовании, а также в процессе термической обработке могут выделяться частицы фазы Лавеса Zn_2Zr нанометрических размеров, которые блокируют движение дислокаций, вызывая упрочнение сплава [1, 59].

Наиболее подробно фазовый состав и структура цирконийсодержащего магниевого сплава МА14 изучены в работах [1, 51-56]. Установлено, что фазовый состав зависит от содержания основных компонентов – цинка и циркония в пределах марочного состава (ГОСТ 14957-84), количество неизбежных примесей, и прежде всего алюминия и водорода, а также от режима обработки.

В работах [51-54] отмечается особая роль циркония в этом сплаве, он является не только модифицирующим, но и основным фазообразующим элементом сплава МА14. В сплаве обнаружены основные фазы: Mg_2Zr_3 , $ZrZn_2$, Zr_3Zn_2 , наряду с которыми возможно образования фаз, содержащих атомы примесей (Al и H): $\epsilon - ZrH_2$, $\delta - ZrH$, Zr_2Al . Количество, соотношение фаз и их морфология зависят от технологического состояния сплава МА14. Поэтому повышенное содержание водорода в сплаве нежелательно, так как может инициировать ликвацию атомов цинка и циркония. Это приводит к появлению фазы $ZrZn_2$, которая охрупчивает сплав.

Известно, что фазовый состав и структура сплавов формируется в процессе литья, деформации и термической обработки [1-4, 41]. В литом равновесном состоянии в сплаве присутствует фаза Mg_2Zn_3 , образующая псевдоэвтектику по границам зерен. В процессе гомогенизации по оптимальному режиму она частично растворяется, способствуя упрочнению твердого раствора на основе магния атомами цинка. Дополнительное повышение прочности сплава связано с модифицирующим действием циркония и выделением цирконидов внутри и по границам зерен. Цирконий не образует интерметаллических соединений с магнием, но активно взаимодействует с легирующим элементом (цинком) и

примесями сплава, образуя фазу Zr_2Al и гидриды циркония $\delta-ZrH$, $\epsilon-ZrH$ [1, 61-63].

Фазовый состав сплава MA15: α – твердый раствор на основе магния и дисперсные интерметаллические фазы $MgZn$, $Mg_{17}La$. Кадмий неограниченную растворимость в магнии и интерметаллических фаз с этими элементами не образует.

Фазовый состав высоколегированного сплава MA19 значительно сложнее: помимо матричного магниевых твердого раствора в структуре сплава содержатся двойные упрочняющие фазы Mg_9Nd , $MgZn$, а также α_{Zr} и тройные фазы $Mg_6Nd_2Zn_7$, $Mg_2Nd_2Zn_9$ [1, 2].

Сплав MA20 системы $Mg-Zn-Zr-Ce$ ввиду малой степени легирования отличается от остальных деформируемых магниевых сплавов повышенной пластичностью. Фазовый состав сплава: α - твердый раствор с незначительными включениями интерметаллидов Mg_9Ce , $MgZn$. Он не подвергается упрочняющей термической обработке и применяется в рекристаллизованном состоянии. Сплав хорошо сваривается аргонодуговой и контактной сваркой и предназначен для длительной эксплуатации при температуре $150^\circ C$ и кратковременной – до $200^\circ C$ [1, 2].

В России разработали и нашли применение два деформируемых жаропрочных магниевых сплава, содержащих неодим в качестве основного легирующего элемента – MA11 и MA12 [1,2,44,60,61]. Состав сплавов приведен в табл. 1.1. В табл. 1.4 приведены основные механические свойства этих сплавов при кратковременных испытаниях [1,2,41,57]. Сплав MA11 и MA12 по жаропрочности превосходят сплавы на основе систем $Mg-Al-Zn$, $Mg-Zn-Zr$ и $Mg-Mn-Ce$. Сплав MA11 имеет преимущество перед сплавом MA12 по жаропрочности, но несколько уступает ему по технологичности [1, 2]. Сплав MA11 рекомендуется для работы при температурах до $250^\circ C$, а сплав MA12 используется для изготовления деталей, длительно работающих при температурах до $200^\circ C$ [1, 2].

Табл. 1.4 Типичные механические свойства прессованных полуфабрикатов магниевых сплавов различных систем легирования [1, 2]

Марка	Основная система	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
МА1	Mg-Mn	230	120	12
МА2	Mg-Al-Zn	270	170	10
МА8	Mg-Mn-Ce	230	120	12
МА2-1	Mg-Al-Zn	280	180	12
МА5	Mg-Al-Zn	315	220	8
МА14	Mg-Zn-Zr	340	295	9
МА15	Mg-Zn-Zr	320	260	10
МА19	Mg-Zn-Nd	370	330	6
МА20	Mg-Zn-Zr-Ce	220	–	20
МА11	Mg-Nd	275	150	12
МА12	Mg-Nd	270	150	8

В табл. 1.4 приведены механические свойства еще одного сплава, содержащего неодим – МА19 (табл.1.1), по жаропрочности этот сплав уступает сплавам МА11 и МА12, т.к. содержит высокое количество цинка, но характеризуется высокими прочностными свойствами при комнатной температуре (табл. 2.1). Присутствие в сплаве МА19 неодима все же обуславливает более высокую жаропрочность по сравнению со сплавами МА14 и МА15, которые применять для работ при повышенных температурах не рекомендуется. Сплав МА19 применяется при длительном нагружении до 150°C и при кратковременном нагружении до 200 °C [1,2].

Ряд сплавов, содержащих в качестве основных легирующих элементов цинк и цирконий, были разработаны и нашли применение за рубежом. Это сплавы AZ318, AZ31C, ZK61A (США), MAGS-111, МАЕ-111, ZW1, ZW3 (Великобритания) [2, 4, 67].

Важным направлением разработки магниевых сплавов связано с потребностью создания легких конструкционных материалов, способных работать при повышенных температурах. Такие магниевые сплавы стали разрабатывать с использованием в качестве легирующих элементов

редкоземельные металлы, а также тория, это актиноид с атомным номер 90. Он может рассматриваться как близкий аналог редкоземельных металлов [2].

Добавка тория оказалась более эффективна, чем добавка церия. Сплавы с торием могли работать при температурах на 100°C выше, чем сплавы, жаропрочность которых обеспечивалась церием [2]. В России были проведены исследования, которые привели к разработке деформированного сплава МА13 (2% Th; 0,6% Mn) и сплава ВМД1 (3% Th; 1,6% Mn) [71, 72]. Аналогичные сплавы были разработаны в США [2]. Существенным недостатком сплавов с торием является токсичность тория, который является радиоактивным элементом.

Дальнейшие исследования показали, что высокая жаропрочность сплавов с торием связана с наличием небольшой растворимости тория в магниевом твердом растворе, что обеспечивает возможность упрочнения за счет дисперсного твердения. Причем на стадии максимального упрочнения, выделившиеся из твердого раствора частицы, оказываются когерентными с матрицей [2].

1.2.2 Сплавы, легированные отдельными редкоземельными металлами

Важным этапом в создании новых магниевых сплавов с более высокими прочностными свойствами считают использование в качестве основным легирующих элементов отдельные редкоземельные металлы. Это послужило основанием для разработки теоретических основ принципов легирования этих материалов [68,69]. К редкоземельным металлам принадлежат 15 элементов с атомными номерами от 57 (лантан) до 71 (лютеций), которые в Периодической системе элементов располагаются в одной ячейке, что указывает на близость электронного строения их атомов [70-76] и близость химических свойств.

Эти элементы называют также лантаноидами, т.е. элементы ряда лантана. К редкоземельным металлам, кроме того, согласно рекомендациям Международного союза по общей и прикладной химии, относятся, находящиеся в той же IIIA группе, переходные металлы скандий (Sc^{21}) и иттрий (Y^{39}) [69, 70].

В России исследование влияния отдельных редкоземельных металлов на свойства магниевых сплавов уделяется значительное внимание. Разработан ряд

оригинальных составов магниевых сплавов с РЗМ, обладающих высокими механическими свойствами. Однако, существенным препятствием использования РЗМ, которые предназначены для легирования магния, является их высокая стоимость.

Различное влияние отдельных редкоземельных металлов на механические свойства магния зависит от величины атомного радиуса металла и других особенностей электронного строения, которое проявляется в различном строении соответствующих диаграмм состояния. Прежде всего это касается различия в величине предельной растворимости в магнии редкоземельного металла при температуре невариантного равновесия и ходом линии сольвуса диаграмм состояния. Растворимость отдельных редкоземельных металлов подробно изучены и полученные результаты обобщены в статьях и монографии [68, 70, 75, 84]. Растворимость отдельных редкоземельных металлов в твердом магнии зависит от атомного номера элемента и в основном определяется тем, насколько атомный радиус РЗМ превышает атомный радиус магния. Растворимость РЗМ в твердом магнии уменьшается с понижением температуры, что обуславливает возможность упрочнения магниевых сплавов за счет дисперсионного твердения [2, 70].

Специфическое влияние каждого металла из группы РЗМ на свойства, а также их стоимость существенно различаются. Эти два фактора определяют необходимый баланс между высокой прочностью и стоимостью материалов, предназначенных для промышленного использования. С учетом этого требования, при разработке материалов для промышленного использования применяют лишь некоторые из РЗМ. К таким металлам относятся прежде всего церий, неодим и иттрий [71,76]. С целью снижения стоимости указанных РЗМ они вводятся вместе с некоторым количеством других металлов из этой группы.

Физико-химические исследования двойных сплавов Mg-РЗМ, показали, что их механические свойства связаны с растворимостью этих металлов в твердом магнии, уменьшающейся с понижением температуры. Чем выше растворимость, тем более высокие свойства могут быть получены. Однако это правило

справедливо лишь до определённого предела растворимости, составляющего около 4,5% (ат) РЗМ. При более высокой растворимости РЗМ (Ho, Er, Tm, Lu) в твердом магнии наблюдается снижение прочностных характеристик [70].

Растворимость разных РЗМ в твердом магнии изменяется в широких пределах (рис.1.12), и это определяет их различную степень влияния на прочностные характеристики магния.

Имеется определенная зависимость между растворимостью РЗМ в твердом магнии и атомным номером элементов – лантаноидов. Она коррелируется с изменением атомных радиусов РЗМ, увеличивающихся с увеличением атомного номера и приближающихся по величине к атомному радиусу магния [5, 4]. РЗМ подгруппы иттрия (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) характеризуются значительно большей растворимостью в твердом магнии, чем РЗМ подгруппы церия (La, Ce, Pr, Nd, Sm) (рис.1.12).

Факт растворимости РЗМ в твердом магнии, уменьшающаяся с понижением температуры, предполагает возможность образования, пересыщенного РЗМ твердого раствора его при старении сплавов, содержащих РЗМ. Этот процесс важен с точки зрения влияния на механические свойства магниевых сплавов, содержащих РЗМ.

Кинетика распада пересыщенного твердого раствора в сплавах магния с РЗМ имеет ряд особенностей, которые установлены в работах [2,70].

Исследование структурных превращений при распаде пересыщенного твердого раствора с отдельными редкоземельными металлами показала их сложный характер. Так для сплавов с элементами цериевой подгруппы на начальной стадии распада образуются зоны Гинье-Престона, которые имеют форму стержней, вытянутых вдоль гексагональной оси кристаллической решетки магниевое твердого раствора. Затем в пределах зон Гинье-Престона происходит упорядочение гексагональной решетки по типу $MgCd_3$. Эта стадия соответствует максимальному упрочнению магния с торием [2,70].

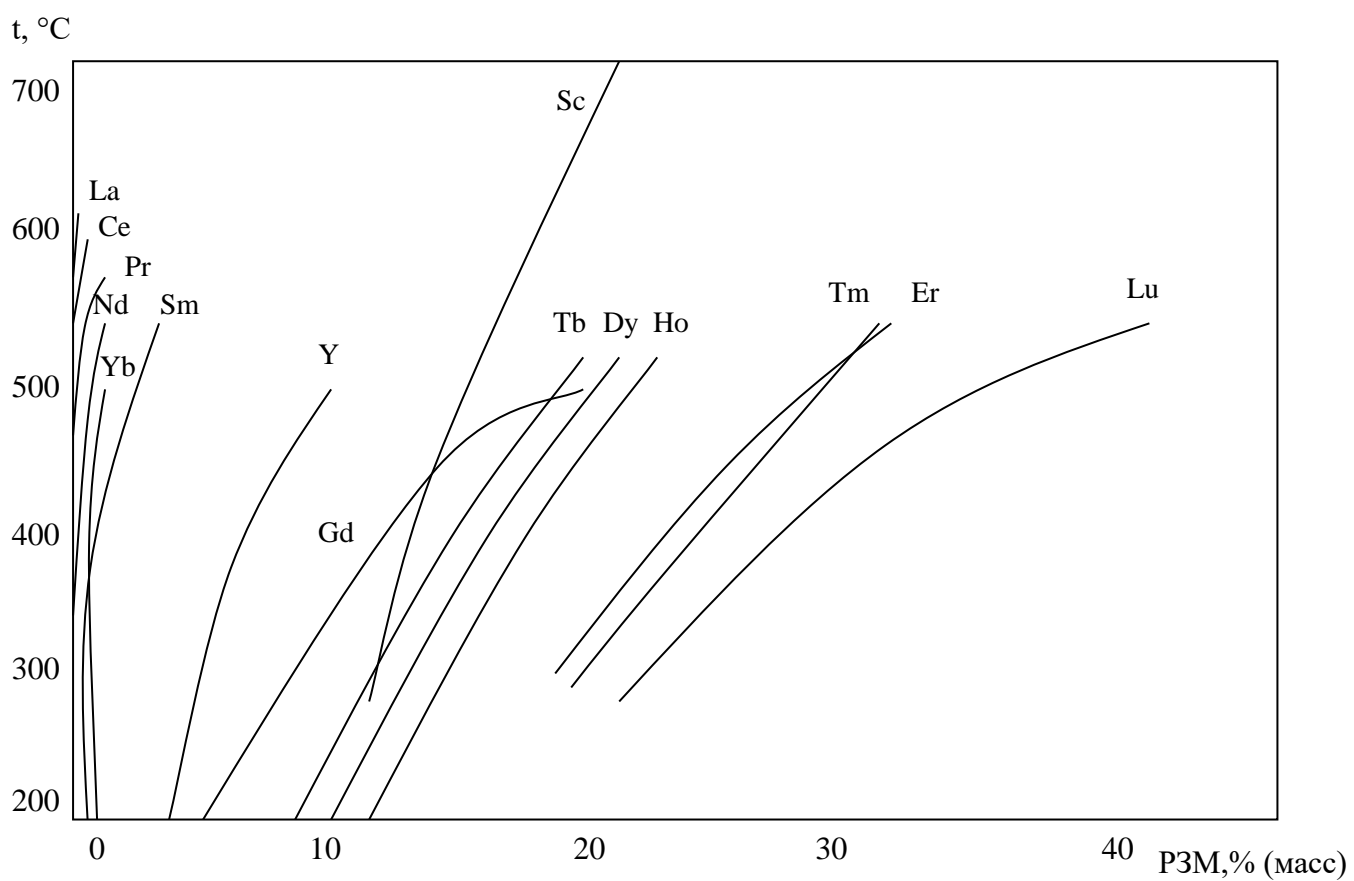


Рис. 1.12 Растворимость различных РЗМ в твердом магнии при различных температурах [2,70]

Образовавшиеся на ней продукты распада являются укрупненными частицами выделившейся фазы. Затем происходит образование пластинчатых частиц другой фазы, имеющих более крупные размеры. При этом происходит разупрочнение сплава.

Анализ влияния редкоземельных металлов на механические свойства магния показывает, что наибольший эффект упрочнения от их введения происходит при концентрациях, соответствующих образованию твердых растворов на основе магния [68, 70].

В качестве промышленных сплавов, содержащих отдельные РЗМ, в наибольшей степени нашли применение сплавы, содержащие в качестве легирующего элемента неодима – МА11 и МА12. Составы этих сплавов приведены в табл. 1.3, а механические свойства при кратковременных испытаниях в табл. 1.4. Там так же представлены механические свойства еще одного сплава, содержащего неодим в качестве одного из легирующих элементов – МА19 (Mg-Zn-Cd-Nd).

В промышленности используется также деформируемый сплав ВМД-10, содержащий иттрий в качестве основного легирующего элемента [75, 77]. Сплав ВМД-10 на основе системы Mg-Y-Zr по прочностным характеристикам как при комнатной, так и при повышенных температурах превосходит сплавы МА11 и МА12, содержащие в качестве основного легирующего компонента неодим.

Структура сплава ВМД-10 состоит из магниевого твердого раствора и фазы, представляющей собой тройное соединение Mg-Y-Zr. Сплав не упрочняется термической обработкой и используется непосредственно после горячей деформации.

Иттрий, легируя магниевый твердый раствор и образуя прочную и пластичную фазу [70, 77, 78], создает высокий упрочняющий эффект.

Деформируемый сплав ИМВ7 (Mg-Y-Gd) содержит два редкоземельных металла иттриевой подгруппы ряда лантана – гадолиний и иттрий.

При разработке этого сплава предполагалось использовать упрочняющее действие двух редкоземельных металлов. Сплав относится к системе Mg-Y-Gd и содержит иттрий и гадолиния в сумме около 10-15% [70, 77, 78].

Большой интерес как легирующий элемент для магниевых сплавов представляет переходный металл IIIА группы – скандий. Он имеет очень высокую растворимость в магнии в твердом состоянии до 25 % и, следовательно, может быть введен в магниевые сплавы в больших количествах.

Исследование двойных сплавов со скандием [79] показали, что скандий повышает прочностные свойства магниевых сплавов не только при комнатной, но и при повышенных температурах. По данным этой работы [79], наиболее существенное повышение прочностных свойств происходит при введении в двойные сплавы Mg-Sc 10-13% Sc. При содержании более 20%Sc достигаются высокие прочностные свойства, особенно при повышенных температурах: $\sigma_B = 250$ МПа, $\sigma_{0,2} = 200$ МПа при 250°C и $\sigma_B = 175$ МПа, $\sigma_{0,2} = 160$ МПа при 300°C.

Эти прочностные свойства получены на горячепрессованных прутках без проведения старения. Поэтому можно считать, что они получены за счет твердорастворного упрочнения.

Скандий использовался совместно с иттрием при разработке промышленного сплава ВМВ5, 5-7% Y, 0.3-1.0% Mn, Mg–основа.

Проведенный анализ влияния редкоземельных металлов на структуру и свойства магниевых сплавов показал, что в настоящее время уже осуществился переход от сплавов с одним редкоземельным металлом к разработке новых сплавов с комплексным легированием несколькими металлами. Это требует применение нового подхода к анализу таких материалов. Для анализа фазового состава и структуры сплавов Mg-РЗМ необходимо использовать трехкомпонентные и более сложные по содержанию компонентов диаграммы состояния [80, 81]. Таких диаграмм на основе магния очень мало, поэтому они имеют особую ценность, т.к. позволяют не только получить конкретные сведения о фазовых равновесиях в исследуемой системе, но и прогнозировать фазовые равновесия в диаграммах состояния Mg-РЗМ с другой комбинацией редкоземельных металлов.

Такая работа была выполнена при исследовании тройной диаграммы состояния сплавов Mg-Dy-Sm [80]. При построении этой диаграммы состояния было показано, что в области богатой магнием, она имеет общие черты с построенными ранее тройными диаграммами состояния других сплавов магния с двумя редкоземельными металлами разных групп – цериевой и иттриевой. Среди исследуемых добавок использовались редкоземельные металлы, которые существенно повышают прочностные свойства магния как при комнатной, так и при повышенных температурах.

Базируясь на построенной экспериментальной диаграмме состояния Mg-Dy-Sm и общих чертах диаграмм состояния, характерных для сплавов магния с редкоземельными металлами разных подгрупп Mg-Sm-Tb [78], Mg-Nd-Y [83], Mg-Cd-Sm [84], Mg-Sm-Er [85], Mg-Sm-Y [86], Mg-Dy-Sm [86], осуществлен прогноз строения диаграмм состояния систем Mg-Dy-Nd, Mg-Dy-Ce и Mg-Dy-La.

1.2.3 Ультралегкие магниевые сплавы на основе системы Mg-Li

Магниево-литиевые сплавы являются самым легкими металлическими конструкционными материалами. Их плотность составляет 1300-1650 кг/м³, что на 10-30% меньше плотности стандартных магниевых сплавов [1-3]. Магний с литием образует диаграмму состояния эвтектического типа с большой областью протяженных твердых растворов на основе магния (α -фаз с ГП решеткой) и на основе лития (β -фаз с ОЦК решеткой). Никаких промежуточных фаз в этой системе не образуется (рис 1.13). Растворимость металлов друг в друге в твердом состоянии практически не изменяется – линии сольвуса, ограничивающие двухфазную область ($\alpha+\beta$), идут вертикально вниз с понижением температуры, так что пересыщенных твердых растворов в двойной системе не образуется, и упрочнения за счет распада твердого раствора не должно быть. Однако он может появиться при дополнительном легировании этих сплавов третьим компонентом [2, 88].

Магниевые сплавы, содержащие литий, представляют интерес для промышленности как металлические материалы с особенно низкой плотностью.

Введение лития в магний приводит к понижению плотности и тем больше, чем больше содержания лития [1, 2, 89]. Однако с увеличением содержания лития снижаются прочностные свойства, так что для практического использования устанавливают такое содержание лития в сплавах, при которых достигим разумный компромисс между высокой прочностью и низкой плотностью [1].

В этой связи в зависимости от содержания лития и структуры эти сплавы делят на три подгруппы [1, 88, 89]:

— сплавы с концентрацией лития до 5,7% Li на основе α -раствора лития в магнии с ГП решеткой (рис.1.13);

— сплавы с 5,7-10,3% Li, имеющие двухфазную структуру ($\alpha+\beta$). Ростом концентрации лития возрастает и пластичность, но понижается плотность;

— сплавы с содержанием Li >10,3% на основе твердого раствора β магния в литии с ОЦК решеткой являются самыми легким конструкционными сплавами.

В России применяются два сплава системы Mg-Li МА21 ($\alpha+\beta$ сплав) и МА18 (β сплав). Химический состав этих сплавов по ГОСТ 14957-76 представлен в табл. 1.1. Они являются наиболее легкими и перспективными сплавами. К этой же группе относится Mg-Li сплав LA141A(США) с α -ОЦК структурой [2, 67] (14%Li, 1,3%Al, 0,15Mn, Mg-осн.).

Типичные свойства этих промышленных Mg-Li сплавов при комнатной температуре представлены в табл. 1.5.

Табл. 1.5 Физические и механические свойства Mg-Li сплавов [1,2]

Сплав (страна)	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{-0,2}$, МПа	δ , %	Плотность, кг/м ³
МА21 (Россия)	200-250	130-200	160-230	8-25	1600
МА18 (Россия)	140-200	90-150	110-170	12-40	1480
LA141A* (США)	135-185	110-160	125-170	20-30	1350

*- ASTM B90 4386

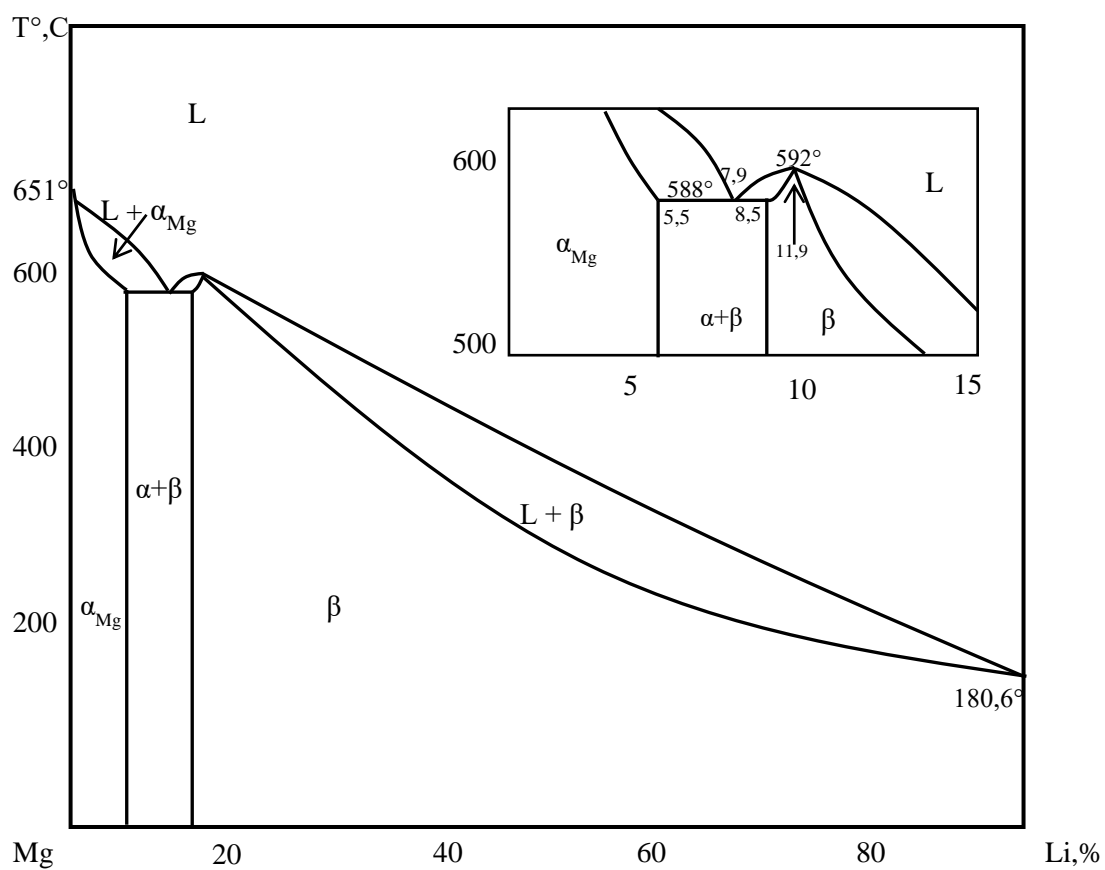


Рис. 1.13 Диаграмма состояния Mg-Li

Сплав LA141A, разработанный в США, отличается от российских сплавов более низкой плотностью в связи с более высоким содержанием лития (13-15%). Это соответствует β -фазе на диаграмме состояния. По пределу прочности он несколько уступает сплаву MA18 и близок к нему по пределу текучести. Сплав MA21 заметно превосходит сплавы MA18 и LA141A по пределу прочности и пластичности, но имеет более высокую плотность (табл. 1.4), его структура соответствует $\alpha+\beta$ области на диаграмме состояния.

Основной упрочняющий эффект от легирования двойных Mg-Li сплавов добавками алюминия, цинка и кадмия определяется твердорастворным механизмом упрочнения α - и β -фаз при растворении в них указанных легирующих элементов [1].

Одним из основных способов повышения прочностных свойств и стабильности Mg-Li сплавов является введение в состав их редкоземельных металлов: лантана, церия, неодима или иттрия [2, 90]. Согласно данным этих работ добавки лантана, церия или неодима к сплаву Mg-8%Li повышают прочностные свойства, но снижают пластичность, сплав с 5-7% Y характеризуется повышенной жаропрочностью и тд.

Использование магниево-литиевых сплавов во многих случаях оказывается весьма эффективным для снижения собственной массы конструкции. Поэтому к ним проявляется особый интерес конструкторов летательных аппаратов. Наибольшее применение магниево-литиевые сплавы находят в виде листов, плит, пресованных профилей (MA18 и LA141A) и штамповок (MA21) [1, 67].

1.3 Быстрозакристаллизованные магниевые сплавы

Традиционный путь повышения механических свойств деформируемых магниевых сплавов за счет применения легирующих компонентов достаточно подробно исследован и его возможности в настоящее время практически исчерпаны. Новые решения проблемы улучшения свойств магниевых сплавов может быть получено благодаря использованию технологии гранульной металлургии, в которой реализуется способ затвердения сплава в малых объемах, получая его в виде гранул и затем компактируя различными способами, можно предавать ему нужную форму.

Исследования, выполненные на алюминиевых и никелевых сплавах, а также и на магниевых сплавах показали, что быстрая кристаллизация оказывает влияние не только на дисперсность структурных составляющих, но может вызвать и другие существенные изменения в структуре, такое как аномально высокое насыщение твердого раствора, образование новых метастабильных фаз и др. [9-13]. Все это сказывается на свойствах и может быть использовано при разработке новых материалов.

Первые исследования по гранулированным магниевым сплавам были выполнены в США в конце 50-х годов [4]. Эти исследования привели к разработке нового промышленного сплава ZK60В системы Mg-Zn-Zr, полученного путем прессования гранул, отличающегося повышенными пределом текучести на сжатие [2]. В России исследования по гранулированным магниевым сплавам начали интенсивно проводится в 80-х годах.

Гранулы получают путем распыления расплава, что обеспечивает высокую скорость кристаллизации. Типичные размеры гранул 0,5-5 мм [1, 9, 10]. В соответствии с размерами гранул, образующаяся в них кристаллическая структура имеет размеры дендритных ячеек в пределах 20-60 мкм, что с учетом зависимости размера дендритных ячеек от скорости охлаждения кристаллизации, согласно формуле В.И. Добаткина [10], позволяет считать, что скорость кристаллизации составляет порядка $10^2 \div 10^5$ К/с.

Высокая химическая активность магния и его сплавов, а также особенности физико-механических свойств поверхностных пленок определяют трудности в процессах гранулирования, компактирования и эффективной обработке давлением. На первых этапах диспергирования изучались порошки магния, полученные фрезерованием. Анализ процессов производства магниевых деформированных полуфабрикатов из спеченных фрезерных порошков показали сложность такой технологии и ее малую эффективность. Более действенный способ увеличения прочности является производство полуфабрикатов из распыленных порошков и из гранул, полученных центробежным методом литья [1,10,51].

Одним из важнейших факторов при изготовлении гранул магниевых сплавов является выбор охлаждающей среды. В качестве среды при кристаллизации гранул авторы [1, 91] применяли фреон, аргон, углекислый и сернистый газы, а также воду, жидкий азот и другие среды.

Наилучшие результаты получаются при использовании в качестве среды охлаждения жидкого азота: гранулы хорошо схватываются в процессе деформации, имеют наиболее благоприятное структурно-фазовое состояние для получения максимальных механических свойств. При использовании жидкого азота создан ряд установок для производства гранул из магния и магниевых сплавов. Современные установки состоят из двух частей: камеры распыления и распылительного элемента. Распылительный механизм представляет собой вращающийся с большой скоростью, погруженный в азот металлический диск диспергатор, на который направляется струя расплавленного металла. Здесь и осуществляется диспергирование струи жидкого металла с получением гранул.

В промышленных условиях освоено производство гранул и деформированных полуфабрикатов из стандартных сплавов МА2-1 и МА14.

Из них получают прессованные полуфабрикаты: прутки и полосы различных размеров и трубы различных диаметров [1].

В табл. 1.6 приведены механические свойства прессованных полуфабрикатов из этих сплавов.

Табл. 1.6 Типичные механические свойства прессованных прутков в продольном направлении

Сплав	Полуфабрикат	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
МА2-1	Пруток			
	из гранул	305	220	14
	из слитка	275	175	12
МА14	Пруток			
	из гранул	335	265	13
	из слитка	305	235	7

Для сравнения в табл. 1.6 приведены свойства прессованных прутков из этих сплавов, полученных из слитков полунепрерывного литья. Гранулы размером 0,2-0,3 мм получали центробежным методом в среде жидкого азота.

Приведенные данные показывают преимущество как по прочностным свойствам, так и по характеристикам пластичности полуфабрикатов, полученных по гранульной технологии.

Представляет интерес изучение метода быстрой кристаллизации для магниевых сплавов, в состав которых входят элементы РЗМ или переходные металлы IIIA группы (Sc, Y, La).

Так, например, в работе [92] изучена структура сплавов системы Mg-La при высоких скоростях кристаллизации в диапазоне от 10^1 до 10^5 К/с. Установлено, что при скоростях кристаллизации 10^5 К/с образуются метастабильные соединения. Такие скорости кристаллизации приводят также к образованию пересыщенного твердого раствора лантана в магнии относительно равновесного состояния. В обзоре [45] отмечается перспективность использования высоких скоростей кристаллизации для повышения магниевых сплавов, легированных РЗМ.

В работе [14] использовали гранульную технологию для сплава ВМД10 (система Mg-Y-Zn). Гранулы получали путем разбрызгивания расплава и охлаждения капель в жидком азоте. Они имели размеры 0,1-5 мм, что соответствовало скорости охлаждения порядка $5 \cdot 10^1$ - $2 \cdot 10^2$ С/с. Кроме того,

использовали тонкие пластины толщиной 100-400 мкм, для которых скорость охлаждения составляла $\sim 1 \cdot 10^3$ °C/с. Из гранул и тонких пластин (фольги) с помощью прессования были получены прутки Ø 10мм. Было установлено, что с увеличением скорости кристаллизации (уменьшением размеров гранул) происходит диспергирование структурных составляющих, которые сопровождается существенным повышением микротвердости.

Принимая во внимание, что дальнейшее увеличение скорости охлаждения кристаллизации позволит достичь еще более высоких прочностных характеристик и других служебных свойств магниевых сплавов, в настоящее время проводятся работы, в которых скорости кристаллизации выше, чем при получении гранул. Такие скорости достигаются путем затвердевания расплавов на быстровращающемся диске (спинингование) [2]. В результате спинингования образуются тонкие полоски (ленты), причем, чем тоньше, тем быстрее проходит затвердевание. Типичные скорости затвердевания – порядка 10^5 °C/с и выше. Исследования по магниевым сплавам, полученным путем спинингования и другими методами быстрой кристаллизации с последующим измельчением и компактированием в настоящее время интенсивно проводится у нас в стране и за рубежом.

В работе [45] дан подробный анализ различных методов быстрой кристаллизации магниевых сплавов, а также синтеза нескольких процессов, которые включаются в один технологический цикл при получении гранулированных магниевых сплавов. Отмечается, что увеличение скорости охлаждения металлического расплава вызывает кардинальные изменения структуры, вплоть до аморфного состояния. В зависимости от величины скорости охлаждения, конструкции установки, особенностей технологических факторов получают порошки, гранулы, гибкие ленты, частицы пластичато-чашуйчатой формы и т.п.

В лабораторных условиях на экспериментальных сплавах систем Mg-Al-Zr-P3M, Mg-Al-Zn-Zr-Si, Mg-Al-Zn-Mn-Si при скоростях охлаждения порядка 10^2 - 10^3 К/с были изготовлены гранулы и при скоростях охлаждения 10^5 - 10^6 - ленты или

частицы чашуйчато-пластинчатой формы. Из них для изучения структуры и механических свойств получали прессованные прутки. Наиболее перспективными оказались сплавы системы Mg-Al-Zn-PЗМ. Они имели наиболее высокие значения механических свойств $\sigma_b = 430-495$ МПа, $\sigma_{0,2} = 320-380$ МПа, $\delta=4-8\%$ [45]. Авторы объясняют получение таких механических свойств высокой степенью дисперсности всех элементов структуры.

Как отмечалось, наиболее эффективным является совмещение нескольких технологических процессов при получении быстрозакристаллизованных магниевых сплавов. Так, например, гидропрессование экструдированных прутков быстрозакристаллизованного сплава ZK60A (США) (аналог сплава МА14) позволяет повысить прочностные свойства до уровня $\sigma_b = 435-455$ МПа, $\sigma_{0,2} = 375-390$ МПа. Это связано с тем, что при гидропрессовании деформируемое тело находится в условиях встроенного равномерного сжатия за счет жидкости, предотвращающей контактирование деформируемого материала со стенками контейнера и снижающей силу трения в очаге пластической деформации магниевых сплавов. Возникшая вследствие этого дополнительная деформация магниевого сплава приводит к еще более значительному диспергированию его структуры и повышению прочностных свойств.

Технология гранульной металлургии получения деформированных полуфабрикатов из магниевых сплавов пока достаточно сложна и не всегда гарантирует стабильных свойств. Поэтому иногда выгодно использовать альтернативные технологии. В Германии, например, разработана промышленная технология бесслитковой прокатки, в которой совмещена быстрая кристаллизация расплава металла с процессом высокоскоростной деформации при одновременной термической обработке [45]. Эта технология позволяет значительно сократить технологический цикл изготовления изделий, получить регламентированную структуру листовых полуфабрикатов с гарантируемым уровнем механических свойств. Такая технология была реализованная на сплаве AZ31 для изделий сложной геометрии автомобильной и авиационной промышленности.

Для магниевых сплавов весьма перспективна технология быстрой кристаллизации со скоростями охлаждения порядка 10^6 - 10^8 К/с. В лабораторных исследованиях такие скорости охлаждения уже осваиваются. Промышленное освоение технологии получения литых заготовок с такими скоростями охлаждения позволит получать полуфабрикаты с качественно новым уровнем прочностных характеристик.

Исследование структуры магниевых сплавов подтверждает, что увеличение скорости кристаллизации, достигаемое за счет спинингования, способствует дальнейшему измельчению структурных составляющих: дендритных ячеек и кристаллов вторых фаз. Происходят и другие изменения в структуре, которые в различных системах проявляются по-разному.

Так, например, в сплаве системы Mg-Nd происходит значительное пересыщение твердого раствора – примерно до 15%Nd по сравнению с 3,6%Nd в равновесных условиях [45]. В сплавах магния с Al-Zn, La и Nd спинингование приводит к образованию в структуре фаз, которые не образуются в равновесных условиях, т.е. появляются метастабильные фазы.

В работе [2] были изучены механические свойства прутков из магниевых сплавов различных систем легирования с редкоземельными металлами, в которых литую заготовку получали с помощью спинингования: получали ленту толщиной 40-50 мкм. Затем из нее с использованием метода гранульной металлургии были получены прутки для механических испытаний.

Данные табл. 1.7 показывают, что на этих сплавах, содержащих в больших количествах различные редкоземельные металлы, были достигнуты прочностные свойства ($\sigma_B=400\div 500$ МПа и $\sigma_{0,2}=430-470$ МПа), которые в настоящее время не могут быть получены другими методами изготовления литой заготовки. Эти значения свойств согласуются с результатами других работ и указывают на большие потенциальные возможности данного метода, хотя характеристики пластичности остаются еще не высокими (табл.1.7)

Табл. 1.7 Механические свойства прутков из магниевых сплавов с высоким содержанием РЗМ, полученных методом быстрой кристаллизации [2]

Сплав	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Mg-17Y	388	352	1,4
Mg-5Al-8Y	441	413	1,4
Mg-7,5Zn-11Y	469	467	1,5
Mg-13Nd	436	426	1,0
Mg-9Al-5Nd	434	401	3,7
Mg-9Al-La	500	472	2,8
Mg-9Al-8La	485	445	5,4
Mg-9Al-8La	487	450	5,2

В статье [45] изучено влияние сверхбыстрой кристаллизации на структуру магниевого сплава с высоким содержанием неодима (Mg – 5,25% Al – 5,6% Zr– 4,7% Nd). Сравнивали образцы из этого сплава, полученные литьем в кокиль ($V_{\text{охл}}=10^0-10^1\text{°C/c}$) и из частиц пластинчато-чешуйчатой формы толщиной 30-60 мкм и линейными размерами 0,5-1,5 мм ($V_{\text{охл}}=10^4-10^5\text{°C/c}$), из которых были получены образцы диаметром 13 мм.

Было показано, что изменение структуры быстрозакристаллизованного сплава происходит под воздействием трех факторов:

— кинетического, который в условиях быстрой кристаллизации приводит к диспергированию всех составляющих структуры: уменьшению в 80-100 раз размера зерен (до 0,5-2,0 мкм), значительно измельчаются ветви дендритов, частицы вторичных фаз, размеры фаз в эвтектических колониях и т.д.;

— качественно изменяется фазовое состояние в сплаве под воздействием термодинамического фактора: охлаждение с высокой скоростью способствует появлению метастабильных фаз (в данном случае дисперсных частиц интерметаллида Al_2Nd , которые вносят положительный вклад в упрочнение сплава), а также образование пересыщенного цинком и алюминием α -твердого раствора;

— технологический фактор – деформация при получении полуфабриката (параметры его – температура, скорость и степень деформации), они оказывают влияние на размер и геометрию зерен и фазовых составляющих, но не вносят

заметных изменений на тонкую структуру сплава, поэтому вклад их на свойства сплава не столь существенен.

Исследование технологии сверхбыстрой кристаллизации и последующей деформации способствует повышению прочностных свойств магниевого сплава на 40-60% ($\sigma_B=415\div 495$ МПа и $\sigma_{0,2}=320-380$ МПа) при сохранении пластических свойств на достаточно высоком уровне ($\delta=3,8-8,7\%$; $\psi=4,8-9,4\%$) [2].

Таким образом, проведенные в работе исследование показало, что положительное влияние РЗМ на повышение механических свойств гранулированных магниевых сплавов в полной мере проявляется лишь в том случае, когда в сплав вводится большое количество этих металлов (несколько процентов) и при кристаллизации литой заготовки используются сверхвысокие скорости охлаждения ($\geq 10^5$ °C/c). Такая сверхбыстрая кристаллизация при получении гранулированных магниевых сплавов не используется [2].

1.4. Текстура и анизотропия механических свойств

В работах [93-103] приведены результаты исследования влияния легирования сплавов магния традиционными элементами (Al, Zn) [93-96], в том числе РЗМ [97-100] и литием [100-103] на формирование в них текстуры, механических свойств и их анизотропии. В этих работах развиваются микромеханические подходы для расчета анизотропии свойств текстурированных магниевых сплавов с учетом особенностей механизма деформации, влияние на это различных легирующих добавок. В плане поставленных в проекте задач особенно важным представляются результаты работы [100], где развиваются количественные методы оценки текстуры и количества интерметаллидной фазы в сплавах системы Mg-Al. Эти количественные методы могут быть использованы для любых магниевых сплавов, и они дают возможность выявить закономерности влияния различных легирующих элементов на механические свойства, отделив при этом влияние текстурного фактора, который для магниевых сплавов является уникально весомым – анизотропия прочностных свойств в промышленных полуфабрикатах часто достигает двукратной величины.

Хороший пример того, что текстура может внести коррективы в результаты исследования дает работа [99], где исследовали влияние легирования алюминием на механические свойства сплава Mg-6Zn-0.5Er. Разницу в свойствах (табл.1.8) сплавов можно полностью отнести за счет разницы в текстурах, которая выражается в том, что фактор Шмида для базисного скольжения в сплаве с добавкой 0,5% Al выше, чем в сплаве без Al на ~20% и соответственно предел текучести в сплаве с 0,5% Al ниже на те же ~20% (прочность обратно пропорциональна фактору Шмида). Таким образом, оценить влияние легирования оказалось невозможным без учета текстурного фактора.

Табл. 1.8. Механические свойства сплавов Mg-6Zn-0.5Er и Mg-6Zn-0.5Er-0,5Al и значения факторов Шмида для базисного скольжения [99]

Сплав	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	Фактор Шмида
Mg-6Zn-0.5Er	310	155	17	0,23
Mg-6Zn-0.5Er-0,5Al	296	133	25	0,31

В работе [96] исследовали формирование текстуры в различных зонах овально-плоских труб (рис.1.14) из сплава Mg-1.0Al-1.5Ca-1.0Mn (wt.%), экструдированную из гомогенизированного \varnothing 110 мм слитка при 420 °C при скорости экструзии 0.5 мм/с. Обнаружена большая разница в текстуре между плоской и овальной частями труб. Текстура в овальной части аналогична текстуре в экструдированных прутках Mg с аксиальной $\langle 10\bar{1}0 \rangle // OH$ и равновероятным распределением (0001) полюсов относительно OH (рис.1.15), тогда как в плоской области текстура аналогична текстуре экструдированных прямоугольных плит, состоящих из двух компонентов текстуры. Компоненты, $[0001] // OH$ и $[0001] // PH$. В плоской области наблюдается довольно высокая доля $[0001] // PH$ - компонента, около 52-62%. Плоская область в экструдированной трубе имеет предел текучести при растяжении 254 МПа, предел прочности при растяжении 290 МПа и относительное удлинение до разрушения 4,3%.

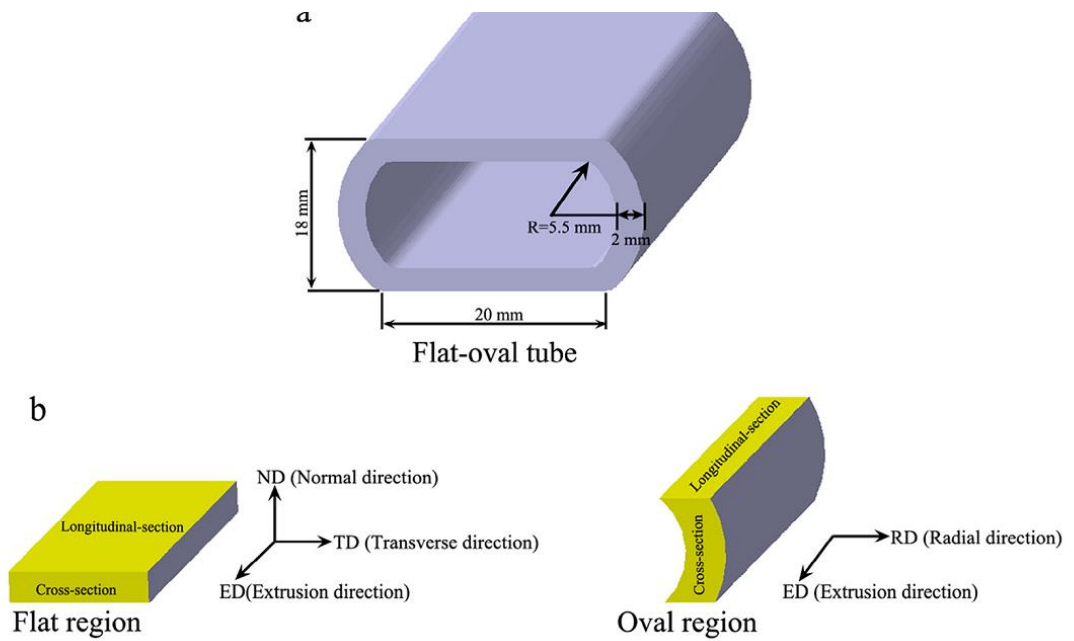


Рис. 1.14. Схема, показывающая (а) форму и размеры экструдированных Mg–1.0Al–1.5Ca–1.0Mn овально-плоских труб и (б) области (отмеченные желтым цветом) для исследования микроструктуры и текстуры [96]

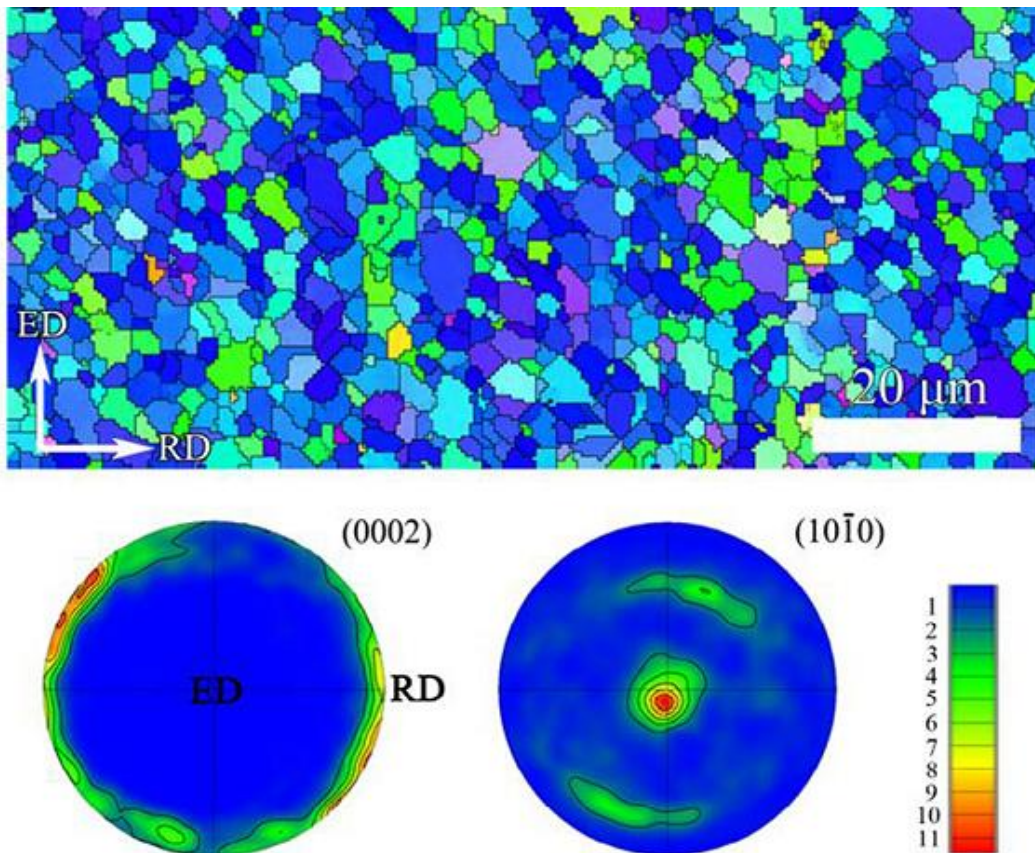


Рис. 1.15. ОПФ и ППФ овальной области овально-плоских труб: продольное сечение [19]

В работе [100] показано, что по типу анизотропии все сплавы можно разделить на три группы. В первую входит сплав МА5 (рис.1.16), а также чистый магний и остальные сплавы, не содержащие РЗМ и лития, для которых пределы текучести в осевом направлении значительно выше, чем в поперечном. При этом для пределов прочности эта разница значительно меньше. Для этих сплавов также характерно существенное превышение пределов текучести на растяжение в осевом направлении, по сравнению с пределами текучести на сжатие в этом же направлении (рис.1.16). Во вторую группу входят сплавы с иттрием, представленные сплавом Mg-7,7Y (рис.1.17), для которых характерно значительное превышение пределов текучести и прочности на растяжение в осевом направлении по сравнению с поперечным направлением. При этом, пределы текучести на растяжение и сжатие не отличаются. Для сплавов, легированных церием и литием (третья группа) анизотропия прочностных свойств практически отсутствует (рис.1.17). На этом рисунке приведены свойства для сплава Mg-Y-Ce, однако далее будет показано, что растекстурирование прутков происходит именно за счет церия.

Исследования текстуры показали, что для сплавов МА5 и Mg-7,7Y характерно формирование аксиальной призматической ориентации зерен в осевом направлении прутков. Текстуры прутков различаются своей интенсивностью, которая в терминах коэффициентов «текстурной» анизотропии варьируется в пределах, $K_a^m = 1,6 \div 5,5$. Для пределов текучести на растяжение имеет место линейная зависимость между коэффициентами «прочностной» и «текстурной» анизотропии, которая для исследованных сплавов описывается соотношением:

$$K_a^\sigma = 0,34K_a^m + 0,59 \quad (1.3)$$

Для других прочностных характеристик (предел прочности на растяжение и предел текучести на сжатие) соотношение между «прочностными» и «текстурными» коэффициентами анизотропии имеет сложный характер, что свидетельствует о том, что наряду с текстурой для указанных характеристик важную роль играет структурный фактор.

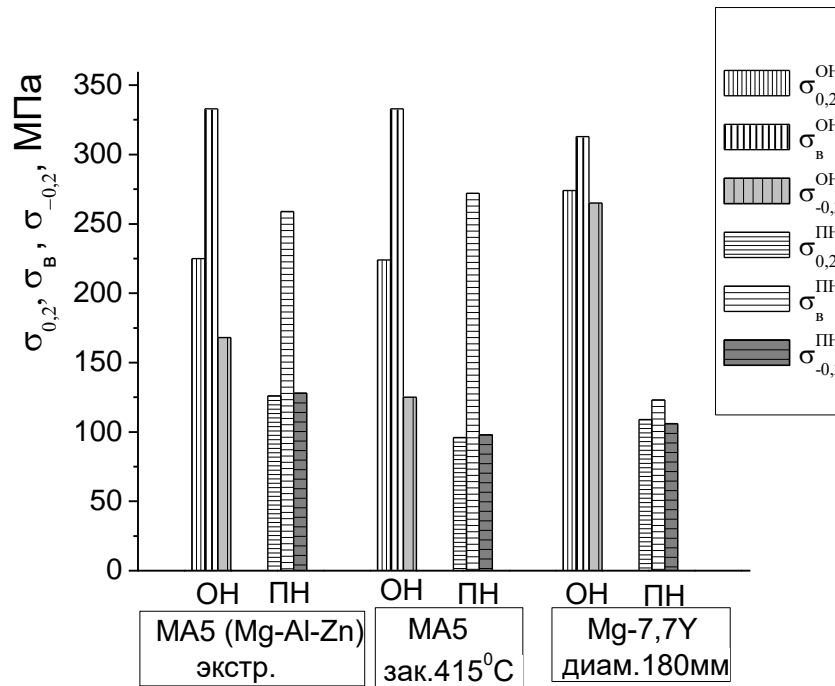


Рис. 1.16 Анизотропия механических свойств сплавов Mg-Al-Zn и Mg-7,7Y

[23]

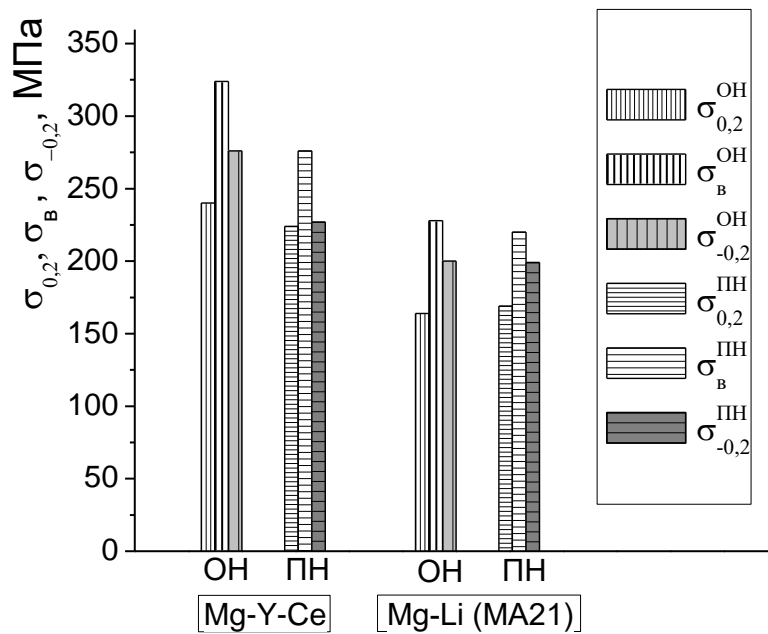


Рис. 1.17 Анизотропия механических свойств сплавов Mg-Y-Ce и Mg-Li [100]

Заключение

В обзоре научной литературы рассмотрены практически все группы деформируемых магниевых сплавов, включая классические сплавы средней и высокой прочности, разработанные на базе систем Mg-Al-Zn, Mg-Zn-Zr, ультралегкие сплавы системы Mg-Li и сплавы, легированные одним или несколькими РЗМ-элементами и металлами IIIA группы периодической системы элементов (Sc, Y) и т.д. с целью возможности их использования в качестве материалов для получения гранулированных сплавов, где охлаждающей средой является газообразный гелий. Вот с этой позиции производится выбор объекта исследования – гранулированного магниевого сплава. И при рассмотрении с этой позиции выбор составов сплавов оказался невелик.

Очевидно, что не следует применять в качестве объекта исследования магниевые сплавы, легированный редкоземельными металлами в любом сочетании этих элементов или совместно с металлами IIIA группы по двум причинам:

— во-первых, эти металлы очень дефицитны и дороги, и их применение оправдано только тогда, когда они используются для изготовления небольших деталей приборов или устройств, а не для крупногабаритных полуфабрикатов: прутков, профилей, труб или штамповок.;

— во-вторых, магниевые сплавы, легированные этими металлами, как показал обзор научной и технической литературы, дают уникальные сочетания механических и других свойств только в том случае, когда для получения литой заготовки применяются сверхвысокие скорости охлаждения при кристаллизации (более 10^5 °C/с, например, при спиннинговании), а такие скорости в данной работе не предусмотрены.

Поэтому, несмотря на обилие систем легирования деформируемых магниевых сплавов из-за использования РЗМ элементов и металлов IIIA группы, при выборе составов сплавов для исследования в данной работе приходится обратиться к классическим системам Mg-Al-Zn, Mg-Zn-Zr. В первой системе наиболее изученным и востребованным является термически неупрочняемый

сплав средней прочности с высокими характеристиками вязкости и пластичности МА2-1. Он был выбран как объект исследования в данной работе. Во второй системе был выбран термически упрочняемый высокопрочный сплав МА14. Он имеет самый высокий предел текучести – 300 МПа.

Выбор этих сплавов для исследования тем более оправдан, что МА2-1 и МА14 использованы в качестве гранулируемых материалов при разработке технологии получения прессованных полуфабрикатов, где в качестве охлаждающей жидкости использовался азот.

Это позволит более объективно оценить разрабатываемую в данной работе технологию получения прессованных полуфабрикатов, в которой в качестве охлаждающей среды при получении гранул использовался газообразный гелий.

Анализ исследований влияния механизма деформации и текстуры магниевых сплавов на их механические свойства и их анизотропию показал, что для сплавов магния текстурный фактор более важен по сравнению с другими конструкционными материалами. Поэтому при исследовании влияния технологических факторов на механические свойства полуфабрикатов необходимо учитывать текстурный фактор, причем в количественном виде.

На основе анализа литературы формулируются цели и задачи исследования:

Цели работы:

1. С использованием различных методов быстрой кристаллизации: центробежное литье гранул с охлаждением в жидком азоте и в газообразном гелии, дегазация гранул, компактирование, прессование брикетов и прессование с засыпкой гранул в контейнер прессы, минуя операции дегазации и компактирования, разработать опытно-промышленную технологию получения прессованных полуфабрикатов из деформируемых магниевых сплавов МА2-1 и МА14.

2. Провести всестороннее исследование структуры, включая рентгеноструктурный анализ с построением полюсных фигур, и определение механических свойств деформированных полуфабрикатов из сплавов МА2-1 и МА14 (прутки, трубы), полученных из заготовок в виде гранул и массивных

слитков, изготовленных соответственно методом быстрой кристаллизации и по стандартной технологии.

Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. На основе анализа литературы и предварительных экспериментов выбрать оптимальные параметры технологии получения гранул из сплавов МА2-1 и МА14, включающие охлаждающие среды и режимы дегазации.

2. Разработать технологии прессования полуфабрикатов (прутков, полос, труб) сплавов МА2-1 и МА14 с определением температурно-скоростных режимов деформации и режимов упрочняющей термообработки (для сплава МА14).

3. Провести сравнительные механические испытания на растяжение и сжатие в долевом и поперечном направлениях прутков из сплавов МА2-1 и МА14, а также труб из сплава МА14, оценить уровень прочностных свойств и их анизотропию для полуфабрикатов, полученных из гранул и слитков.

4. Исследовать текстуру полуфабрикатов сплавов МА2-1 и МА14 с построением количественных обратных полюсных фигур, рассчитать из текстурных данных факторы Шмида для базисного скольжения и проанализировать особенности анизотропии механических свойств полуфабрикатов на основе текстурных характеристик анизотропии.

Глава 2. Материалы для исследования, способы их получения и методика проведения эксперимента

2.1 Материалы и изготовление полуфабрикатов

На основании анализа литературных данных в качестве объекта исследования выбраны два деформируемых магниевых сплава: сплав средней прочности МА2-1 ($\sigma_B=225-300$ МПа) системы Mg-Al-Zn-Mn и высокопрочный сплав МА14 системы Mg-Zn-Zr. Эти сплавы технологичны, сплав МА2-1 хорошо сваривается различными методами сварки, относится к категории термически неупрочняемых материалов, применяется как в пассажирских самолетах, как и в транспортных самолетах типа ИЛ76 (качалки, рычаги, приборные отсеки и др.), высокопрочный сплав МА14 имеет самый высокий предел текучести, применяется не только в гражданской, но и в военной авиации, относится к категории несвариваемых сплавов [1,59].

Однако магниевые сплавы, как конструкционные материалы, имеют ряд существенных недостатков:

— высокопрочному сплаву МА14 свойственна повышенная анизотропия механических свойств, связанная продольным направлением волокон α -твердого раствора в прессованных полуфабрикатах и строчечным расположением частиц упрочняющих фаз [1];

— низкий предел текучести при сжатии, что существенно ограничивает применение магниевых сплавов в машиностроительных силовых конструкциях;

— относительно низкая технологическая пластичность, обусловленная гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой, что вызывает сложности при производстве деформированных полуфабрикатов и существенно удорожает их.

Одним из эффективных способов повышения механических и технологических свойств магниевых сплавов может быть использование высоких скоростей охлаждения при кристаллизации, которая достигается методом гранульной технологии. Этот метод получения литой заготовки из магниевых сплавов является предметом исследования в данной работе.

Выбор магниевых сплавов МА2-1 и МА14 в качестве объекта исследования, обусловлен еще и тем, что при работе с этими сплавами имеется опыт использования метода быстрой кристаллизации при получении литой заготовки. Однако при получении гранул в качестве охлаждающей среды использовали жидкий азот [1,91]. В данной работе основные надежды на улучшения свойств связываются с использованием в качестве охлаждающей среды при получении гранул газообразного гелия. Состав исследованных сплавов приведен в табл. 2.1.

Табл. 2.1 Химический состав (% , остальное Mg) магниевых сплавов [1] (ГОСТ 14957-76)

Сплав	Al	Zn	Mn	Zr	Примеси, не более							Прочие примеси
					Al	Cu	Ni	Si	Be	Fe	Mn	
МА2-1	3,8- 5,0	0,8- 1,5	0,3- 0,7	–	0,1	0,05	0,007	0,10	0,002	0,5	–	0,2
МА14	–	5,0- 6,0	–	0,3- 0,9	0,05	0,05	0,005	0,05	0,002	0,3	0,1	0,3

Для изготовления сплавов для исследования использовались следующие шихтовые материалы:

- магний МГ 95 ГОСТ 804-93;
- лигатуры магний в чушках марки ММ2ч – ГОСТ 2581-78;
- цинк марки Ц1, ГОСТ 3640-94;
- алюминий марки А99, ГОСТ 11069-2001;
- лигатура магний-цирконий – Л2 ТУ 4.8-10-33, лигатура Mg-Zr марки Л2 содержит 10-20% Zr, металлических примесей не более 0,1Fe; 0,05Al; 0,05Si; 0,01Cu; 0,01Ni [43,123].

В данной работе была применена технология гранулирования, которая позволяет получать скорости охлаждения при кристаллизации от 10^3 до 10^5 К/с.

2.1.1 Получение литой заготовки методом гранулирования

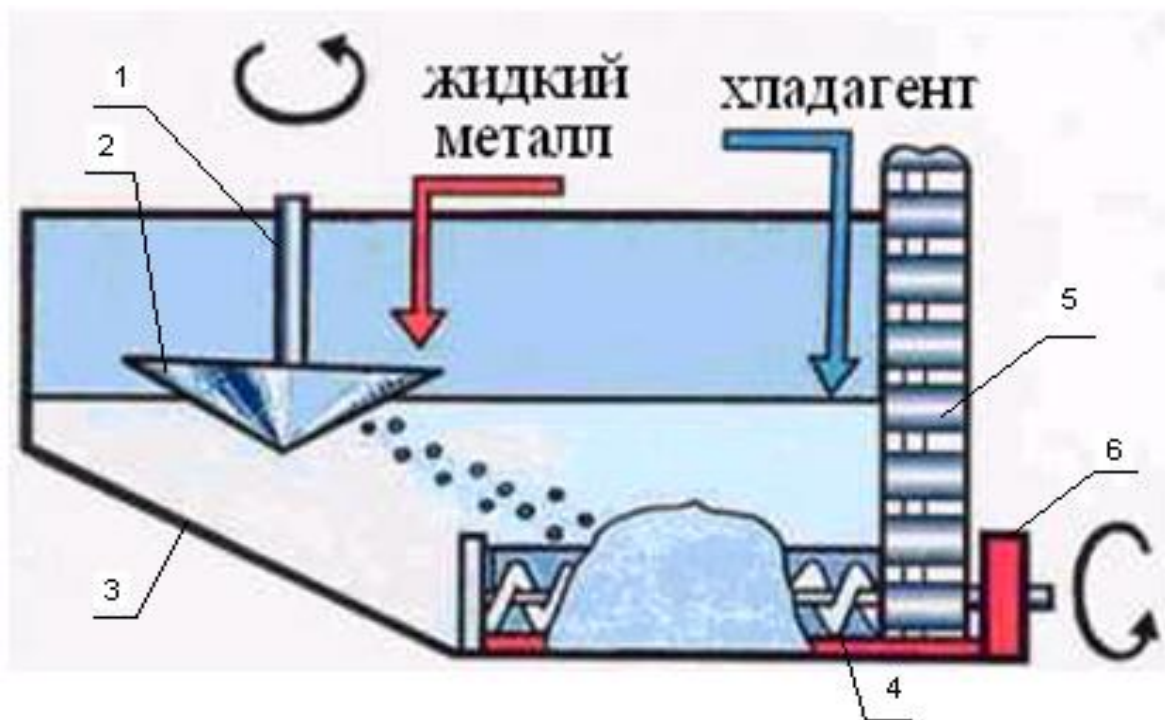
Гранулы отливали центробежным способом с использованием двух различных охлаждающих сред – жидкого азота и газообразного гелий.

Принципиальные схемы установок для производства гранул показаны на рис. 2.1 и 2.2.

Установка центробежного распыления гранул с охлаждением в жидкий азот (рис. 2.1) состоит из металлопровода (1), из диска диспергатора (2), установленного на валу, соединенного с двигателем постоянного тока (6) (можно плавно регулировать скорость вращения), из корпуса гранулятора (3) с емкостью, в которую заливают охлажденный жидкий азот. На дне корпуса гранулятора закреплен шнек (4), который подает отлитые гранулы на транспортер (5), извлекающий их из гранулятора. Шнек и транспортер соединены с электродвигателями переменного тока через редукторы.

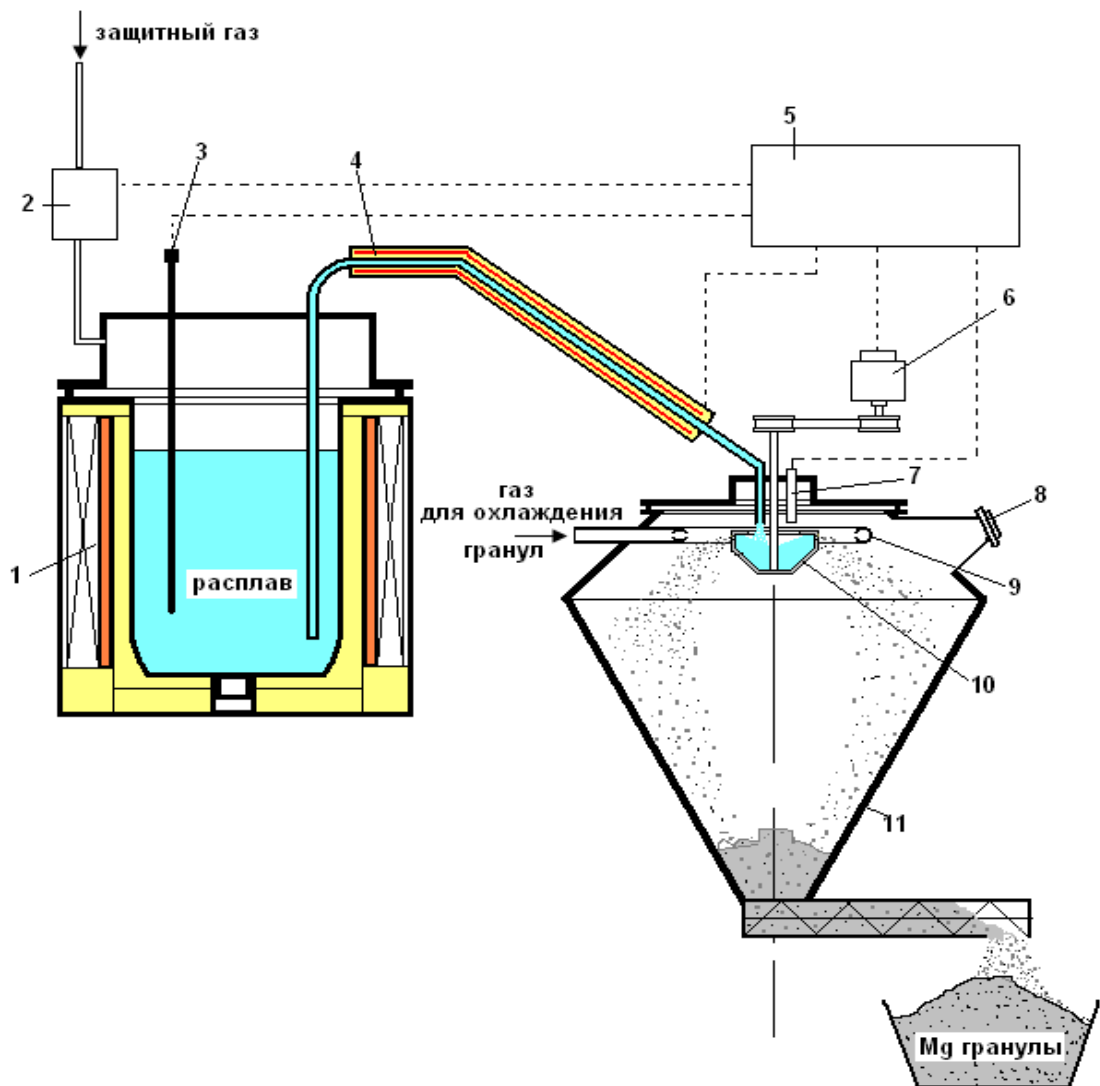
Установка центробежного распыления гранул с охлаждением в газообразном гелий (рис. 2.2) состоит из плавильно-раздаточной печи (1), в которую помещен расплав. Из металлопровода с системой обогрева (4), металл поступает в «стакан» (10), установленный на приводе вращения (6), соединенном с двигателем постоянного тока и из корпуса гранулятора (11), в который подают при помощи спреера (9) охлаждающий газообразный гелий. На дне корпуса гранулятора закреплен шнек, который извлекает готовые гранулы из гранулятора.

В гранульной металлургии магниевых сплавов, как уже было показано, используются общеизвестные принципы. В процессе распыления при высокой скорости охлаждения в гранулах происходит сильное измельчение зерна, образуется пересыщенный твердый раствор, появляется возможность легирования сплавов труднорастворимыми элементами в количествах, значительно превышающих их равновесную концентрацию. Все это создает предпосылки для изготовления деформированных полуфабрикатов с повышенными прочностными свойствами из гранул магниевых сплавов.



1 – металлопровод, 2 – диск-диспергатор, 3 – корпус гранулятора, 4 – шнек, 5 –
 транспортер, 6 - электродвигатель

Рис. 2.1- Схема установки получения гранул с охлаждением в жидком азоте



1 – плавильно-раздаточная печь, 2 – клапан-регулятор подачи защитного газа в печь, 3 – термопара, 4 – металлопровод с системой обогрева, 5 – система контроля и управления агрегата, 6 – привод вращения «стакана», 7 – датчик уровня расплава в «стакане», 8 – окуляр, 9 – спреер, 10 – «стакан», 11 – корпус гранулятора

Рис. 2.2- Схема установки получения гранул с охлаждением в газообразный гелий

2.1.2 Получение литой заготовки методом полунепрерывного литья

Для сравнительных исследований деформированные полуфабрикаты из сплавов МА2-1 и МА14 получали также из массивных слитков.

Наиболее высокий уровень механических свойств достигается, когда деформированные полуфабрикаты получают из слитков полунепрерывного литья. Этот метод получения слитков из сплавов МА2-1 и МА14 использовался в данной работе. Он обеспечивает скорость кристаллизации слитков среднего размера $10^{-1} - 10^1$ К/с, т.е. на несколько порядков меньше, чем при гранулировании.

Общая схема получения деформированных полуфабрикатов из слитка включает следующее:

- плавка и получение слитка методом полунепрерывного литья;
- контроль качества слитка и исследование макро- и микроструктуры;
- подготовка слитка к деформации (обточка, удаление дефектов, резка в меру и т.д.);
- нагрев слитка под деформацию;
- прессование.

Плавку проводили в индукционной печи ПЛАМ 1,6 (ВИЛС). В этих печах происходит интенсивное перемешивание расплава за счет действия электромагнитного поля. Перемешивание становится особенно интенсивным при наличии в тигле небольшого количества жидкого металла и при работе на высоких мощностях. При приготовлении магниевых сплавов не допускается форсированный режим ведения плавки с использованием максимальных мощностей печи. Это связано с наличием в сплаве легкоплавких высокоактивных компонентов.

В ходе плавки необходимо тщательное наблюдение за состоянием поверхности жидкого сплава. Если сплав начинает гореть, его засыпают порошкообразным флюсом.

Полунепрерывное литье слитков обеспечивает получение продукции высокого качества при низких затратах и высокой производительности, в

настоящее время этот метод является основным способом разливки сплавов в производстве магния и его сплавов.

Слитки различных сечений (круглые, прямоугольные) отливаются методом полунепрерывного литья, сущность которого заключается в непрерывной подаче жидкого металла в специальную водоохлаждаемую изложницу (кристаллизатор) с подвижным дном, роль которой выполняет подвижный поддон, перемещающийся в вертикальном направлении.

Технологические параметры изготовления слитков методом полунепрерывного литья приведены в табл. 2.2.

Табл. 2.2- Технологические параметры литья слитков магниевых сплавов

Марка сплава	Диаметр кристаллизатора *2, мм	Высота кристаллизатора, мм	Скорость литья, см/мин	Давление воды, ат	Температура расплава, °С	
					в миксере	в литейной коробке
МА14	690	250	2,4	1,0–2,5	710–730	690–710
МА2–1	690	250	2,2	1,0–2,5	720–750	700–720

При достижении заданной длины слитка прекращается подача металла, а затем и воды, убирается литейная чаша с поплавками и отодвигается в сторону стол с кристаллизаторами, а отлитые слитки извлекаются из колодца тельфером. Затем слитки подаются на линию отрезки концов, а при необходимости разрезаются на части. Длина отливаемого слитка лимитируется ходом поддона. Механизм перемещения стола оснащается двумя электродвигателями: один для рабочего хода, а второй для подъема слитков вверх со значительно большей скоростью, чем при литье, до 8000 мм/мин. Скорость перемещения поддона регулируется механически (вариатором или сменными шкивами) и электрическим регулируемым приводом с двигателем постоянного тока.

2.1.3 Получение прессованных полуфабрикатов

Прессование трубы 106,5×96 мм из сплава МА14 осуществлялась в цехе предприятия ОАО «ВИЛС» на прессе усилием 3500 тс в следующей последовательности:

— гранулы, без предварительного нагрева, помещали в бункер, который был выполнен как единое целое с втулкой контейнера диаметром 360 мм и «глухая» матрица (без отверстия) для подпрессовки. Температура контейнера составляла 300°C;

— далее во втулку контейнера с помощью специального лотка подсыпалась предварительно подготовленная порция гранул (40 кг); засыпка производилась в несколько заходов, с подпрессовкой прессштемпелем (без прессшайбы).

После засыпки во втулку порции гранул устанавливалась прессшайба и производилось спрессование под воздействием максимального усилия пресса в течение 15 минут. Затем с пресса снималась «глухая» матрица и устанавливалась матрица с отверстием диаметром 275 мм. Через нее производилось прессование промежуточной заготовки без прессостатка. Далее отсекалась прессшайба, и на прессштемпель устанавливался специальный выталкиватель, чтобы освободить матрицу для последующей ее замены на «глухую». Затем снова повторялась операция брикетирования.

Последующее прессование промежуточной заготовки производилось на прессе 3500 тс с установленной втулкой контейнера диаметром 280 мм. Перед нагревом промежуточных заготовок на токарном станке выравнивались торцы, это необходимо для предотвращения перекосов в индукционной печи, и правильной равномерной распрессовки при прессовании. Размер заготовки $\text{Ø}275 \times 350 \div 400$ мм.

Нагрев заготовок производился до 320°C – на первой заготовке и 250°C – на последующих, температура контейнера - 290°C. Прессование производилось по стандартной технологии с прессостатком высотой 40 мм.

Последний этап прессования трубы 106,5×96 мм также выполнялся на прессе 3500 тс с установленной втулкой контейнера диаметром 280мм. Прессование производилось из сплошных заготовок с предварительной прошивкой.

Для прессования использовалась (бутылочная) игла с диаметром рабочей поверхности 96 мм. Диаметр отверстия на матрице 106,5 мм, ширина рабочего пояса на матрице не менее 15 мм (+ конус), для достижения хорошей поверхности при прессовании магниевых сплавов. Заготовка нагревалась до температуры 320°С на первой и 300°С на последующих. Температура контейнера – 290°С. После нагрева заготовка подавалась во втулку контейнера и распрессовывалась с убранной иглой при небольшом усилии, это необходимо для более равномерной прошивки. Далее перемещением иглы в рабочее положение заготовка прошивалась. Прессование трубы производилось по стандартной технологии с прессостатком 40мм. Для предотвращения налипания металла, на поверхности иглы, соприкасающуюся с заготовкой, наносилась масло-графитовая смазка.

В ОАО «ВИЛС» осуществлялось прессование полос сечением 16×80 мм из гранул МА14, полученных по двум технологиям кристаллизации: в жидком азоте и газообразном гелии. Прессование на конечный размер полос 16×80 мм из прутка Ø 190 мм, обточенного до Ø 123 мм на прессе усилием 1500 тс. Технические характеристики прессования полос приведены в табл. 2.3

Достоинством данного метода прессования является отсутствие дополнительной инструментальной наладки, а также возможность использования сплошных заготовок для прессования труб.

На Каменск-Уральском заводе («КУМЗ») получены крупногабаритные полуфабрикаты из гранулированных сплавов МА14 и МА2-1: полосы сечением 80×90 мм (МА14 и МА2-1) и прутки Ø190 мм из сплава МА14 (капсульный метод прессования). Технические характеристики прессования этих полуфабрикатов приведены в табл. 2.4.

Табл. 2.3 Характеристики прессования полос 16×80 мм из гранулированного сплава МА14

Сплав	Размер Продукции, мм	Вытяжка	Усилие прессования, мН	Температура металла, °С	Температура контейнера, °С
МА14	16x80 (из прутка Ø190мм)	20	15	350	350
МА14 (азот)	16x80	10	15	380	380
МА14 (гелий)	16x80	10	15	380	380

Табл. 2.4 Характеристики прессования полос 80x90 мм и прутка Ø 190 мм из гранул магниевых сплавов МА14 и МА2-1

Сплав	Размер Продукции, мм	Вытяжка	Усилие прессования, мН	Температура металла, °С	Температура контейнера, °С	Скорость истечения, м/мин
МА14	80x90	46,09	120	335	350	0,2
МА2-1				330	360	0,3-0,4
МА 14	Ø190	11,7	120	300	350	0,7 – 0,8

2.2 Методика изучения структуры и определение свойств сплавов

2.2.1 Исследование структуры сплавов

Объектом исследования являлись два гранулированных магниевых сплава МА2-1 (система Mg-Al-Zn-Zr) и МА14 (система Mg-Zn-Zr). Для сравнения использовался также слитковый вариант этих сплавов.

Для исследования микроструктуры принята следующая методика: гранулы заливали эпоксидной смолой в цилиндрические оправки, затем образцы подвергали шлифовке. Шлифовка выполнялась вручную с помощью сухой шлифовальной бумаги, помещенной на плоскую поверхность. При переходе на каждый последующий номер бумаги (в сторону уменьшения номера) образцы поворачивали на 90° . Шлифовку продолжали до удаления царапин, образовавшихся при обработке на предыдущем номере бумаги, а затем осуществлялось полирование образцов до удаления тонких рисок. Затем проводилось химическое травление шлифов. Травление сплава МА14 осуществлялось путем погружения шлифов в расплав с пикриновой кислотой: 10 мм пикраль, 1 мл – уксусная кислота, 1 мл – дистиллированная вода. Пикраль – насыщенный раствор пикриновой кислоты в спирте: 5г порошка на 100 мл C_2H_5OH . Травление МА2-1 осуществлялось путем погружения образца в спиртовой раствор азотной кислоты – 0,2% HNO_2 в спирте. После травлении шлифы промывались под струей воды и высушивались фильтровальной бумагой.

Для исследования микроструктуры полуфабрикатов из магниевых сплавов образцы вырезались в долевом направлении, затем подвергали шлифовке. Шлифовка образцов полуфабрикатов выполнялась по той же технологии, что и для гранул. Затем проводилось шлифование и химическое травление шлифов. После травления шлифы промывались под струей воды и высушивались фильтровальной бумагой. Фотографирования микроструктур производилось на оптическом микроскопе «Neophot –21» при увеличениях 50...500 крат.

Образцы для исследования макроструктуры вырезались в поперечном направлении, затем их подвергали шлифовке. Шлифовка образцов производилась на фрезерном станке. После этого образцы подвергали травлению. Травитель для

магниевого сплава – 10-20% раствор азотной кислоты. Продолжительность травления 10-20 с. после травления образцы промывают проточной водой.

Для исследования поверхности гранул и поверхности изломов образцов использовался сканирующий электронный микроскоп «КУКУ–2800В». С помощью этого микроскопа изучали структуру гранул и определяли элементный состав фаз и структурных составляющих гранул. Прессование полос производилось по двум технологиям: капсульной и бескапсульной.

2.2.2 Методика определения механических свойств сплавов

Для изучения влияния режимов прессования на свойства материалов проводились механические испытания. Испытания на растяжение осуществлялось на образцах с использованием разрывной машины «Shoper» и согласно ГОСТ1497-84. Внешний вид образцов для испытания на растяжение представлен на рис. 2.4 а. Полученные кривые деформации обрабатывались и определялись средние значения следующих характеристик: предел прочности, предел текучести и относительное удлинение. Так же были проведены испытания важнейшей характеристики магниевого сплава – предела текучести на сжатие, согласно ГОСТ 25.503-97. Для сравнения свойств были проведены испытания также на полосе из слитка сплавов МА14 и МА2-1.

Образцы для исследования отбирались из центра полуфабрикатов в долевом и поперечном направлениях. Полуфабрикаты из сплава МА14 подвергались искусственному старению по режиму 175°C, 12ч.

Кроме того, проводились динамические испытания на изгиб образцов с V-образным надрезом (рис. 2.4 б).

2.2.3 Исследование содержания газовых примесей в гранулах сплавов МА2-1 и МА14

Проводился анализ выделения газовых примесей из гранул магниевого сплава МА2-1 и МА14, полученных по различной технологии, использовали ступенчатый нагрев образцов методике вакуум-нагрева с масс-спектрометрическим анализатором.



а



б

Рис. 2.4 – Внешний вид образцов для испытания на растяжение (а) и испытания на изгиб (б)

2.3 Рентгеноструктурный анализ

2.3.1 Текстуальный анализ, метод обратных полюсных фигур

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре модели ДРОН-4-07 при ускоряющем напряжении 35кВ и анодном токе 25мА в фильтрованном медном излучении. Скорость съемки составляла 2 град/мин., скорость счета импульсов устанавливалась автоматически в пределах от 1000 до 40000 с⁻¹.

По результатам рентгеноструктурного анализа определяли качественный фазовый состав образцов. Схемы вырезки образцов для рентгеноструктурного анализа представлены на рис. 2.3. Значение угла отражения измеряли по центру массы дифракционных максимумов, а интенсивность отражений - графическим методом по максимальному значению.

По данным рентгеноструктурного анализа рассчитывали межплоскостные расстояния и периоды кристаллических решеток фаз, что дает представление о степени легированности фаз основными компонентами. Параметры решетки определяли по положению рефлексов. Основной формулой для расчетов было уравнение Вульфа-Брегга:

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta} \quad (2.1)$$

где: d – межплоскостное расстояние; n – порядок дифракционной решетки; λ - длина волны рентгеновского излучения; θ - угол дифракции

Для построения обратных полюсных фигур измеряли интенсивности всех дебаевских линий спектра, полученного методом симметричной съемки от плоских образцов в CuK_α -излучении. Для получения количественных обратных полюсных фигур были проанализированы различные способы нормировки полюсной плотности и приложения метода обратных полюсных фигур.

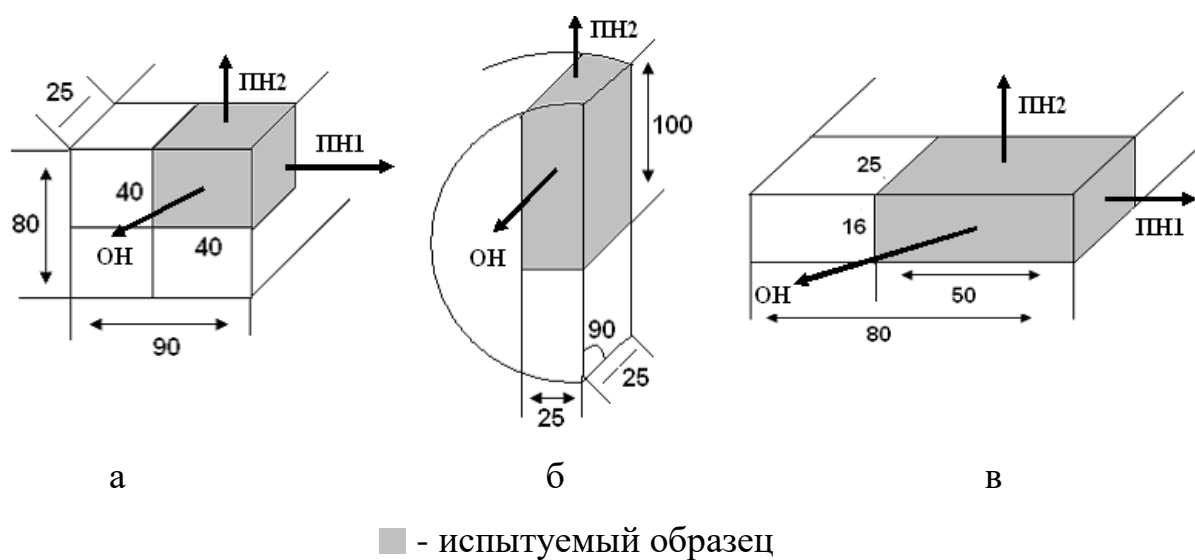


Рис. 2.3 Схемы вырезки образцов для рентгеноструктурного анализа полосы 80x90 мм (а), прутка Ø190 мм (б) и полосы 16x80 мм (в)

Отношение интенсивностей текстурированного и бестекстурного образцов выражаются следующей формулой:

$$P_{hkl} = I_{hkl}/J_R \quad (2.2)$$

Нормированные значения полюсной плотности (P'_{hkl}) находили по соотношению:

$$P'_{hkl} = (J_{hkl}/J_R) / \sum (A_{hkl} \cdot J_{hkl}/J_R) \quad (2.3)$$

где A_{hkl} – фракция кристаллитов, рассеивающая рентгеновские лучи от плоскостей $\{hkl\}$. Условно A_{hkl} определяется долей площади поверхности стереографического треугольника вокруг нормали к (hkl) , ограниченной большими кругами, делящими угловые дистанции между соседними нормальными на стереографической проекции пополам ($\sum A_{hkl} = 1$).

Для количественной оценки вклада текстуры полуфабрикатов из магниевых сплавов в анизотропию прочностных свойств использовали расчетные значения факторов Закса (M) для базисного скольжения, последними более удобно пользоваться при интерпретации анизотропии прочностных свойств, поскольку прочность обратно пропорциональна фактору Шмида (Φ), но пропорциональна фактору Закса (M):

$$\sigma_T = \tau_k / \Phi = \tau_k M \quad (2.4)$$

где: σ_T – напряжение текучести; τ_k – критическое приведенное напряжение сдвига.

Усреднение производили по факторам Шмида (табл.2.5) для всех ориентировок ($n=17$) на обратных полюсных фигурах для всех трех типов образцов с учетом полюсной плотности рефлексов (P_{hkl}) и доли этой ориентировки A_{hkl} , а затем определяли среднюю величину \bar{M} как обратную среднему значению $\bar{\Phi}$ (табл.2.6):

$$\bar{M}_{OH(ПН)} = 1/\bar{\Phi}_{OH(ПН)}; \quad \bar{\Phi}_{OH(ПН)} = \frac{1}{n} \sum_n (P_{hkl}^{OH(ПН)} \Phi_{hkl}^{баз.} A_{hkl}) \quad (2.5)$$

Табл. 2.5 Порядок расчета факторов Шмида

	h	k	l	баз.ск.			P	$\Phi_{\max} \times P$
				$\cos\mu_1$	$\cos\psi_1$	Φ_1		
001	0	0	1	1,000	0,000	0,000	1	0,000
105	1	0	5	0,938	0,299	0,280	1	0,280
104	1	0	4	0,909	0,362	0,329	1	0,329
103	1	0	3	0,853	0,452	0,386	1	0,386
102	1	0	2	0,736	0,586	0,431	1	0,431
203	2	0	3	0,632	0,671	0,424	1	0,424
101	1	0	1	0,478	0,761	0,364	1	0,364
302	3	0	2	0,341	0,814	0,278	1	0,278
201	2	0	1	0,262	0,836	0,219	1	0,219
100	1	0	0	0,000	0,866	0,000	1	0,000
114	1	1	4	0,782	0,623	0,487	1	0,487
112	1	1	2	0,532	0,847	0,450	1	0,450
110	1	1	0	0,000	1,000	0,000	1	0,000
213	2	1	3	0,525	0,836	0,439	1	0,439
212	2	1	2	0,380	0,908	0,345	1	0,345
211	2	1	1	0,201	0,962	0,194	1	0,194
210	2	1	0	0,000	0,982	0,000	1	0,000
							$\Phi_{cp} =$	0,272

Табл. 2.6. Порядок расчета факторов Закса

hkil	P_{hkl}			A_{hkl}	$\Phi_{\text{баз}}$	$\Phi_{\text{баз}} P_{hkl}$		
	PH	TH	OH			PH	TH	OH
100	0,43	9,34	0,18	0,044	0,000	0,000	0,000	0,000
002	0,17	0,26	5,57	0,018	0,000	0,000	0,000	0,000
101	0,26	0,35	0,42	0,051	0,364	0,006	0,008	0,009
102	0,26	0,17	0,49	0,061	0,431	0,004	0,002	0,007
110	3,85	0,35	0,12	0,032	0,000	0,000	0,000	0,000
103	0,52	0,27	1,51	0,046	0,386	0,009	0,005	0,026
112	2,73	0,53	0,37	0,045	0,450	0,065	0,013	0,009
201	0,35	1,58	0,25	0,053	0,219	0,004	0,019	0,003
104	0,75	0,27	2,56	0,055	0,329	0,013	0,005	0,045
203	0,27	0,26	0,50	0,053	0,424	0,005	0,005	0,009
210	3,24	1,26	0,16	0,041	0,000	0,000	0,000	0,000
211	1,54	0,78	0,12	0,125	0,194	0,029	0,015	0,002
114	0,69	0,08	0,42	0,098	0,487	0,033	0,004	0,020
212	0,60	0,27	0,11	0,098	0,345	0,013	0,006	0,003
105	0,61	0,25	3,62	0,064	0,280	0,017	0,007	0,099
213	0,43	0,18	0,19	0,097	0,439	0,006	0,003	0,003
302	0,30	0,79	0,42	0,033	0,278	0,000	0,000	0,000
					$\Phi_{cp} =$	0,204	0,090	0,233
					$M_{cp} =$	4,913	11,132	4,285

Глава 3. Исследование структуры литой заготовки и формирование оксидной пленки на поверхности гранул

3.1 Исследование структуры литой заготовки

Гранульная технология для магниевых сплавов является одним из эффективных способов повышения механических и технологических свойств. Активное воздействие процессов быстрой кристаллизации гранул на их структурно-фазовое состояние позволяет получать материалы с новыми свойствами даже при использовании стандартных сплавов [1].

В качестве объекта исследования выбраны два магниевых сплава различных систем легирования: МА2-1 (Mg-Al-Zn-Mn) и МА14(Mg-Zn-Zr), составы которых представлены в табл. 3.1. Применяли два метода быстрой кристаллизации: получение гранул центробежным методом с охлаждением в жидком азоте и газообразном гелии.

Табл. 3.1 Химический состав (% , остальное Mg) магниевых сплавов МА2-1 и МА14 по ГОСТ 14957-76 и результата анализа

Марка сплава	ГОСТ	Полу-фабрикат	Zn	Al	Mn	Zr	Примеси, не более % масс.						Прочие примеси
							Cu	Ni	Si	Fe	Be	Mn	
МА14	14957-96	–	5,1-5,9	–	–	0,35-0,90	0,04	0,004	0,04	0,03	0,002	0,1	0,3
		Гранулы (охлаждение в азоте)	5,97	–	–	0,62	0,004	0,003	0,01	0,004	–	0,003	–
		Гранулы (охлаждение в азоте)	5,80	–	–	0,60	0,001	0,001	0,01	0,01	0,001	0,02	–
МА2-1	14957-96	–	0,8-1,3	3,9-4,9	0,3-0,7	–	0,04	0,004	0,08	0,04	0,002	–	0,3
		Гранулы (охлаждение в азоте)	1,16	4,57	0,43	–	0,01	0,004	0,01	0,005	0,001	–	–

Для сравнения использовали слитковый вариант получения литой заготовки. Массивные слитки отливали полунепрерывным методом.

Принципиальная схема установки для получения гранул центробежным распылением в жидком азоте (НПП «Метгран», г. Подольск) приведена в методической части работы (рис. 2.1).

Получение гранул осуществляется следующим образом (рис. 2.1): Приготовленный в индукционной плавильной печи расплав подается с помощью электромагнитного насоса по металлопроводу (1) на диск – диспергатор (2), вращающийся со скоростью от 500 до 4000 оборотов в минуту. Защита расплава от окисления осуществляется аргоном. Попадая на диск, струя расплава диспергируется под действием центробежных сил. Капли расплава отлетают от диска и попадают в хладагент, в данном случае жидкий азот. В жидком азоте происходит кристаллизация капель расплава, которые опускаются на дно корпуса – гранулятора(3) и попадают на вращающийся шнек(4), который подает их на транспортер(5), связанный с электродвигателем.

Установка центробежного распыления гранул с охлаждением в газообразном гелии показана на рис. 2.2 методической части работы.

Получение гранул осуществляется следующим образом.

Подготавливают плавильно-раздаточную печь, в которую помещают шихту с металлом. С помощью термопары (3) определяют, температуру расплава. При помощи клапан - регулятора подачи защитного газа (2), в печь подают инертный газ, тем самым создается избыточное давление и расплав подается по металлопроводу (4) в «стакан» (10), вращающийся со скоростью от 2500 до 5000 оборотов в минуту. При помощи системы контроля можно регулировать скорость вращения и скорость подачи расплава. Попадая в «стакан», струя расплава диспергируется под действием центробежных сил. Мелкие капли расплава отлетают от «стакана» и кристаллизуются в среде газообразного гелия, который подается в установку из баллонов. Закристаллизованные гранулы сыпятся на дно установки и попадают на шнек, который их подает в специально отведенную емкость.

В процессе отливки гранул не должно происходить повышения содержания примесей, относительно применяемых шихтовых материалов, входящих в состав

сплавов, за пределы требований нормативной документации. Как показывают результаты определения химического состава сплавов МА14 и МА2-1, представленные в табл. 3.1, содержание таких вредных примесей, как Fe, Ni, Cu, которые регламентирует ГОСТ 14957-76, существенно меньше в гранулируемых сплавах. Например, в гранулах сплава МА14, полученных охлаждением в гелии равно $Fe \leq 0,01; Ni \leq 0,001; Cu \leq 0,001$ (табл.3.1).

При проведении данной работы считали, что в гранульной металлургии магниевых сплавов могут быть реализованы те же принципы изменения структуры, которые проявляются в сплавах на других основах (алюминиевых, никелевых).

В металлургии гранул возможность радикального изменения структуры и свойств материала определяется процессом кристаллизации частиц малых размеров. При интенсивном внешнем теплоотводе для отливки каждого размера скорость кристаллизации имеет предельное значение, превышение которого приводит к качественному изменению состояния объекта, в частности, гранул. Это в свою очередь требует совершенствование техники гранулирования. В нашем случае оно связано с заменой охлаждающей среды при получении гранул: жидкого азота на газообразный гелий при получении гранул из сплава МА14, что привело к изменению скорости кристаллизации гранул, их размеров и структуры.

Управление процессом структурообразования в таком широком диапазоне скоростей кристаллизации, в котором находятся массивные слитки и мелкие гранулы магниевых сплавов невозможно без знания закономерностей скорости охлаждения на различные структуры. В.И. Добаткин предложил разделить их на две группы: кинетические и термодинамические [10,12]. Последние во многих случаях зависят от скорости охлаждения, но это не противоречит их самостоятельного рассмотрения. Такой подход анализа структуры и свойств сплавов, полученных при различных скоростях кристаллизации, используется в данной работе.

Рассмотрим влияние некоторых кинетических и термодинамических факторов на структуру гранул при различных скоростях охлаждения [10-12].

Кинетические факторы:

- закономерное измельчение размеров ветвей дендритов, диспергирование частиц вторых фаз и пористости;
- возникновение и закономерное изменение дендритной ликвации в твердых растворах;
- образование неравновесной эвтектики.

Термодинамические факторы:

- расширение концентрационной области твердых растворов;
- сдвиг эвтектических и перитектических точек, и, соответственно, области начала первичной кристаллизации второго компонента;
- уменьшение числа образующихся в системе металлических соединений или появления новых соединений.

Одним из важных проявлений влияния кинетических факторов на строение кристаллизации слитка является диспергирование элементов его структуры при увеличении скорости охлаждения. Когда в конце сороковых годов В.И. Добаткиным и Б.Б. Гуляевым была установлена аналитическая зависимость расстояния между ветвями дендрита второго порядка (дендритного параметра) от скорости кристаллизации [10,12,17], появилась возможность проводить количественные расчеты с определением дисперсности структуры, которая, в конечном счете, определяет прочностные свойства и пластичность гетерофазных сплавов. По этой формуле размеры ветвей дендритов уменьшаются с повышением скорости охлаждения при кристаллизации по кривой гиперболического типа, так что в логарифмических координатах эта зависимость изменяется по прямой:

$$d = aV^n; \quad (3.1)$$

где a и n – постоянные, причем $n = \frac{1}{3} \div \frac{1}{2}$; a – зависит от состава сплава.

Позднее эта зависимость была подтверждена другими исследованиями [9,21,54] и считается общепризнанной.

На рис. 3.1 представлена зависимость дендритного параметра (расстояний между осями второго порядка) от скорости охлаждения, полученная различными исследователями для магниевых, алюминиевых и никелевых сплавов. Значения дендритного параметра всех трех групп сплавов находятся в узкой полосе разброса и закономерно уменьшается с повышением скорости охлаждения (что указывает на универсальность данной формулы).

На рис. 3.2 представлена микроструктура сплава MA14, полученного по различным технологиям: методом полунепрерывного литья с получением массивных слитков (рис. 3.2 а) и по гранульной технологии с использованием двух различных охлаждающих сред – жидкого азота (рис. 3.2 б) и газообразного гелия (рис. 3.2 в).

Определение размера дендритной ячейки позволило оценить скорости охлаждения при кристаллизации гранул в азот, как $5 \cdot 10^3 - 10^4$, дендритный параметр $\sim 1 \dots 1.2$ мкм и в гелий, как $7 \cdot 10^4 - 10^5$, дендритный параметр $\sim 3 \dots 3.5$ мкм соответственно. Идея этого эксперимента заключается в том, что при увеличении скорости кристаллизации резко, на несколько порядков, уменьшается размер дендритного параметра и соответственно диспергируются другие элементы микроструктуры сплава. Как показано на рис. 3.3, при скорости кристаллизации 10^{-2} К/с, что соответствует кристаллизации слитка, размер дендритного параметра составляет 100 мкм, при скорости кристаллизации 10^4 К/с, что соответствует получению гранул, размер дендритного параметра равен 1-3 мкм, т.е. уменьшается на два порядка.

На рис. 3.4 представлен внешний вид гранул магниевых сплавов. Гранулы, отлитые в жидкий азот, имеют размеры от 0,5 до 1,5 см и не правильную геометрическую форму (рис. 3.4 а). Гранулы, отлитые в газообразный гелий, имели меньшие размеры от 0,1-0,3 см и сферическую форму (рис. 3.4 б).

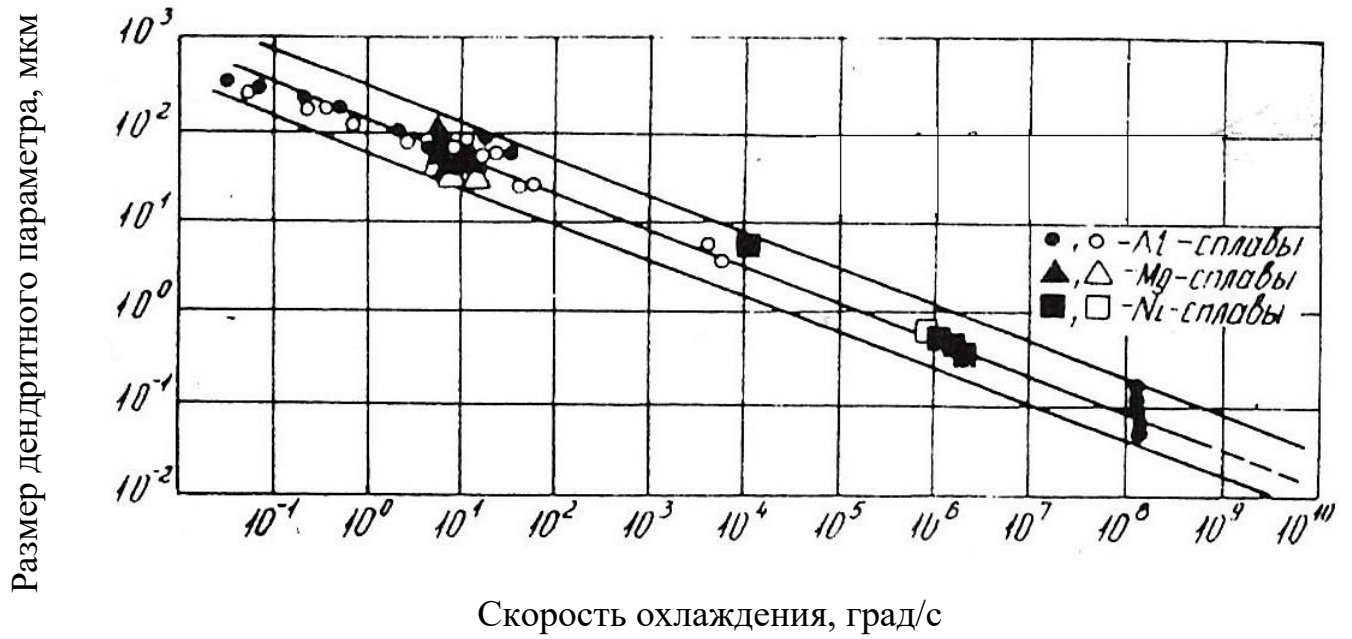
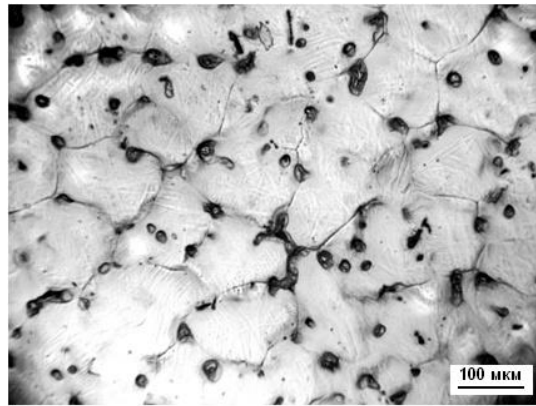
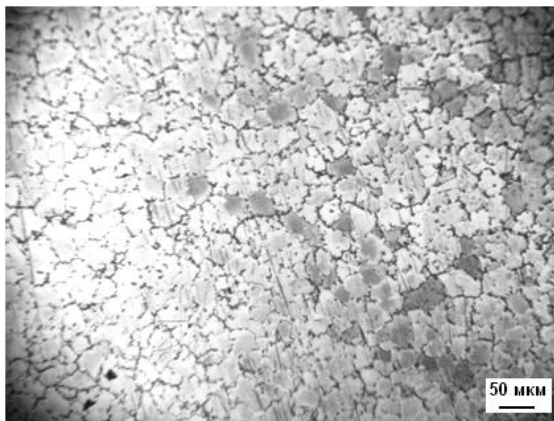


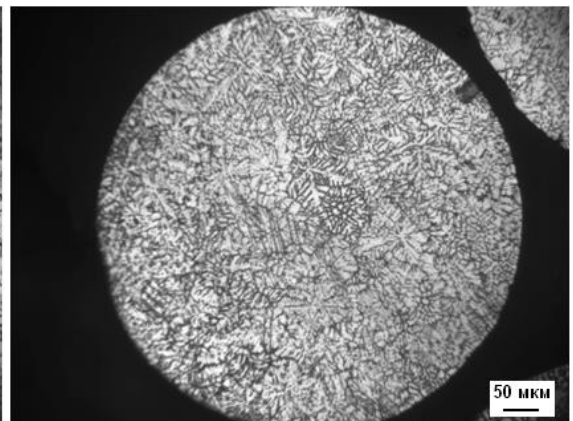
Рис. 3.1 – Зависимость дендритного параметра от скорости охлаждения [12]



а) скорость охлаждения 10^1 - 10^2



б) скорость охлаждения 10^3 - 10^4



в) скорость охлаждения 10^4 - 10^5

Рис. 3.2 – Микроструктура слитка (а) и гранул с охлаждением в жидкий азот (б) и газообразный гелий (в) (сплав МА14)

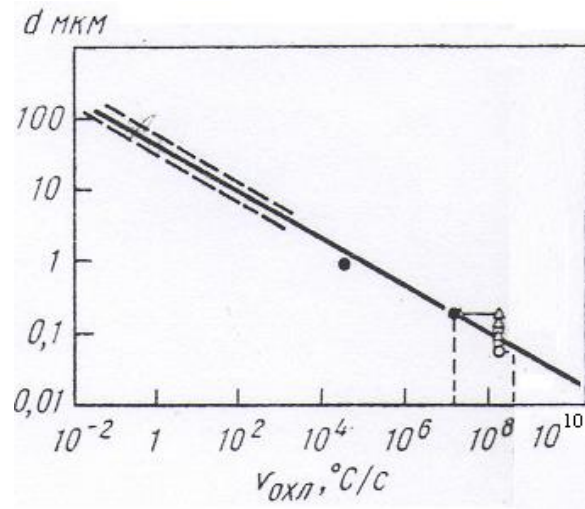


Рис. 3.3 -Зависимость расстояния между ветвями дендрита второго порядка (дендритного параметра) от скорости охлаждения [10]

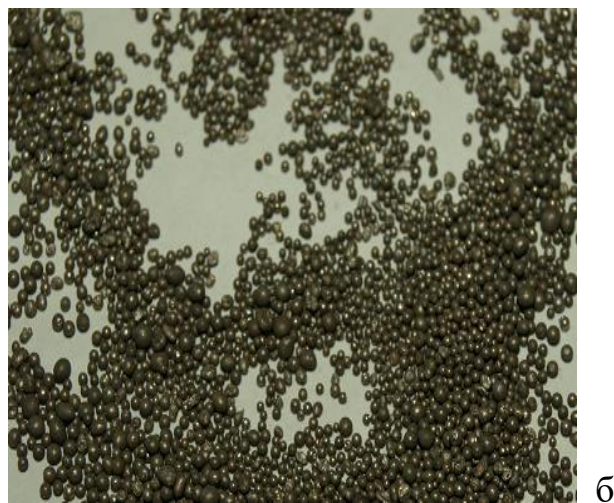


Рис. 3.4 - Внешний вид гранул, отлитых в жидкий азот (а) и газообразный гелий (б)

На рис. 3.5 показана поверхность и внутреннее строение гранул сплава МА14, полученных охлаждением в газообразном гелии и жидком азоте. Видна сферическая форма гранул, полученных при охлаждении в гелии (рис. 3.5 а, б), а на поверхности выявляется их зеренное строение (рис. 3.5 а), внутреннее строение зерен – дендритное (рис. 3.5 в, г).

Такая правильная сферическая форма гранул сохраняется при замере до диаметра 1,5 мм. Превышение этого размера приводит к тому, что гранулы не успевают закристаллизоваться до касания со стенкой гранулятора, из-за удара о стенку форма их становится неправильной.

Такие гранулы получаются при охлаждении в среде жидкого азота (вследствие соприкосновения капли жидкого металла со стенкой гранулятора). При этом отмечено наличие гранул (рис. 3.6 а), на поверхности которых наблюдается по своему внешнему виду «сморщенная» плотная оксидная пленка. Внутреннее строение этих также дендритное (рис. 3.6 б).

Увеличение скорости кристаллизации при получении гранул в газообразном гелии по сравнению с гранулами, отлитыми в среде жидкого азота, связано с различными теплофизическими свойствами охлаждающих сред. Теплопроводность гелия примерно в 5 раз выше теплопроводности азота (0,147 и 0,026 Вт/м·К, соответственно), очевидно, это предопределяет разницу в скорости охлаждения гранул и изменяет их структуру [11].

На рис. 3.7 и 3.8 приведены микроструктура гранул сплавов МА2-1 и МА14, полученные при охлаждении в жидком азоте, а на рис. 3.9 – микроструктура гранул МА14 после охлаждения в газообразном гелии.

Базовой системой для анализа микроструктуры сплава МА2-1 является тройная системы Mg-Al-Zn (рис. 1.7), а для сплава МА14 – система Mg-Zn-Zr (рис. 1.8). Анализ этих диаграмм состояния показывает, что основной структурной составляющей первичные кристаллы α_{Mg} твердого раствора на основе магния. По границам дендритных ячеек выявляются неравновесные вырожденные эвтектики. В сплаве МА2-1, согласно диаграмме состояния – это тройная эвтектика $\alpha_{\text{Mg}} + \text{T}(\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3) + \gamma(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$, в сплаве МА14 – $\alpha_{\text{Mg}} + \text{Mg}_2\text{Zn}_3 + \text{ZrZn}_2$.

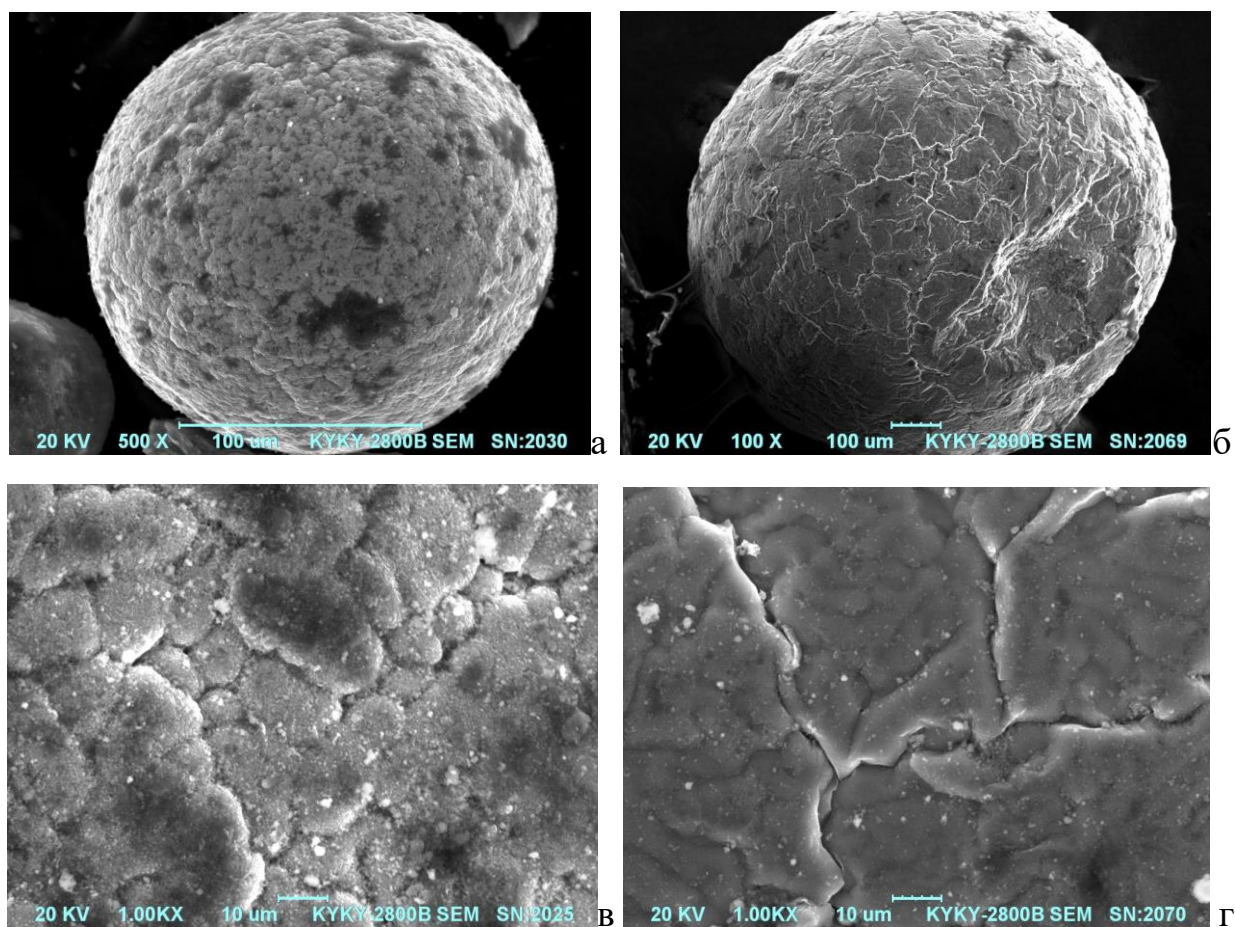


Рис. 3.5 - Поверхность гранул, полученных охлаждением в газообразный гелий при различных увеличениях (сплав МА14)

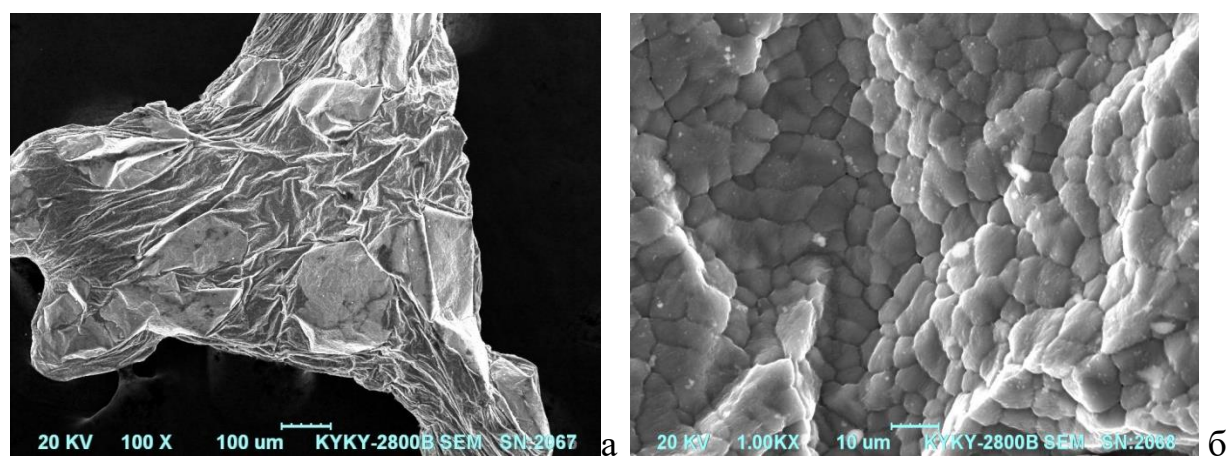


Рис. 3.6 - Поверхность гранул, полученных охлаждением в жидкий азот при различных увеличениях (сплав Ма2-1)

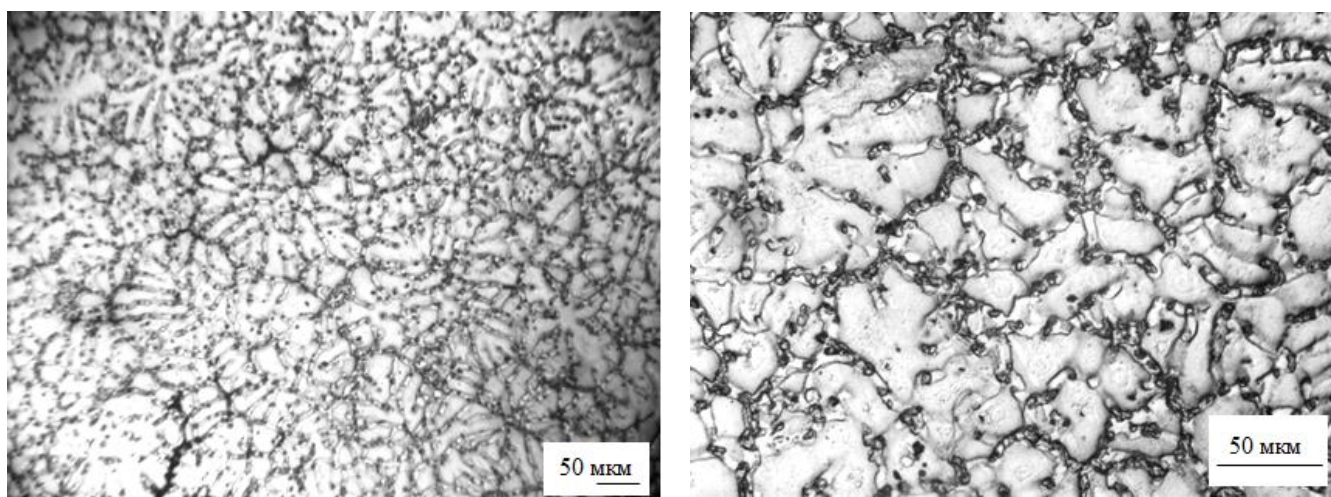


Рис. 3.7 – Микроструктура гранул сплава МА2-1, полученных при охлаждении в жидком азоте, при различных увеличениях

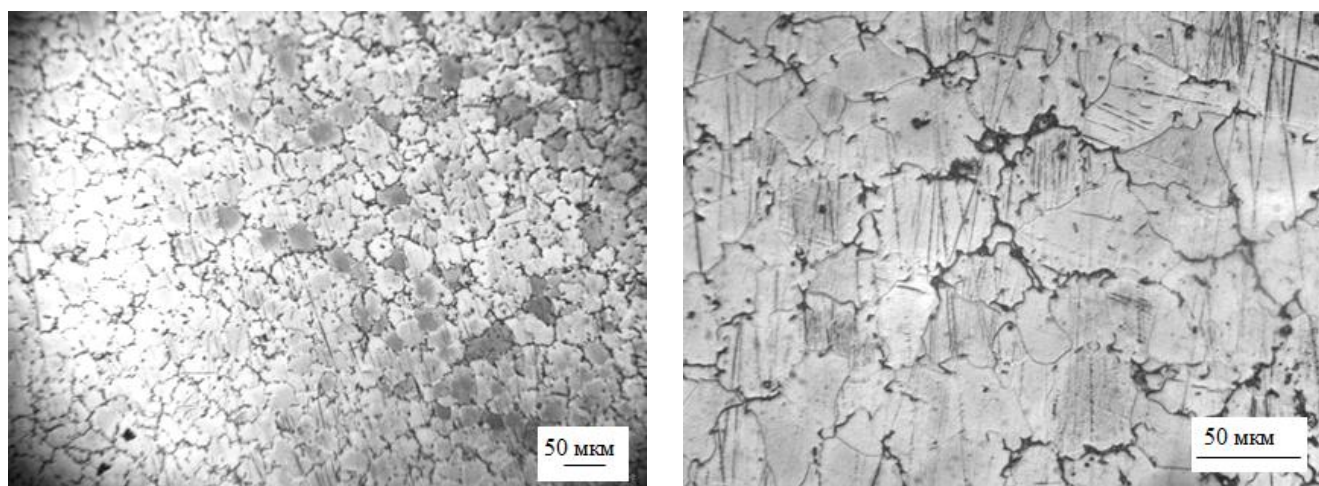


Рис. 3.8 – Микроструктура гранул сплава МА14, полученных при охлаждении в жидком азоте, при различных увеличениях

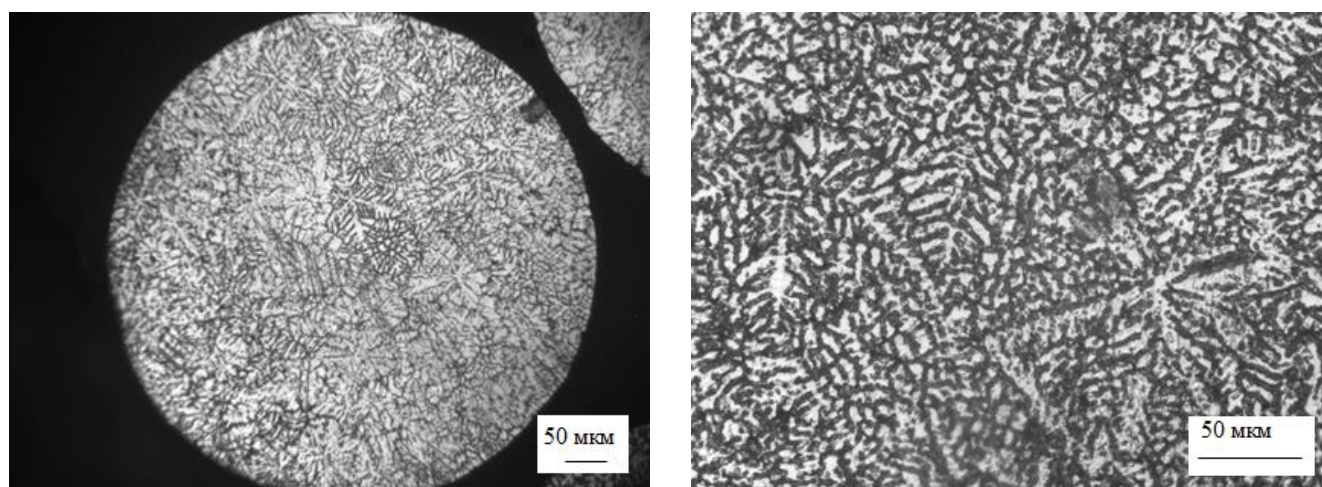


Рис. 3.9 – Микроструктура мелких и крупных сплава МА14, полученных при охлаждении в газообразном гелии

Обращает на себя внимание, что количество неравновесных эвтектик на границах дендритных ячеек в сплаве МА2-1 значительно больше, чем в сплаве МА14 (рис. 3.7 и 3.8).

На некоторых микрофотографиях гранул сплава МА14, которые получены с очень высокой скоростью кристаллизации при охлаждении в гелий, выявляются двойники, которые могут быть следствием высоких напряжений при затвердевании таких гранул.

По-видимому, при скоростях кристаллизации, которые достигаются при получении гранул, сильного пересыщения твердого раствора алюминия и цинком получить не удастся. Это характерно как для гранул, полученных при охлаждении в жидком азоте (рис. 3.7 и 3.8) так и в газообразном гелии (рис. 3.9).

Очевидно, что при выбранных скоростях охлаждения при получении гранул действуют в основном кинетические, а не термодинамические факторы упрочнения сплавов [12].

Магний – химически активный металл и обладает большим сродством к кислороду. Магний взаимодействует с кислородом по реакции $Mg + \frac{1}{2}O_2$, а в присутствии влаги реакция идет с образованием водорода: $Mg + H_2O = MgO + H_2$.

Образование оксида MgO происходит с существенным уменьшением объема (коэффициент Пиллинга-Бедвордса меньше 1 – равен 0,79), поэтому металл должен окисляться с высокой скоростью. Тем не менее до температур 450-475°C оксидная пленка оказывает защитное влияние [19].

Это, по-видимому, связано с тем, что при небольшой толщине оксидной пленки возникающие в ней растягивающие напряжения не нарушают ее целостности. Поэтому при горячей деформации и термической обработке магниевые сплавы можно нагревать до указанных температур.

Образование достаточно толстой и рыхлой оксидной пленки при более высоких температурах нагрева вызывают увеличение напряжений до уровня, когда релаксация напряжений, связанная с образованием когерентных границ между оксидом и основным металлом, недостаточна для сохранения сплошности.

Оксидная пленка разрушается и не защищает металл от окисления и не является препятствием для сваривания гранул при пластической деформации.

Для алюминия коэффициент Пиллинга-Бедвордса больше 1 (оксидная пленка плотная). Исходя из этого можно ожидать, что качество схватывания (сваривания) гранул при прессовании магниевых сплавов МА14 будет значительно лучше, чем при прессовании алюминиевых сплавов и, соответственно, может быть достигнут удовлетворительный уровень механических свойств прессованных полуфабрикатов в наиболее слабом для сваривания гранул в поперечном направлении. Это подтвердилось при прессовании полос 16×80 мм из гранул сплава МА14 (см. главу 4).

Интенсивность взаимодействия магниевых сплавов с кислородом при повышении влажности воздуха уменьшается. Как отмечается в работе [19], в широком интервале температур скорость окисления магния во влажном воздухе примерно в два раза меньше, чем в сухом воздухе, поскольку во влажном воздухе вместо пленки оксида магния образуется плотная пленка $Mg(OH)_2$ с большим удельным объемом. С азотом магниевые сплавы реагируют слабо. Только сильный нагрев до температур, близких к температурам плавления магния вызывает значительное загрязнение азотом и приводит к ухудшению свойств [19].

Взаимодействие магниевых сплавов с водородом. Водород является одной из наиболее вредных примесей в магниевых сплавах. Он способен растворяться в магнии в значительных количествах, образуя твердые растворы внедрения.

Необходимость снижения магниевых сплавов газонасыщенностью водородом связана с возможностью образования пористости в слитках и деформированных полуфабрикатах и взаимодействием водорода с редкоземельными металлами и цинком, а также отрицательное влияние его на усталостные характеристики и коррозионные свойства. Водород с цирконием образует устойчивые гидриды, которые располагаются на границах зерен и ухудшают свойства сплавов [61].

3.2 Изучения механизма выделения газовых примесей из гранул сплавов МА14 и МА2-1

Изучение механизма выделения газовых примесей необходимо для разработки режимов дегазации, позволяющих сохранить те преимущества по физико-механическим и технологическим свойствам, которые дает быстрая кристаллизация перед другими материалами. Кроме того, она позволяет определить природу и возможности оксидных пленок на поверхности гранул, которые ответственны за консолидацию гранул при получении деформированных полуфабрикатов.

Для этой цели были проведены специальные эксперименты с масс-спектрометрическим анализом продуктов откачки газовых примесей из гранул сплавов МА14 и МА2-1, полученных по различным технологиям. На основании предварительных исследований были выбраны три изотермические выдержки при температурах 250°C (30 мин), 350°C (20 мин) и 500°C, где наиболее активно с поверхности гранул выделяется поверхностный водород.

Анализ масс-спектров газовых примесей, выделившихся с поверхности гранул показал, что основную долю составляет примесь водорода, а также примеси с массовыми числами 14, 16, 18, 28 и 44. Полученные результаты представлены в виде графиков на рис. 3.10-3.13.

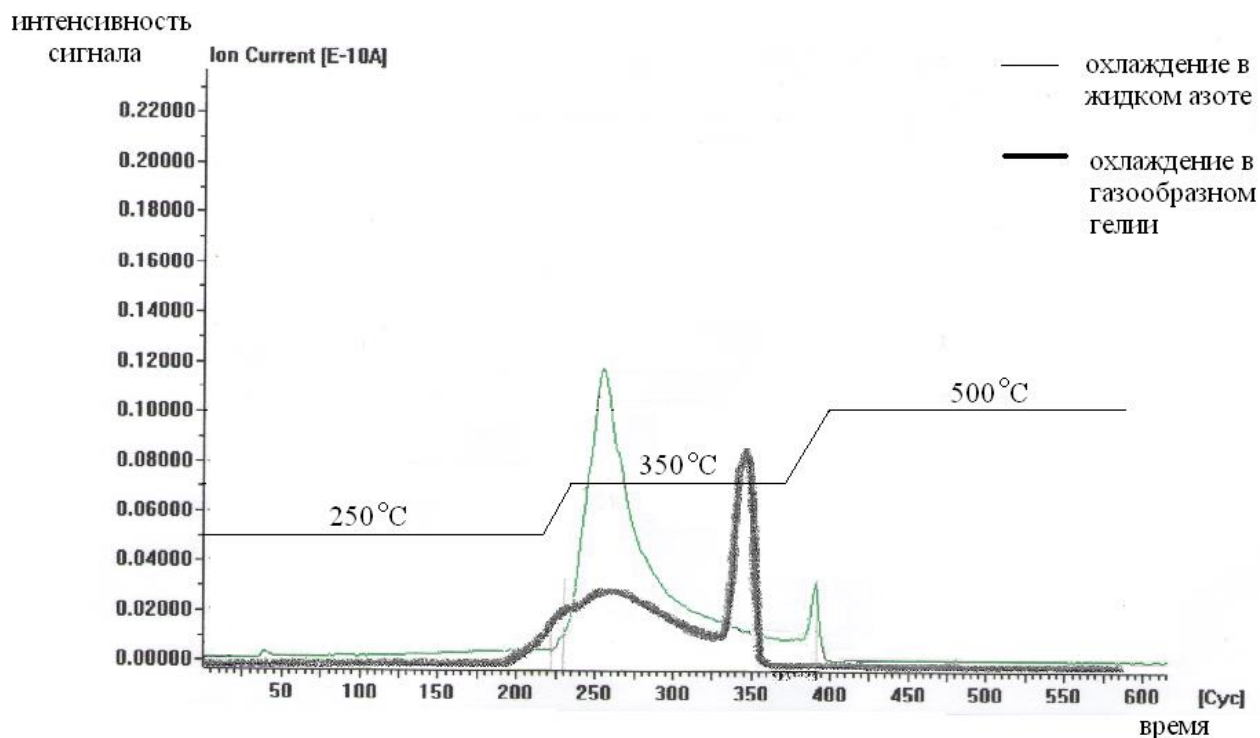


Рис. 3.10 Десорбция газовой примеси с массовым числом $m/e=28$ из гранул сплава МА14 в зависимости от способа их получения.

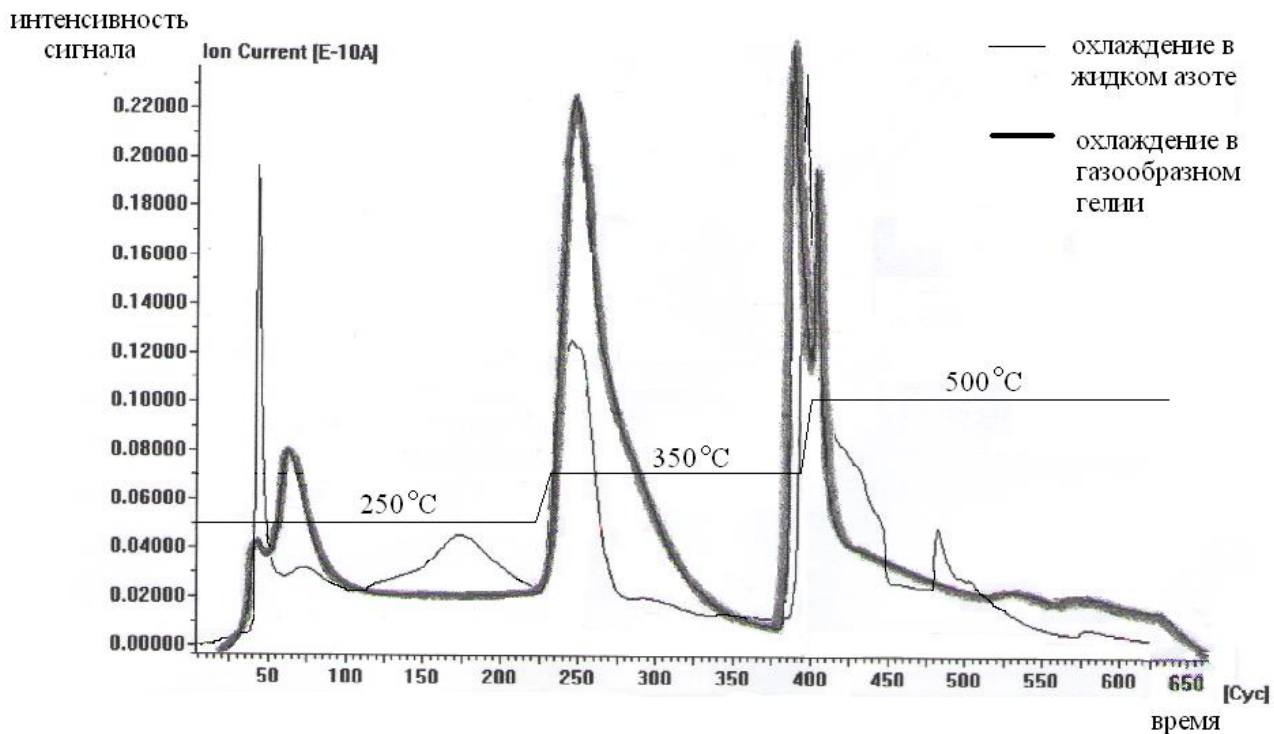
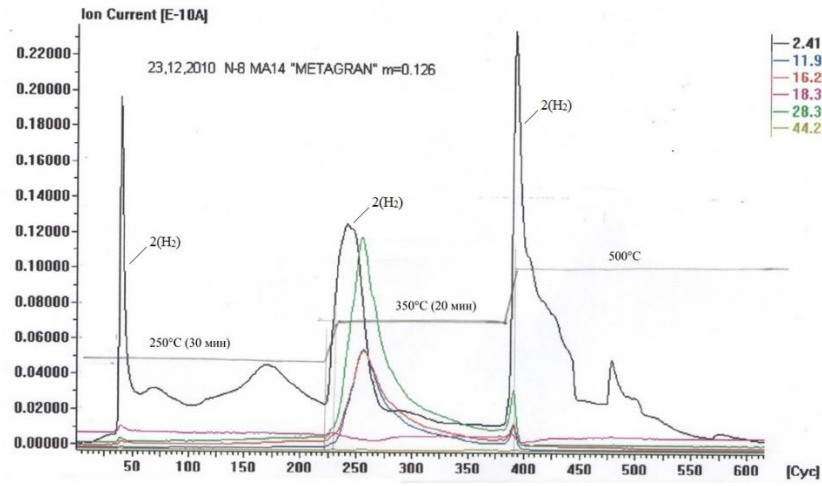
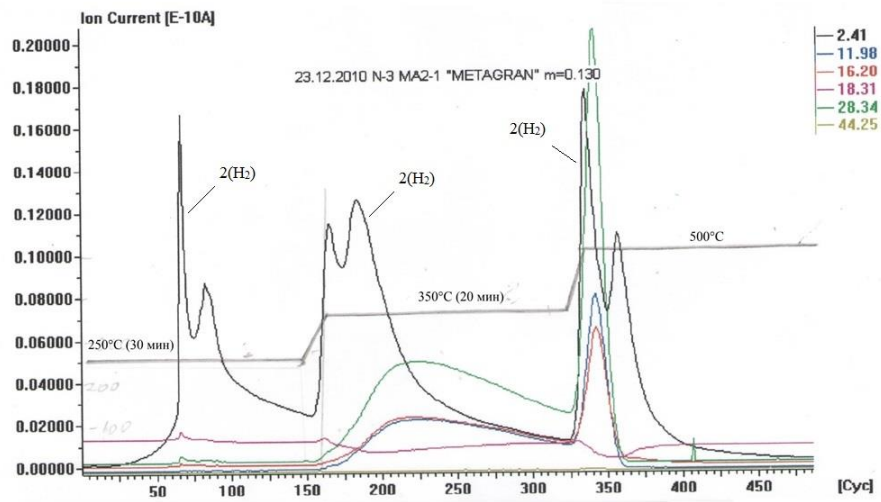


Рис. 3.11 Десорбция выделения водорода из гранул сплава МА14 в зависимости от способа их получения.

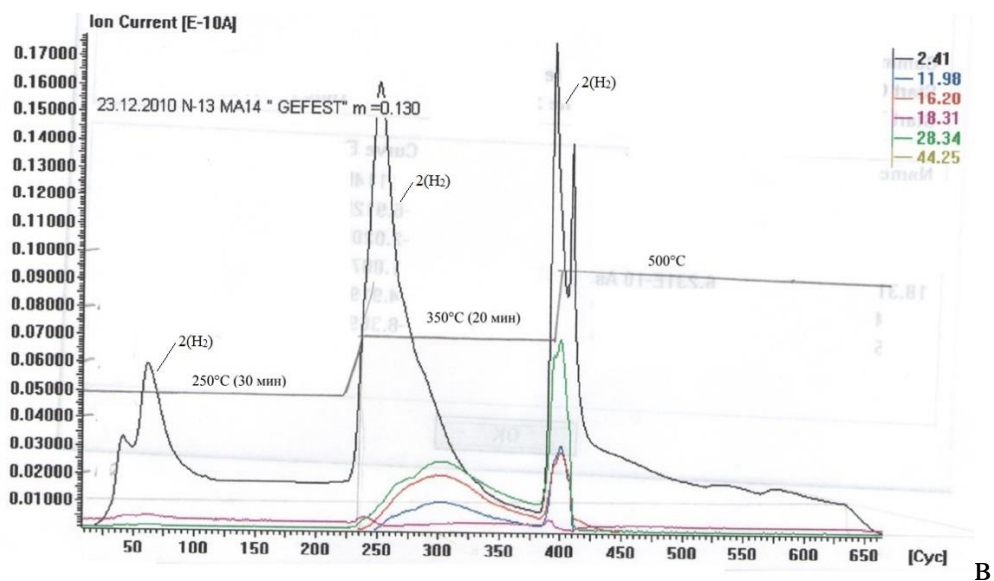


а



б

Рис. 3.12 Десорбция газовых примесей из гранул сплава МА14 (а) и МА2-1 (б) при получении их охлаждением в жидком азоте



в

Рис. 3.13 Десорбция газовых примесей из гранул сплава МА14 при получении их в газообразном гелии

Известно, что водород присутствует в магниевых сплавах в двух формах: в виде поверхностного водорода и растворенного. Поверхностный водород образуется в результате десорбции из комплексного оксида магния.

Другая форма присутствия водорода в магниевых сплавах – это растворенный водород. Он находится внутри металла в твердом растворе и заполняет несплошности. $2(\text{H}_2)$

На рис. 3.10 представлены совмещённые кривые выделения примеси с массовым числом $m/e = 28$ с поверхности гранул, охлажденных в газообразном гелии и в жидком азоте. Отсутствие в спектре сплава МА14 примеси с массовым числом $m/e = 14$ не позволяет идентифицировать данную примесь как азот.

Необходимо отметить, что проведенное Шаниным Н.Д [91] исследования поверхности гранул, отлитых в азот, также не позволили обнаружить образование примеси – азота. Он считает, что в этом случае образуется соединение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с пленкой высокой плотности на поверхности гранул.

На рис. 3.11 представлены совмещенные кривые двух графиков с выделением примеси с массовым числом $m/e = 2$ (водород) из гранул, полученных охлаждением в жидком азоте и в газообразном гелии.

На рис. 3.14 а, б приведены кинетические кривые выделения газовых примесей из гранул в сплавах МА14 и МА2-1 после охлаждения в жидком азоте, на рис. 3.13 кривые выделения газовых примесей в сплаве МА14, охлажденного в газообразном гелии.

Анализ графиков, характеризующих выделение водорода из гранул позволяют сделать следующие заключения.

Поверхностный водород образуется в результате десорбции воды из комплексного оксида магния $\text{MgO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который связывает n молекул воды. В дальнейшем структурно свободные молекулы воды реагируют с чистым магнием, образуя молекулярный поверхностный водород по реакции $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\uparrow$. Максимумы интенсивности выделения поверхностного водорода соответствует трем температурам $\sim 75^\circ\text{C}$, 250°C , 400°C , при которых происходит десорбция отсоединившихся от комплексного оксида магния очередной порции

молекул воды. Температуры этих максимумов при выделении поверхностного водорода не зависят ни от марочного состава сплава, ни от способа получения гранул, а определяются только природой оксидной пленки на поверхности гранул. Изменяется только величина максимумов при выделении поверхностного водорода. Она больше у гранул, полученных охлаждением металла в газообразном гелии. Это естественно, так как суммарная поверхность мелких гранул, полученных при кристаллизации в газообразном гелии, значительно больше, чем гранул, полученных при кристаллизации в жидком азоте.

Другая форма присутствия водорода в гранулах магниевых сплавах – это растворенный водород. Он находится внутри металла, образуя твердые растворы внедрения в матричной фазе сплавов, а также заполняя несплошности, поры, раковины, вакансии, возможно, что избыточный водород может связывать цирконий в сплаве МА14 в нерастворимые гидридные фазы δ -ZrH и ϵ -ZrH₂. Он также выделяется при дегазации, заполняя фоновые значения на графиках выделения водорода (рис.3.12 3.14).

Изучение выделения механизма газовых примесей необходимо для разработки режимов дегазации, позволяющих сохранить в магниевых сплавах те преимущества по физико-механическим свойствам, которая дает быстрая кристаллизация. Кроме того, она позволяет определить природу оксидных пленок на поверхности гранул, которые ответственны за механизм их консолидации при получении деформированных полуфабрикатов из гранулированных магниевых сплавов.

Выводы по главе 3

1. Изучено влияние скорости охлаждения при кристаллизации в диапазоне 10^0 - 10^5 К/с на количественные характеристики структурных составляющих магниевых сплавов МА2-1 и МА14 и установлено следующее:

— увеличение скорости кристаллизации приводит к диспергированию литой структуры: резко уменьшаются размеры дендритных ячеек и толщина прослоек

эвтектических фаз на границах, выделения крупных первичных интерметаллидов подавляются;

— основные компоненты при исследованных скоростях охлаждения при кристаллизации не образуют пересыщенных твердых растворов.

2. С использованием установленного В.И. Добаткиным закона связи дендритного параметра со скоростью охлаждения при кристаллизации, определена скорость кристаллизации гранул в жидкий азот она составляет $5 \cdot 10^3 \div 10^4$ К/с, при кристаллизации в газообразный гелий – $7 \cdot 10^4 \div 10^5$ К/с.

3. Гранулы, отлитый в жидкий азот, имеет размеры 0,5..1,5 см и неправильную форму; гранулы, закристаллизованные в газообразном гелии, имеют меньшие размеры (0,2..1,5мм) и сферическую форму.

4. Если гранулы превышают указанные размеры, то кристаллизация их завершается после касания стенки гранулятора. Из-за удара о стенку форма их становится неправильной, на поверхности наблюдается необычная по внешнему виду «аномальная» плотная оксидная пленка, внутреннее строение остаётся дендритным.

5. Изучена кинетика выделения газовых примесей из гранул сплавов МА14 и МА2-1 и установлено следующее:

— поверхностный водород образуется в результате десорбции воды из комплексного оксида магния $MgO \cdot nH_2O$ с последующей реакцией ее с магнием, в результате которой образуется газообразный поверхностный водород: $Mg + H_2O \rightarrow MgO + H_2 \uparrow$;

— наиболее интенсивно поверхностный водород выделяется в трех температурных интервалах: $\sim 75^\circ C, 250^\circ C, 400^\circ C$; положение этих интервалов на оси температур не зависят ни от марки сплава, ни от способа получения.

6. Растворенный водород при дегазации гранул выделяется во всем интервале температур вакуумированного сплава, заполняя фоновый уровень на графиках десорбции водорода.

Глава 4. Исследование механических свойств, структуры, текстуры прессованных полуфабрикатов из гранулированных сплавов МА2-1 и МА14

В этой главе приведены результаты исследования влияния технологических факторов на формирование структуры, текстуры и механических свойств из сплавов МА2-1 и МА14 в процессе прессования заготовок из слитка и гранул. В первой части главы будут рассмотрены технологические аспекты процесса прессования, а также формирование микроструктуры полуфабрикатов, во второй – формирование кристаллографической текстуры, а в третьей проанализированы вопросы формирования механических свойств прессованных полуфабрикатов с учетом специфики магниевых сплавов в плане влияния текстуры на анизотропию механических свойств.

4.1. Особенности технологии прессования магниевых сплавов с использованием заготовок из слитков и гранул

Процесс прессования гранул в значительной степени определяется свойствами оксидных слоев, которые неизбежно присутствуют на поверхности гранул при любом способе их получения. Известно, что оксидная пленка проявляет защитные свойства, когда отношение молекулярного объема оксида на поверхности металла к молекулярному объему металла больше 1 (коэффициент Пиллинга-Бедвордса). Такая ситуация наблюдается у алюминия и многих его сплавов: у них коэффициент Пиллинга-Бедвордса больше 1, потому оксидная пленка на поверхности металла плотная и защищает его от окисления, но она же является большим препятствием для консолидации и сваривания гранул при пластической деформации.

Для магния этот коэффициент составляет 0,84. Исходя из этого можно было ожидать, что схватывания гранул при прессовании у магниевых сплавов МА14 и МА2-1 будет значительно лучше, чем при прессовании алюминиевых сплавов, и, следовательно, может быть достигнут удовлетворительный уровень свойств прессованных полуфабрикатов в поперечном направлении.

Прессованные полуфабрикаты из гранул получали по двум технологическим схемам.

В первой схеме прессование осуществлялось с использованием специальных капсул (капсульное прессование) (рис. 4.1 а), т.е. с засыпкой гранул в капсулу, затем проводили дегазацию, компактирование и горячее прессование. Гранулы засыпали в технологические гильзы (капсулы), изготовленные из технического алюминия марки АД1. Засыпку и виброуплотнение магниевых гранул осуществляли до полного заполнения гильзы, и далее – дегазация, брикетирование гранул и прессование [108].

Этот метод является очень трудоемким из-за использования при компактировании технологических гильз – капсул. Поэтому в работе был опробован другой метод получения прессованных полуфабрикатов из гранул магниевых сплавов – метод бескапсульного прессования (рис. 4.1 б). В этом методе осуществляется прямая засыпка гранул в контейнер пресса с определенной температурой и последующее их прессование.

Использование метода бескапсульного прессования при сохранении высоких механических свойств позволит повысить экономичность производства.

Для сравнительных исследований деформированные полуфабрикаты из сплавов МА2-1 и МА14 получали также из слитков. Общая схема их получения включала в себя следующие операции (рис. 4.1 в):

- плавку и получение слитка методом полунепрерывного литья;
- контроль качества слитка и исследование макро- и микроструктуры;
- гомогенизационный отжиг слитка;
- подготовка слитка к деформации (обточка, резка в меру и тд.);
- нагрев слитка под деформацию;
- прессование;
- термическую обработку прессованных полуфабрикатов, исследование их структуры и свойств.

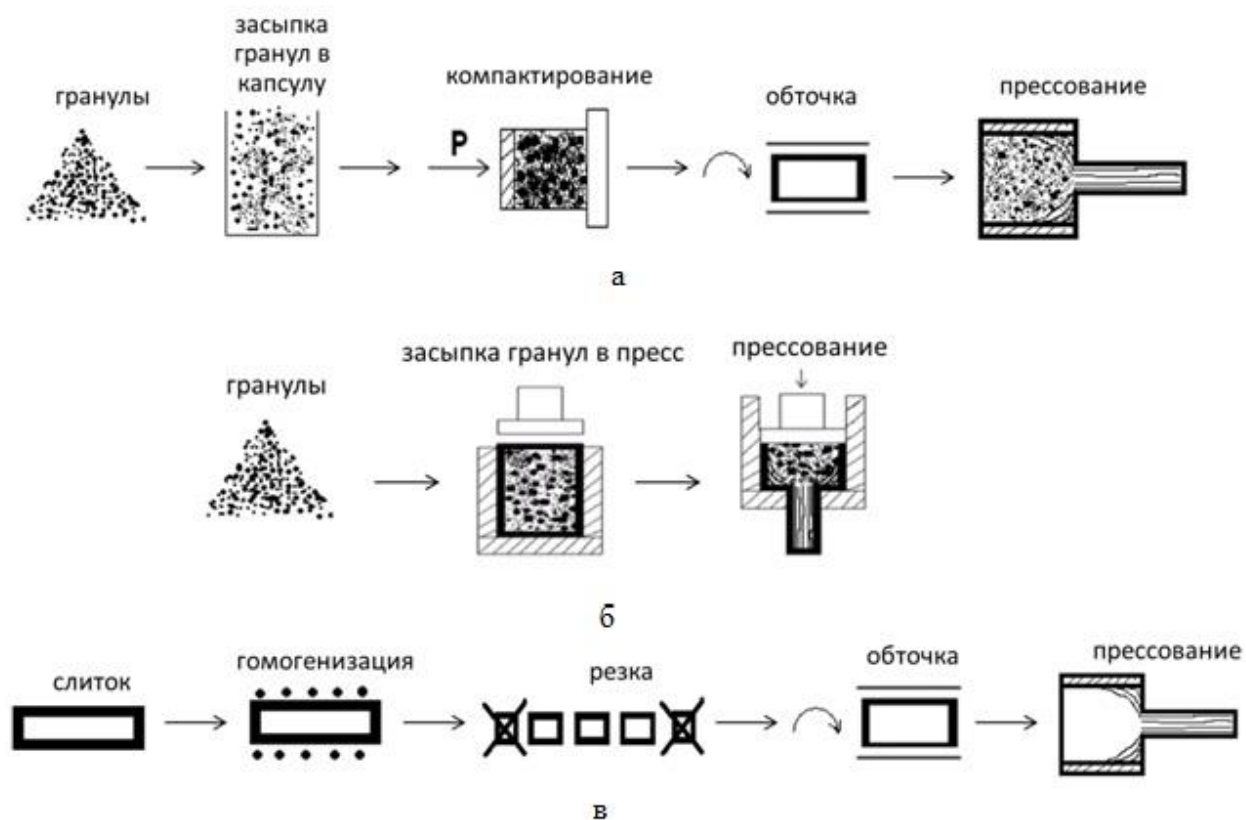


Рис. 4.1 – Технологические схемы производства полуфабрикатов из магниевых сплавов: а – прессование из гранул с предварительным компактированием в капсулах; б – прессование гранул с засышкой их в контейнер прессы; в – прессование из слитка по стандартной технологии

Для исследований по первой технологической схеме (капсульное прессование) из Каменск-Уральского металлургического завода (КУМЗ) были получены изготовленные по опытно-промышленной технологии прессованные полосы 80×90 мм из гранул сплавов МА14 и МА2-1 и прутки диаметром 190 мм из сплава МА14. Внешний вид прессованных полуфабрикатов представлен на рис. 4.2.

Опытная технологическая схема изготовления полуфабрикатов из гранулированных магниевых сплавов включала следующие основные операции:

- засыпка гранул в алюминиевую гильзу (капсулу), виброуплотнение;
- вакуумирование;
- брикетирование гранул;
- прессование.

Химический состав МА2-1 и МА14 соответствовал ГОСТ 14957-76. Гранулы получали охлаждением в жидком азоте.

Брикеты из магниевых гранул изготавливали методом горячего формования в глухую матрицу на прессе 120 мН (12000 тс). Брикетирование осуществлялось в контейнере Ø650 мм. Нагрев под брикетирование и подготовка инструмента осуществлялась по следующему режиму: $T_{\text{заг}} = 250^{\circ}\text{C}$, выдержка 3 ч. При подпрессовке брикетов выдержки в контейнере пресса составляла 15-20 мин. Далее осуществлялось прессование полуфабриката по режиму: $T_{\text{заг}} = 280-300^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кон}} = 300-350^{\circ}\text{C}$.

В работе исследовалась макро- и микроструктура массивных полуфабрикатов, полученных из гранул сплавов МА2-1 и МА14, а также определяли механические свойства горячепрессованной полосы сечением 80×90 мм и прутка Ø 190 мм. Для сравнения отливали слитки аналогичного химического состава и получали полуфабрикаты аналогичных размеров. Из полуфабрикатов вырезались образцы для определения механических свойств. Макроструктура полосы сечением 80×90 мм из гранулированных сплавов МА2-1 (а) и МА14 (б) представлены на рис. 4.3 а, б.



Рис. 4.2 – Внешний вид полосы 80x90 мм (а,в) и прутка $\varnothing 190$ мм (б,в) из гранул магниевых сплавов

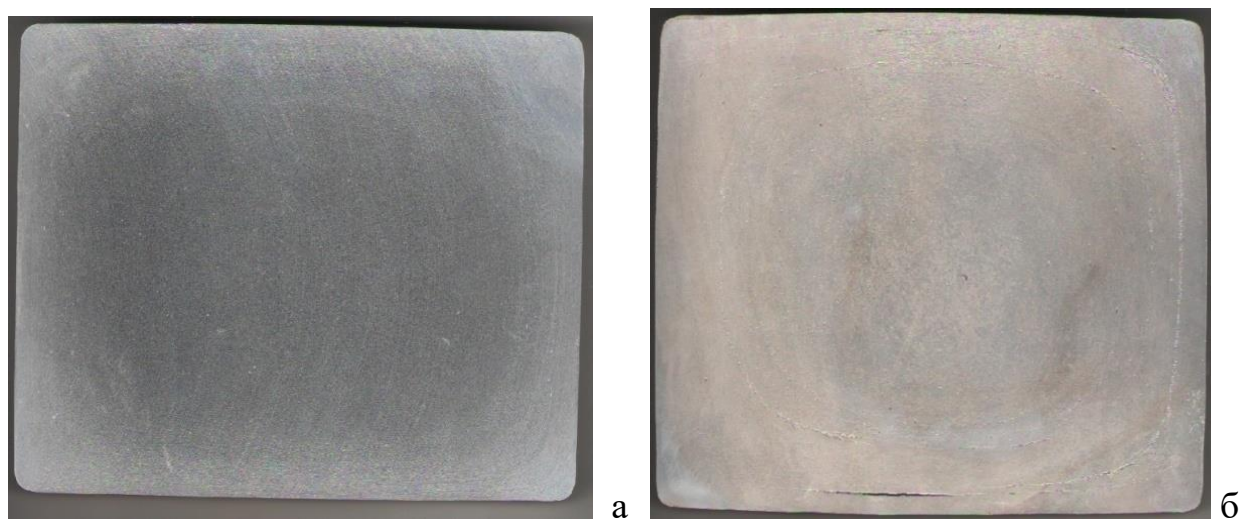


Рис. 4.3 - Макроструктура полос размером 80x90 мм из гранулированных магниевых сплавов МА2-1 (а) и МА14 (б)

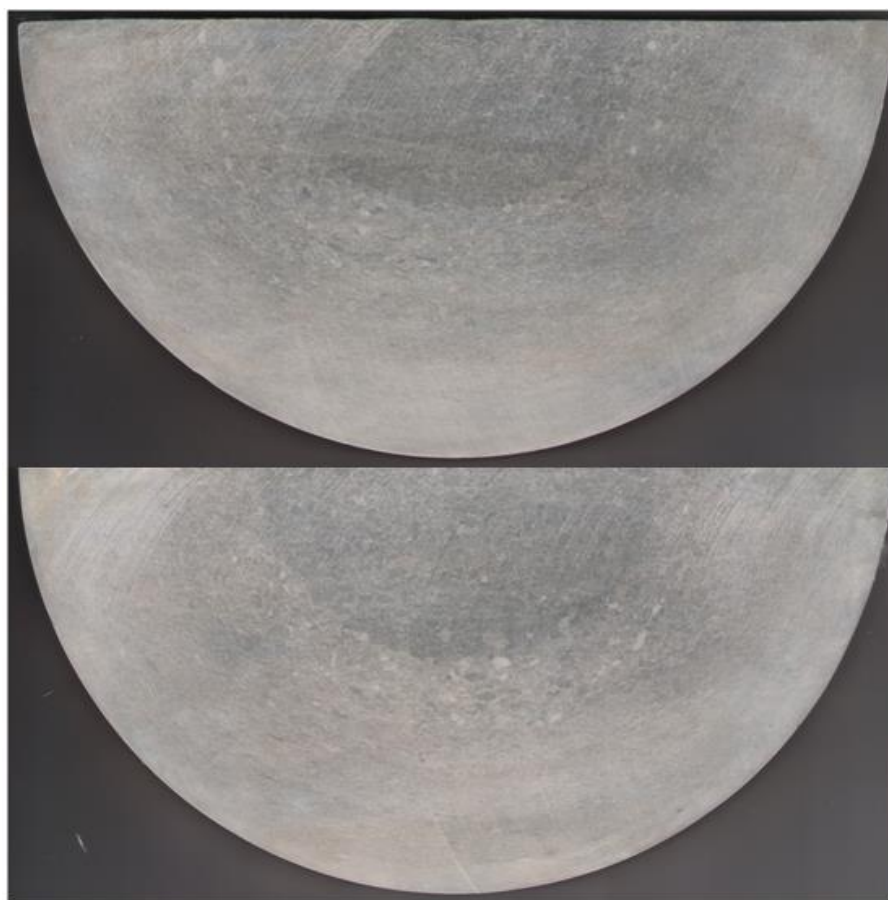


Рис. 4.4 - Макроструктура прессованного прутка $\varnothing 190$ мм из гранулированного сплава МА14

Макроструктура исследованных полос по всему сечению изделий волокнистая, проработанная, повторяющая конфигурацию изделия; присутствуют незначительные оксидные пленки, окрас в центре и на периферии различен. Эти исследования показали, что полуфабрикаты, полученные из гранул этих сплавов качественные, серьезных дефектов не обнаружено.

Макроструктура прессованного прутка \varnothing 190 мм из магниевого сплава МА14 исследовалась на поперечных макрошлифах (рис. 4.4.). Данные исследования показали, что полуфабрикат качественный по всему сечению, серьезных дефектов не обнаружено. Однако, в центральных местах полуфабрикат менее проработан, можно наблюдать крупные, не деформированные гранулы, также присутствуют незначительные окисные пленки, окрас в центре и на периферии различен.

Исследования микроструктуры полуфабрикатов, отпрессованных из гранул данных сплавов, показали, что высокая скорость кристаллизации частиц расплава при литье гранул обеспечивает получение мелкозернистой равновесной структуры в прессованных полуфабрикатах.

Микроструктура прессованных изделий, полученных из гранул сплавов МА2-1 и МА14, исследовалась микрошлифах, а двух направлениях и представлена на рис. 4.5. Для сравнения приведена микроструктура полос в долевом направлении, полученных по слитковой технологии представлена на рис. 4.6.

Анализ этих микроструктурных исследований показал, что полосы, изготовленные по гранульной технологии, имеют более мелкозернистую структуру. Как в долевом, так и в поперечном направлениях структура однородна, анизотропия отсутствует. В отличие от микроструктуры полуфабриката, полученного из гранул, микроструктура полос из слитков по всему сечению имеет крупные зерна, четко видны границы зерен. В зернах четко выявляются двойники деформации, интерметаллидные фазы залегают преимущественно на границах зерен. Для МА14 это, по-видимому, фазы Mg_2Zn_3 и $ZrZn_2$, а для сплава МА2-1 – $Mg_{17}Al_{12}$ [3].

Проанализировав микроструктуру прессованного прутка (рис. 4.5 а,б) и сравнив данные результаты со слитком (рис.4.6), можно сделать вывод, что

пруток изготовленный по гранульной технологии, имеет более мелкозернистую структуру. В различных направлениях структура волокнистая и состоит из деформированных, вытянутых зерен. Что касается микроструктуры слитка, то из рис. 4.6 видно, что зерна по всему сечению крупные и видны границы зерен, по которым выделяются интерметаллидные фазы.

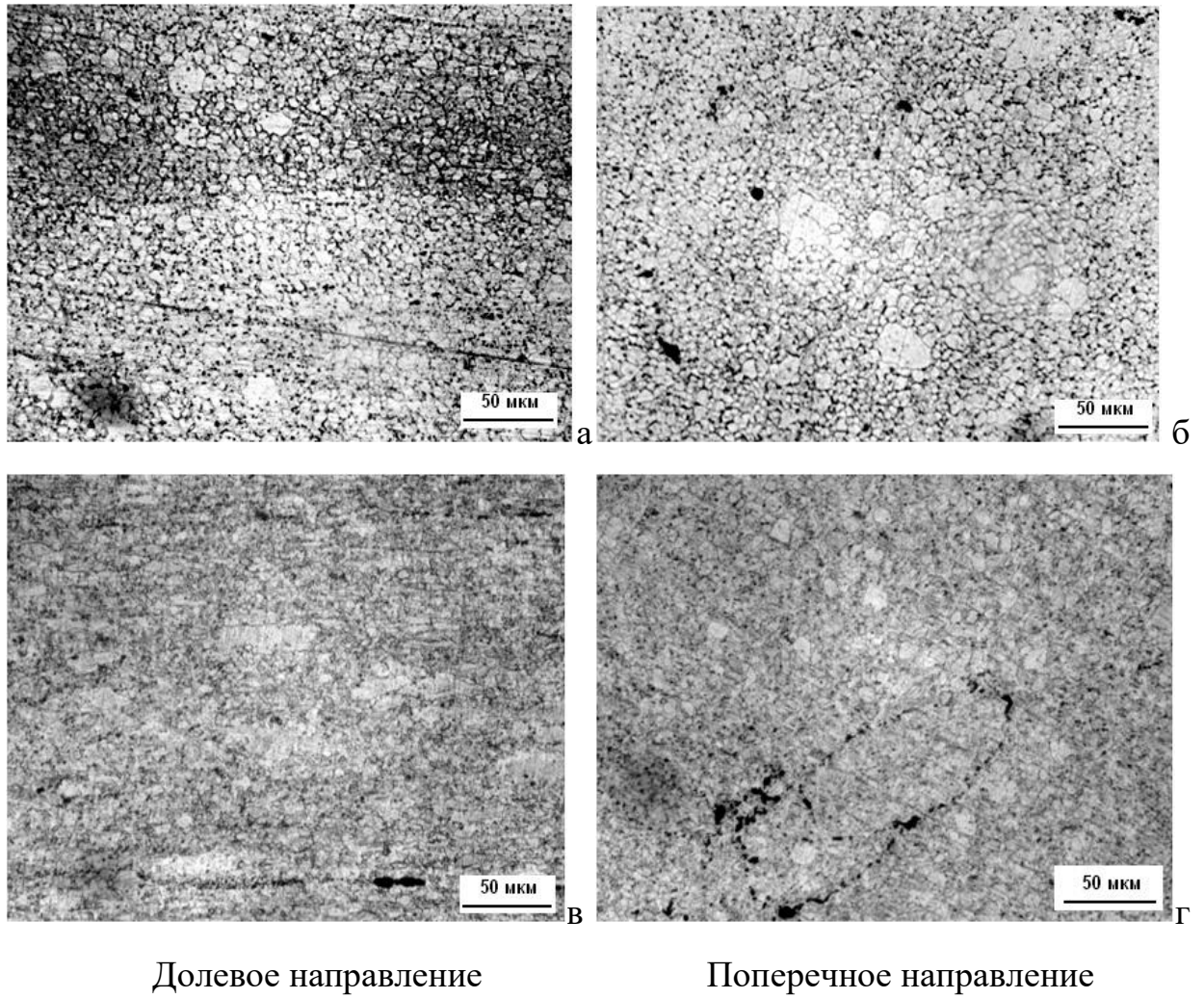


Рис. 4.5-Микроструктура полос 80x90 мм из гранул, охлажденных в азот, сплава MA2-1(а, б) и сплава MA14 (в, г)

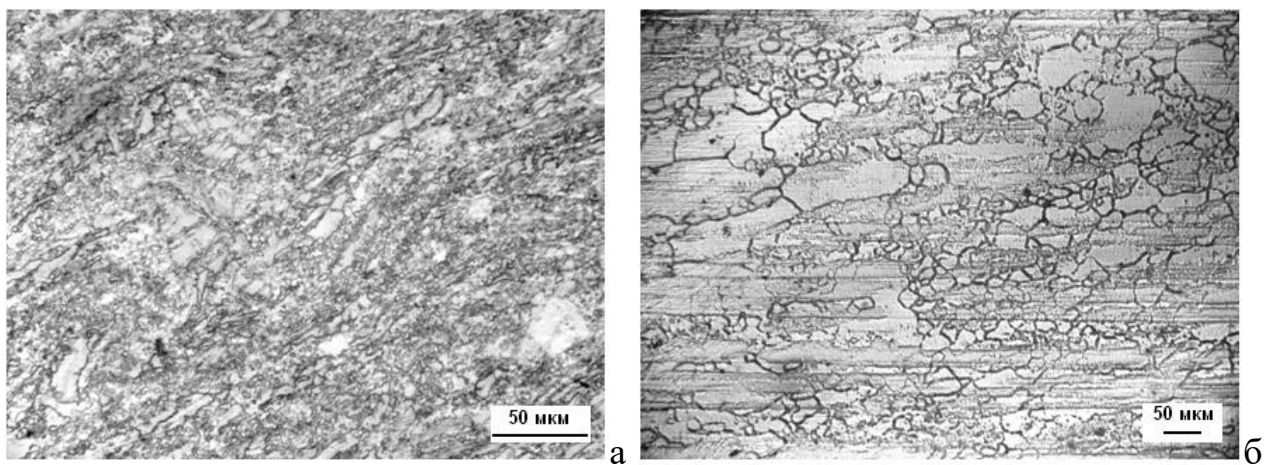


Рис. 4.6 – Микроструктура прессованных полос, полученных из слитков в долевом направлении из сплавов MA14 (а) и MA2-1 (б)

4.2. Механические свойства полуфабрикатов из слитков и гранул сплавов МА2-1 и МА14

Механические свойства прессованных полуфабрикатов для сплава МА2-1 определяли в горячепрессованном состоянии, а для МА14 – после старения (170⁰С, 16 час). Результаты испытаний приведены в табл. 4.1.

Табл. 4.1 Механические свойства прессованных полуфабрикатов в продольном направлении.

Марка сплава	Полуфабрикаты	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{-0,2}$, МПа	δ , %	Ψ , %	KCV, кгс·м/см ²
МА2-1	Полоса 80×90 мм						
	из гранул	310	240	168	5,8	10,8	1,9
	из слитка	290	235	114	13,4	18,4	1,4
	Профили по ГОСТ 19657-84	255	145		6,0	–	–
МА14	Полоса 80×90 мм						
	из гранул	340	285	246	19,6	27,2	2,3
	из слитка	340	300	114	12,6	16,0	–
	Прутки Ø 190 мм						
	из гранул	345	280	–	12,1	23,2	–
	из слитка	343	302	–	12,6	16,0	–
	Прутки по ГОСТ 18351-73	265	175	–	4,0	–	–

Из данных табл. 4.1 следует, что прессованные полуфабрикаты, полученные из гранул, существенно превосходят по значению предела текучести на сжатие полуфабрикаты, полученные из слитков. Прессованные полуфабрикаты из гранулированных сплавов МА2-1 и МА14, в том числе и массивные прутки диаметром 190 мм, значительно превосходят по уровню механических свойств регламентированные свойства для прессованных полуфабрикатов (ГОСТ 19657-84 и ГОСТ 18351-73).

По механическим свойствам гранулированный сплав МА14, в том числе и по значению предела текучести, превосходит сплав МА2-1. Поэтому его применение для силовых конструкций предпочтительнее.

Как уже отмечалось метод, по которому получали массивные полуфабрикаты гранулированных сплавов МА14 и МА2-1 на Каменск-Уральском

металлургическом заводе, очень трудоемкий из-за использования при компактировании и дегазации технологических капсул. Поэтому в работе был опробован другой метод получения прессованных полуфабрикатов из гранул магниевых сплавов – метод бескапсульного прессования (рис. 4.1 б).

Для этой цели в ОАО «ВИЛС» из гранул сплава МА14 были изготовлены прессованные полосы сечением 16×80 мм на прессе 15 мН (15000 тс). В табл. 4.2 приведены технические данные прессования этих полуфабрикатов. На рис. 4.7 представлена микроструктура прессованной полосы из сплава МА14, по этой технологии (гранулы, охлажденные в газообразный гелий).

Табл. 4.2 Характеристики прессования полос размером 16×80 мм из сплава МА14, полученные по разным технологиям их гранул

Марка сплава	Способ получения гранул	Коэффициент вытяжки	Усилие прессования, мН	Температура, °С	
				Металла	Контейнера
МА14*	Охлаждение в азоте	20	15	350	350
МА14	Охлаждение в гелии	10		380	380

*- полоса получена из гранулированного прутка Ø190 мм, обточенного до Ø123 мм

Сопоставление механических свойств сплава МА14, приведенных в табл. 4.1 и 4.3 показало, что прессованные полуфабрикаты, полученные по бескапсульной технологии, по уровню прочностных свойств и пластичности не уступают полуфабрикатам, полученным с использованием капсул. Они также существенно превосходят по значениям предела текучести на сжатие прессованные полуфабрикаты, полученные из слитков. Это делает более экономичную бескапсульную технологию получения гранулированных магниевых сплавов перспективной для применения.

Из табл. 4.3 следует, что механические свойства магниевого сплава МА14, полученного из гранул, охлажденных в гелии и в азоте, близки. Однако гранулированный сплав, независимо от способа получения гранул, имеет в 2 раза

более высокий предел текучести при сжатии, чем сплав, полученный из слитка (табл. 4.3).

Табл. 4.3 Механические свойства, полос размером 16×80 мм из сплава МА14, полученных по бескапсульной технологии, в продольном и поперечном направлении

Вид литой заготовки	Направление вырезки образцов	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{-0,2}$, МПа	δ , %
Гранулы (охлаждение в жидкий азот)	продольные	330	310	270	8,7
	поперечные	247	243	–	2,3
Гранулы (охлаждение в газообразный гелий)	продольные	350	290	240	10,7
	поперечные	264	250	–	2,4
Профили из слитка (ГОСТ 19657-84)*	продольные	315	310	100	6,0

*- свойства приведены для сравнения

Полосы, изготовленные методом гранулирования, также превосходят и по пластичности полосы, изготовленные традиционным методом литья.

Анализ изломов поперечных образцов полос, выполненных на растровом электронном микроскопе КУКУ-2008В, показывает существенные отличия поверхностей разрушения (рис. 4.7).

Волокнистая структура поверхности разрушения образцов полос, изготовленных из гранул, охлажденных в гелии, более однородна, что очевидно связано с более равномерным фракционным составом гранул (рис. 4.7 а, б). В этом изломе видны вязкие участки разрушения по телу гранул, что позволяет сделать вывод о менее плотной поверхностной оксидной пленки.

В образце полосы, изготовленной из охлажденных в азоте гранул, разрушение проходит по границам гранул, поверхностная оксидная пленка деформированных волокон плотная. Характер излома не однородный (рис. 4.7 в, г), что связано с большим разбросом фракционного состава гранул.

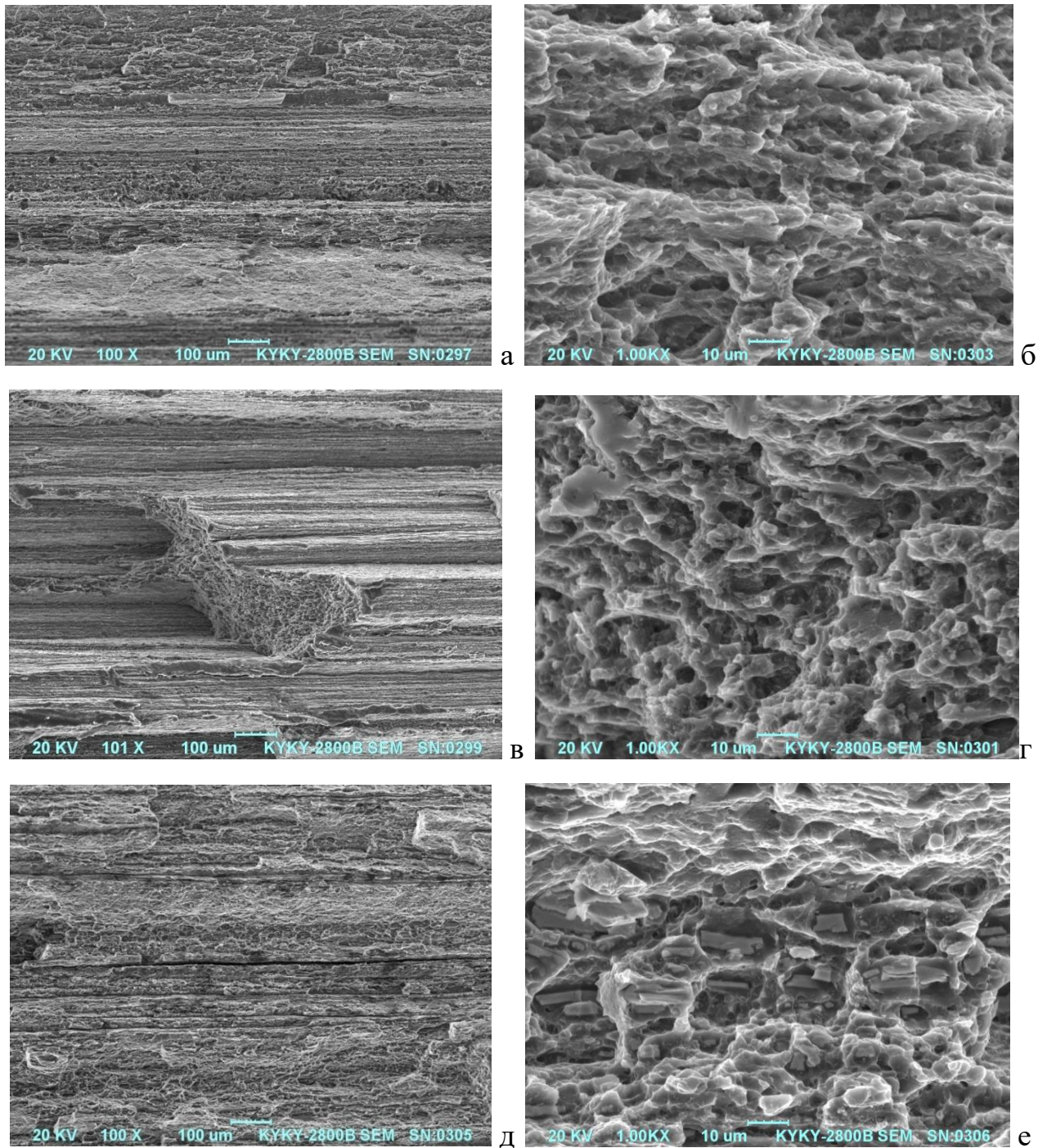


Рис. 4.7 - Изломы образцов полосы 16x80 м из сплава МА14 с различным увеличением: а, б – полоса из гранул, охлажденных в жидкий азот; в, г – полоса из гранул, охлажденных в газообразный гелий; д, е – полоса из слитка

Представляет интерес сравнение излома образцов, полученных из гранул, с образцом полосы, полученной из слитка. Характер излома в целом хрупкий, наблюдаются участки скопления первичных интерметаллидов (рис. 4.7 д, е).

Кроме того, присутствует вторичная трещина, образовавшаяся, по-видимому, по границе зерен (рис. 4.7 д).

В целом на основании анализа изломов, можно сделать вывод, что характер разрушения образцов полос из гранул сплава МА14, охлажденных в азоте и гелии, достаточно близок, что подтверждает сделанный на основании масс-спектрометрического исследования вывод о близком строении поверхностных оксидных пленок на поверхности гранул, охлажденных в этих средах.

4.3 Исследование формирования текстуры в прессованных полуфабрикатах из сплавов МА2-1 и МА14, полученных из слитков и гранул

На рис. 4.8. приведена ОПФ слитка сплава МА2-1, которую можно отнести к бестекстурному состоянию. Все остальные ОПФ (рис.4.9-4.15) относятся к текстурам прессованных прутков и профилей, которые изготовлены из слитка (рис.4.9) или из гранул (рис.4.10-4.15). Последние отличаются степенью деформации ($\epsilon=2,46$; 3,83 и 5,56). Текстуры прессованных полуфабрикатов принадлежат одному типу, который характеризуется расположением полюсов призмы $\{hk_i0\}$ в осевом (ОН) направлении. Такая текстура характерна не только для магниевых прутков, но и для всех прессованных профилей с ГП решеткой. Объясняется это тем, что механизм текстурообразования при прессовании характеризуется такой переориентацией кристаллитов, при которой направление сдвига приближается к направлению вытяжки. Для всех ГП металлов предпочтительным направлением сдвига является плотноупакованное направление $\langle 1120 \rangle$. При активности двух сопряженных систем сдвига с направлением вытяжки будут совпадать направления $\langle 1010 \rangle$, если их вклад одинаков, а если нет, то другие направления в плоскости базиса, расположенные в 30° интервале между ними. При этом такие текстуры образуются независимо от

того по какой плоскости происходит скольжение базисной, как в магнии, или призматической как в титане и цирконии.

Однако интенсивность призматической текстуры на рис.4.9-4.15 различается. Наиболее сильную текстуру имеет прессованный профиль из сплава МА14, полученный из слитка с деформацией $\epsilon=5,56$ (рис. 4.9). Полуфабрикаты, получены из гранул, имеют существенно менее выраженную текстуру (рис.4.10-4.15). Количественно интенсивность текстуры можно оценить отношением максимальной и минимальной полюсных плотностей, которые представлены в табл. 4.4. Это отношение равно 120 для прессованного профиля из сплава МА14, полученного из слитка с деформацией $\epsilon=5,56$.

Для прутков и профилей, полученных из гранул отношение полюсных плотностей варьируется от 13 до 59, при этом не прослеживается четкой корреляции интенсивности призматической текстуры со степенью деформации. Так для минимальной деформации ($\epsilon=2,46$) отношение максимальной и минимальной полюсных плотностей равно 27, а для существенно большей деформации ($\epsilon=3,83$) это отношение составляет всего 13,5 и 16 (табл.4.4).

Текстура в поперечных направлениях (ПН1 и ПН2) имеет невыраженный характер. Это относится к симметричным полуфабрикатам, таким как прутки (диам.190 мм) (рис. 4.10 б,в) и полосы 80x90 мм (рис.4.12б,в и 4.13 б,в). Для полоса 16x80 мм в коротком поперечном направлении (ПН2) текстура базисного типа (рис. 4.14 в и 4.15в).

Табл. 4.4. Значения максимальной, минимальной полюсных плотностей и их отношения для прессованных прутков, и профилей из сплавов МА2-1 и МА14

Сплав, метод получения	$\epsilon=\ln(S_0/S)$	P_{max}	P_{min}	P_{max}/P_{min}
МА2-1 слиток	0	1,9	0,5	3,8
МА14 из слитка	5,56	12	0,1	120
МА14 из гранул, азот	2,46	2,7	0,1	27
МА14 из гранул, азот	3,83	3,2	0,2	16
МА2-1 из гранул, азот	3,83	27	0,2	13,5
МА14 из гранул, азот	5,56	5,9	0,1	59
МА14 из гранул, гелий	5,56	2,9	0,1	29

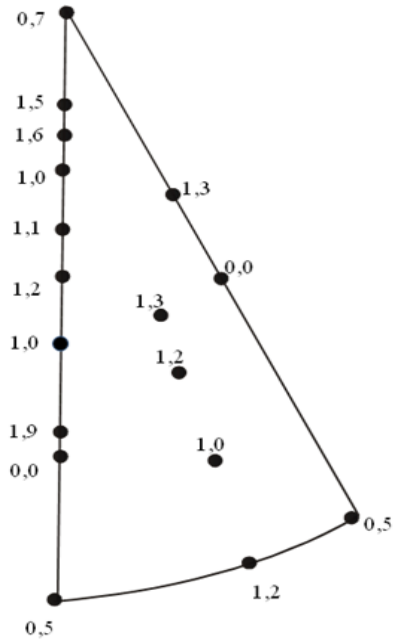
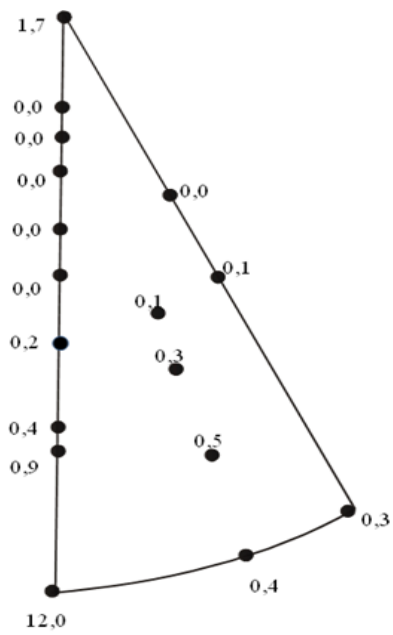


Рис. 4.8 ОПФ слитка из сплава МА2-1

Рис. 4.9 ОПФ полосы 16x80 мм ($\epsilon=5,56$) из слитка МА14

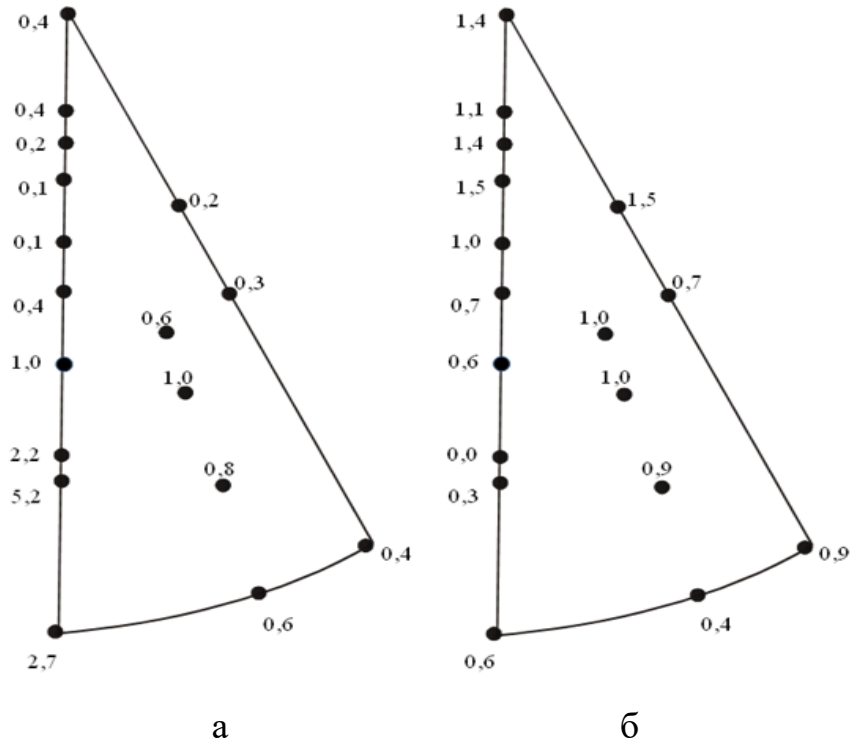


Рис. 4.10 ОПФ прутка $\varnothing 190$ мм ($\epsilon=2.46$) гранул сплава МА14, охлажденных в жидкий азот, в направлениях ОН (а), ПН(б)

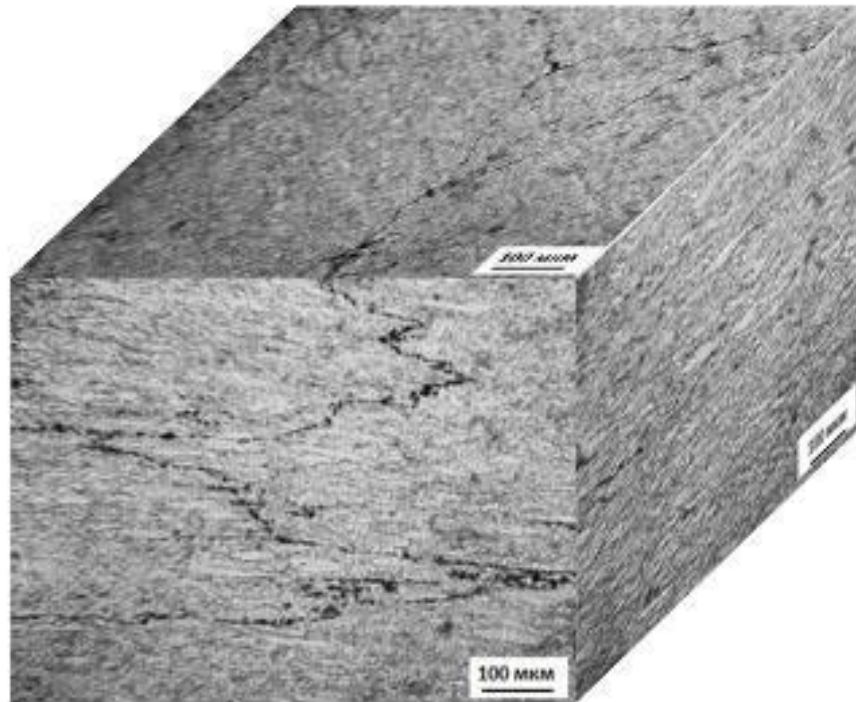


Рис. 4.11 – 3D микроструктура прутка $\varnothing 190$ мм гранул сплава МА14, охлажденных в жидкий азот

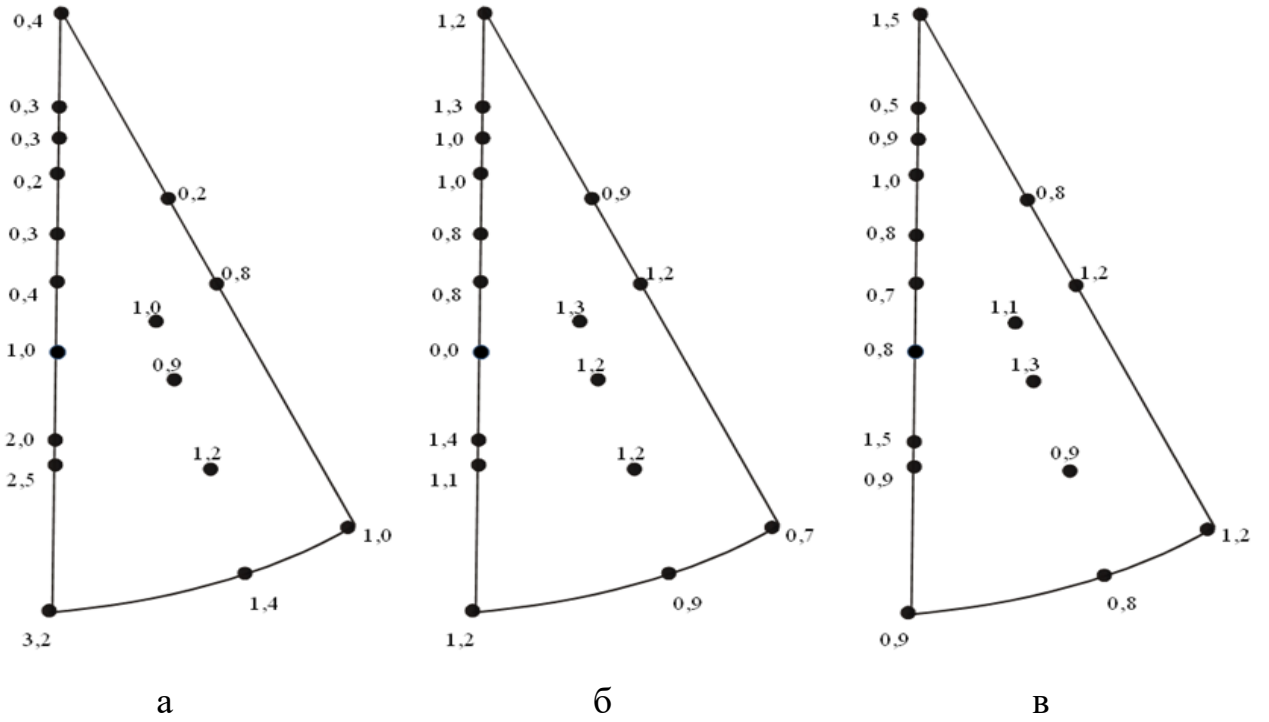


Рис. 4.12 ОПФ полосы 80x90 мм ($\epsilon=3,83$) из гранул сплава МА14, охлажденных в жидкий азот, в направлениях ОН (а), ПН1 (б), ПН2 (в)

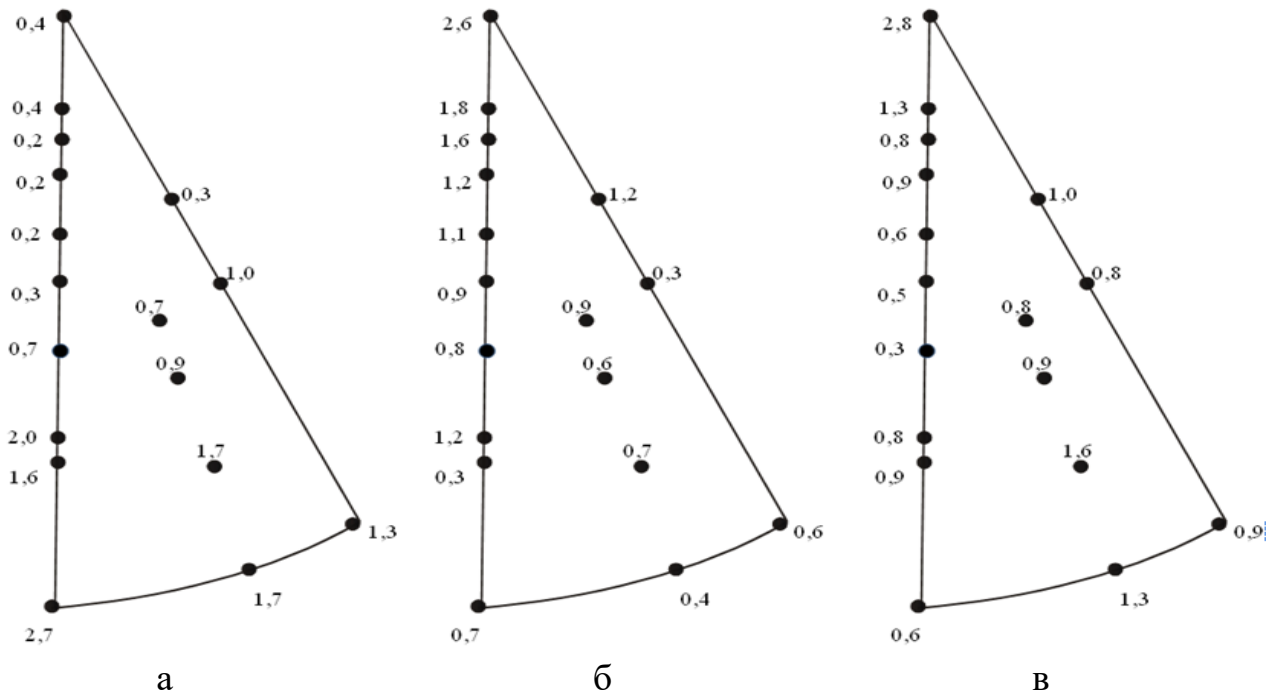


Рис. 4.13 ОПФ полосы 80x90 мм ($\epsilon=3.83$) из гранул сплава МА2-1, охлажденных в жидкий азот, в направлениях ОН (а), ПН1 (б), ПН2 (в)

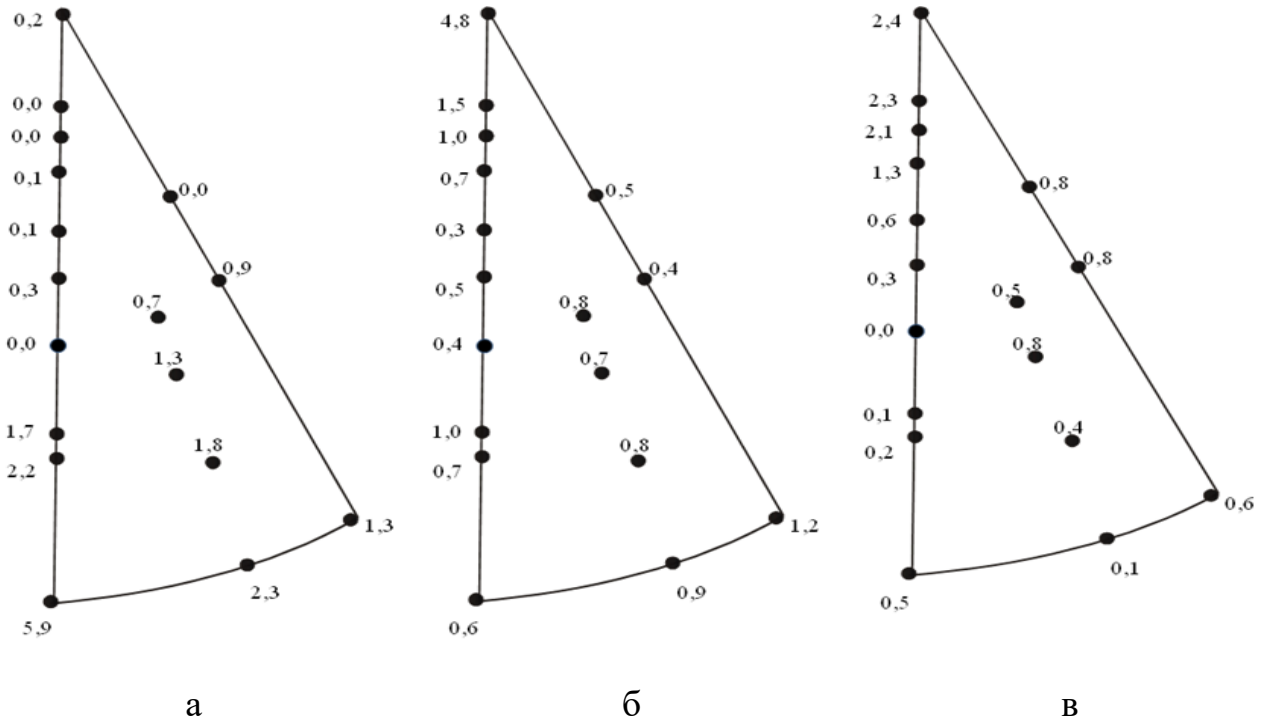


Рис. 4.14 ОПФ полосы 16x80 мм ($e=5,56$) из гранул сплава МА14, охлажденных в жидкий азот, в направлениях ОН (а), ПН1 (б), ПН2 (в)

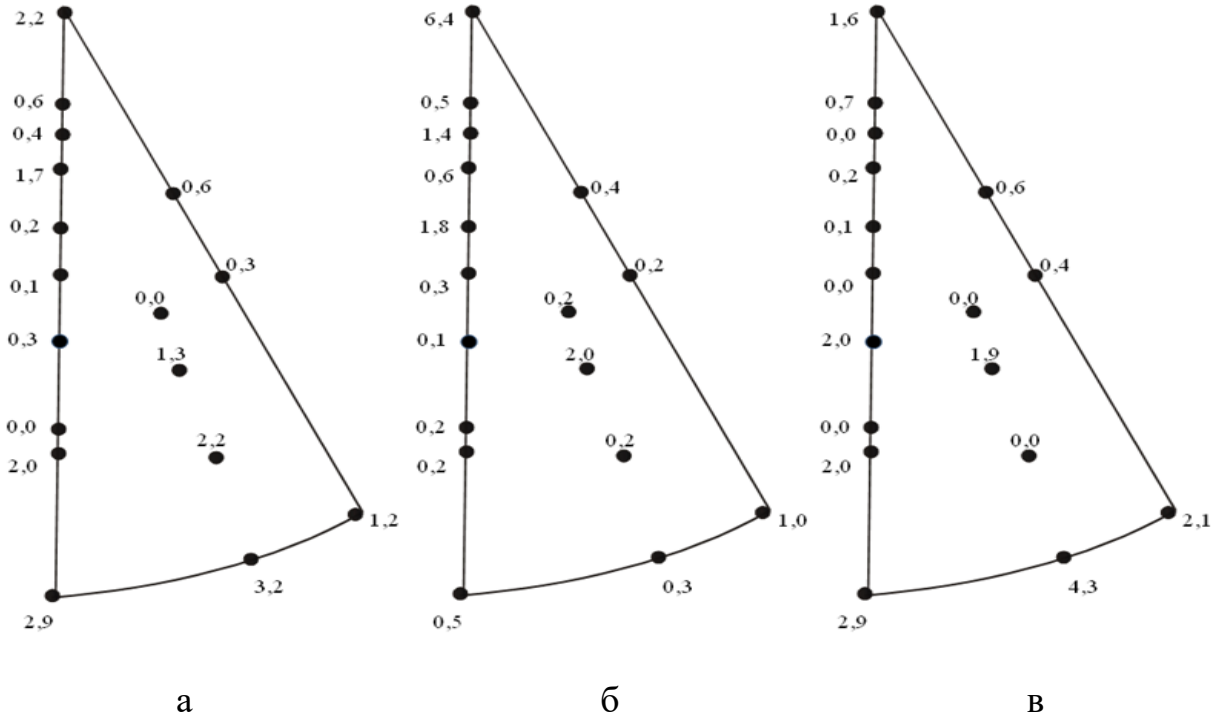


Рис. 4.15 ОПФ полосы 16x80 мм ($\epsilon=5,56$) из гранул сплава МА14, охлажденных в газообразный гелий, в направлениях ОН (а), ПН1 (б), ПН2 (в)

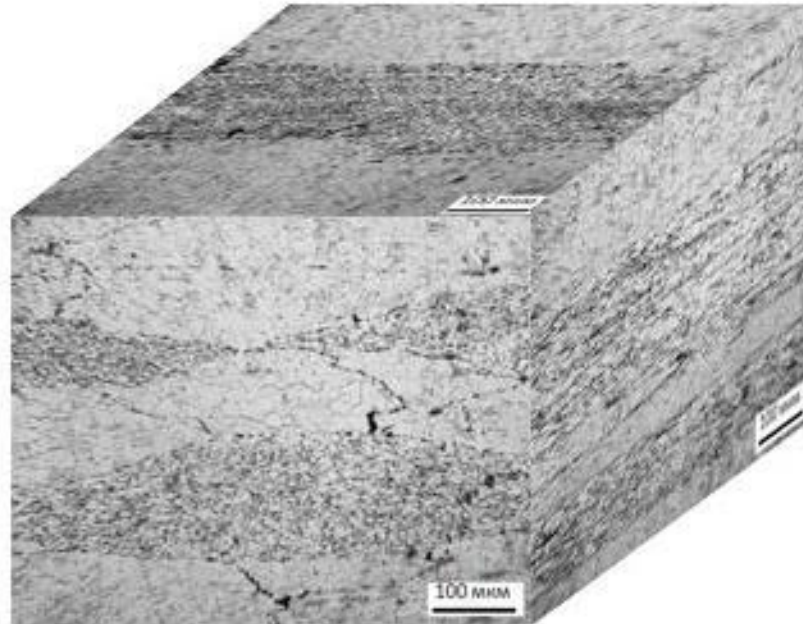


Рис. 4.16 3D микроструктура полосы 16x80 мм из гранул сплава МА14, охлажденных в газообразный гелий

Выводы по главе 4

1. Разработана технология получения прессованных полуфабрикатов из гранулированных магниевых сплавов МА2-1 и МА14, включающая в себя центробежное литье гранул с охлаждением в жидкий азот или газообразном гелии (гелий как охлаждающий реагент для магниевых сплавов применяется впервые);

2. Положительное влияние гранулирования на механические свойства обусловлено диспергированием структуры при получении гранул: уменьшением размеров зерен и дендритных ячеек, интерметаллидных фаз на их границах, которые наследуются деформированными полуфабрикатами, что в совокупности с увеличением интенсивности распада неравновесного твердого раствора при деформации и термической обработке приводит к существенному повышению механических свойств.

3. Применение гранульной технологии позволило повысить предела текучести на сжатие прессованных полуфабрикатов из сплавов МА2-1 и МА14 в среднем на 50% при сохранении других механических свойств в долевом направлении на высоком уровне.

4. Показана возможность изготовления прессованных полуфабрикатов из гранул по упрощенной и более экономичной технологии: прессованием непосредственно из насыпных в контейнер гранул, минуя операции компактирования и дегазации (бескапсульное прессование).

5. Анализ изломов поперечных образцов прессованных полос, выполненных на растровом электронном микроскопе, позволяет выявить следующие их особенности:

— характер излома полос, полученных из слитков смешанный, наблюдаются участки скопления первичных интерметаллидов;

— в образце полосы, изготовленной из охлажденных в азоте гранул, разрушение происходит по границам зерен, поверхностная пленка волокон плотная, характер излома неоднородный, что указывает на большой разброс фракционного состава гранул;

— характер разрушения полос из гранул сплава МА14, охлажденных в азоте и гелии достаточно близок, излом в основном вязкий, структура полуфабрикатов из гранул, охлажденных в гелии более однородна, по сравнению с гранулами, охлажденными в азоте, что связано с более равномерным фракционным составом гранул.

6. Проведено исследование текстуры и механических свойств на сжатие и растяжение в долевом и поперечном направлениях полуфабрикатов из магниевых сплавов МА14 и МА2-1, полученных прессованием из гранул с охлаждением в газообразный азот или гелий, а также из слитка.

7. Показано, что прессованные полуфабрикаты сплавов характеризуются аксиальной текстурой $\langle hki0 \rangle$, свойственной для всех прессованных профилей с ГП решеткой и с предпочтительным направлением сдвига в плотноупакованном направлении $\langle 1120 \rangle$, при этом интенсивность текстуры экструдированных из гранул заготовок существенно ниже по сравнению с заготовками из слитка.

8. Установлено, что аномальный характер анизотропии полуфабрикатов из гранул обусловлен тем, что отношение пределов текучести в осевом и поперечном направлениях помимо текстуры зависит также и от силы сцепления между гранулами, предложена методика количественной оценки вклада обоих факторов в анизотропию магниевых полуфабрикатов, что позволяет обеспечивать контролируемый уровень анизотропии и соответственно гарантированный уровень прочности в поперечном направлении прессованных из гранул магниевых прутков.

9. Показано, что предел текучести при сжатии в осевом направлении для полуфабриката из гранул значительно выше, чем для изделия из слитка, для сплава МА2-1: 114 МПа для прутка из слитка и 168 МПа для гранулированного сплава; для сплава МА14 соответственно 162 и 268 МПа, что является рекордным показателем для магниевых сплавов.

Глава 5. Исследование текстуры и анизотропии механических свойств деформированных полуфабрикатов из сплавов МА2-1 и МА14

5.1 Текстура и анизотропия механических свойств прессованных прутков из сплавов МА14 и МА2-1

Текстура является одной из наиболее важных структурных характеристик магниевых сплавов, поскольку определяет уровень анизотропии механических свойств и технологичность при операциях глубокой вытяжки листов. Для прессованных профилей важнейшей проблемой является пониженная прочность на сжатие в направлении вытяжки, а также низкая прочность в поперечном направлении [24, 93, 94].

Следует отметить, что магниевым сплавам присуща очень опасная для конструкционного материала особенность, а именно такая текстура деформированных полуфабрикатов, при которой максимальная прочность точно совпадает со стандартными направлениями испытания [98]. Для экструдированных прутков это их долевое направление, а для листа это любое направление в его плоскости. В этой связи особое значение представляют исследования текстуры, а также поиск количественных корреляций между ее параметрами и анизотропией свойств деформированных полуфабрикатов. В материаловедении магниевых сплавов проблема снижения интенсивности текстуры и соответственно анизотропии занимает существенное место и решается в основном за счет легирования РЗМ [25, 104, 105] и литием [106, 107]. Одним из эффективных способов повышения прочностных свойств магниевых сплавов является использование высоких скоростей охлаждения при кристаллизации, в частности, гранульной металлургии для получения заготовок для последующей обработки давлением [108]. Известно [35], что для магниевых сплавов измельчение зерна снижает активность двойникования и тем самым оказывает больший эффект на деформационное поведение сплавов по сравнению с другими металлами, для которых роль двойникования менее существенна, чем для магния.

В предыдущем разделе для количественной оценки интенсивности призматической текстуры использовали отношения максимальной и

минимальной полюсной плотности (табл.4.4). Однако для количественной оценки вклада текстуры полуфабрикатов из магниевых сплавов в анизотропию прочностных свойств необходимо на основании текстурных данных рассчитать значения факторов Закса (M) для базисного скольжения [93], последними более удобно пользоваться при интерпретации анизотропии прочностных свойств, поскольку прочность обратно пропорциональна фактору Шмида (Φ), но пропорциональна фактору Закса (M):

$$\sigma_T = \tau_k / \Phi = \tau_k M \quad (5.1)$$

где: σ_T – напряжение текучести; τ_k – критическое приведенное напряжение сдвига.

Усреднение производили по величине фактора Шмида для всех ориентировок ($n=hkil$) на обратных полюсных фигурах для осевого (ОН) и поперечного (ПН) направлений полуфабрикатов с учетом полюсной плотности рефлексов (P_{hkil}), а затем определяли среднюю величину \bar{M} как обратную среднему значению $\bar{\Phi}$:

$$\bar{M}_{ОН(ПН)} = 1 / \bar{\Phi}_{ОН(ПН)}; \quad \bar{\Phi}_{ОН(ПН)} = \frac{1}{n} \sum_n (P_{hkil}^{ОН(ПН)} \Phi_{hkil}^{баз.}) \quad (5.2)$$

В табл. 5.1 – 5.6 анизотропию образцов сплавов оценивали двумя параметрами: коэффициентом «текстурной» анизотропии ($K_a^T = \bar{M}_{ОН} / \bar{M}_{ПН}$) и коэффициентом «прочностной» анизотропии ($K_a^\sigma = \sigma_{ОН} / \sigma_{ПН}$). На рис. 5.1 приведены ориентационные зависимости факторов Закса, рассчитанные для базисного скольжения. Видно, что для направлений «с» и «а» факторы Закса для базисного скольжения стремятся к бесконечности. Как было показано в разделе 4.3 текстура прессованных прутков призматическая и для идеальной призматической текстуры фактор Закса имеет бесконечную величину.

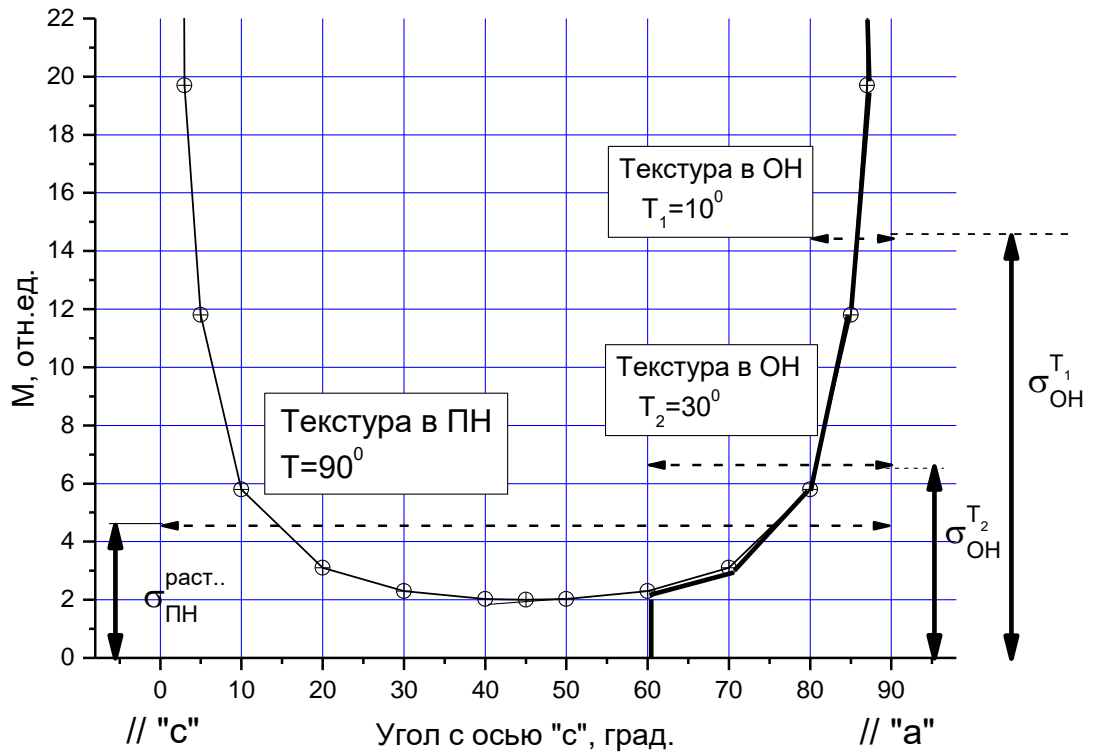


Рис. 5.1 Ориентационные зависимости факторов Закса, рассчитанные для базисного скольжения и значения напряжений течения для различных направлений: горизонтальными стрелками обозначены угловые интервалы основных ориентировок для магниевых прессованных полуфабрикатов в осевом (ОН) и поперечном (ПН) направлениях для двух текстур, различающихся углами разориентировки в ОН ($T_1=30$ и 10°).

Однако на практике идеальных ориентировок не бывает, поэтому все текстурированные прутки характеризуются отличным от нуля углом разориентировки и чем он меньше, тем выше прочность в осевом направлении. На рис.5.1 схематически показано отличие пределов текучести в осевом направлении для прутков с углами разориентировки 10° и 30° . Видно, что для прутка с 10° разориентировкой, т.е. с более выраженной призматической текстурой прочность значительно выше.

Следует понимать, что бесконечная величина фактора Закса для базисного скольжения свидетельствует о том, что для данной ориентировки не может действовать базисное скольжение, а могут действовать системы двойникования, критические напряжения сдвига для которых существенно выше, чем для базисного скольжения. На рис. 5.2 приведены значения критических напряжений сдвига для различных систем двойникования относительно базисного скольжения.

Таким образом, наличие двойникования дает конечную величину фактора Закса и в результате величина фактора Закса, усредненная по всем ориентациям снижается по сравнению с тем, что дает учет только базисного скольжения. Это показано на рис. 5.3, из которого видно, что величина предел текучести при усреднении факторов Закса для базисного скольжения существенно выше, чем при расчете с учетом двойникования. Таким образом, расчет анизотропии прочностных свойств на основе усреднения факторов Закса для базисного скольжения дает завышенную величину анизотропии по сравнению с экспериментальной величиной, которая определяется действием помимо базисного скольжения также и двойникования, предпочтительность которого для каждой конкретной ориентировки легко рассчитывается на основании значений критических приведенных напряжений сдвига (КПНС) для этих систем и значений факторов Шмида для них – активна та система, для которой выше отношение фактора Шмида к величине КПНС.

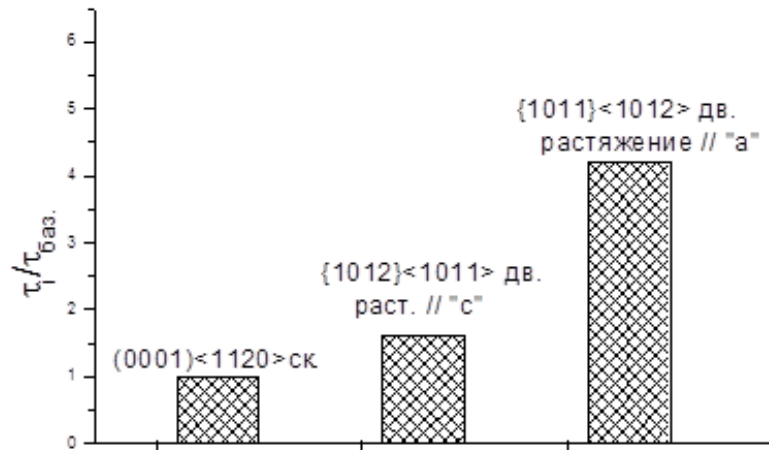


Рис. 5.2 Относительные значения критических скалывающих напряжений для различных систем сдвига магния

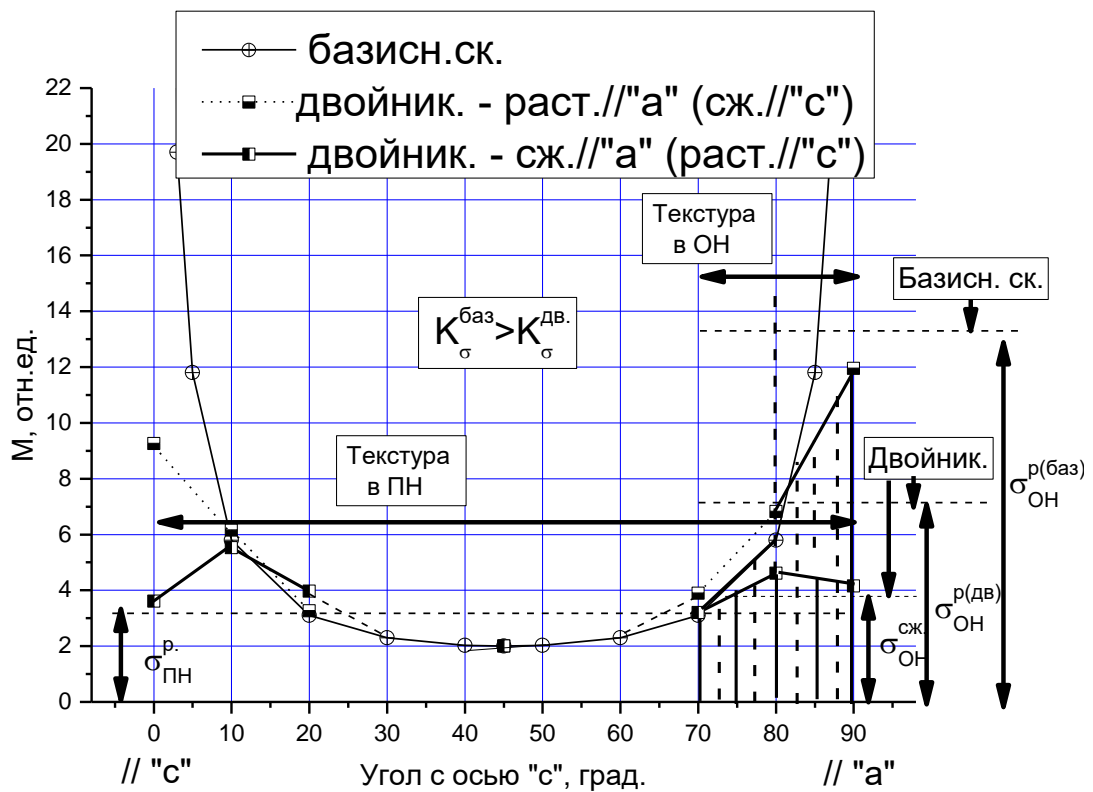


Рис. 5.3. Ориентационные зависимости факторов Закса, рассчитанные для базисного скольжения и для систем двойникового, действующих при сжатии и растяжении: горизонтальными стрелками обозначены угловые интервалы основных ориентировок для магниевых прессованных полуфабрикатов в осевом (ОН) и поперечном (ПН) направлениях.

Тем не менее, для количественной оценки интенсивности текстуры удобно пользоваться вычислением среднего фактора Закса для базисного скольжения, поскольку его величина однозначно характеризует текстуру.

Конкретная система двойникования в отличие от скольжения может действовать только при деформации одного знака. Система двойникования $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}1\rangle$, которая действует только при растяжении вдоль оси «с» или сжатии вдоль «а» характеризуется меньшими значениями напряжений сдвига по сравнению с $\{10\bar{1}1\}\langle 10\bar{1}2\rangle$, которая действует при сжатии вдоль «с» и растяжении вдоль «а». Это является причиной низкого сопротивления деформации сжатием вдоль оси прутка, который имеет призматическую текстуру. Это показано на рис.5.3. Поперечное направление прутка характеризуется практически бестекстурным состоянием и поэтому имеет низкий предел текучести, который одинаков для растяжения и сжатия. Это обусловлено тем, что для бестекстурного материала вклад ориентировок, для которых активно двойникование мал по сравнению с ориентировками, в которых активно базисное скольжение (рис.5.3). Таким образом, максимальную прочность магниевый прутки имеют при растяжении вдоль своей оси, далее идет сжатие в этом направлении и минимальную прочность показывают испытания на растяжение и сжатие в поперечном направлении (рис.5.3).

При этом необходимо иметь в виду, что значения факторов Закса, рассчитанные для базисного скольжения всегда завышены по отношению к их реальным значениям. Это хорошо видно на рис.5.3, который показывает, что для призматических ориентировок, совпадающих с долевым направлением полуфабрикатов (указаны как текстура ОН с углами $60-90^\circ$ от оси «с» на рис.5.3) факторы Закса для базисного скольжения значительно выше, чем их реальные значения для действующих двойниковых систем сдвига, как при растяжении, так и при сжатии. В ПН текстура включает все ориентировки (рис.5.3) и поэтому значения факторов Закса для базисного скольжения и их реальные значения в этом направлении практически не отличаются.

Таким образом, значения факторов Закса в ОН прутков с призматической текстурой для базисного скольжения всегда выше, чем для реального материала, а в ПН их величины практически одинаковы, поэтому коэффициент «текстурной» анизотропии рассчитанный для базисного скольжения. (K_a^T) должен быть выше, чем реальный коэффициент «прочностной» анизотропии (K_a^σ). Тем не менее, K_a^T является очень важной характеристикой для любых магниевых полуфабрикатов, поскольку этот коэффициент зависит только от текстуры и поэтому является наиболее объективной характеристикой типа и интенсивности текстуры этих полуфабрикатов. Аналогичную роль играет коэффициент Кернса, который широко используется для циркониевых и титановых изделий [109, 110] и который в принципе не применим для магниевых сплавов.

В табл.5.1-5.5 приведены результаты усредненных значений факторов Закса для базисного скольжения по всем 17 экспериментально измеряемым рефлексам на ОПФ с учетом текстуры в качестве весового множителя в соответствии с (5.2), а также коэффициентов «текстурной» анизотропии (K_a^T) для прессованных полуфабрикатов из сплавов МА14 и МА2-1.

Табл. 5.1. Расчет фактора Закса для базисного скольжения для двух ортогональных направлений прессованного прутка Ø190 мм ($\nu=2.46$) из гранул сплава МА14, охлажденных в жидкий азот

hkl	P_{hkl}		$\Phi_{\text{баз}}$	$\Phi_{\text{баз}}P_{hkl}$	
	ОН	ПН		ОН	ПН
100	2,70	0,60	0	0,000	0,000
002	0,40	1,40	0	0,000	0,000
101	1,00	0,60	0,364	0,364	0,218
102	0,10	1,00	0,431	0,043	0,431
110	0,40	0,90	0	0,000	0,000
103	0,10	1,50	0,386	0,039	0,579
112	0,30	0,80	0,45	0,135	0,360
201	5,20	0,30	0,219	1,139	0,066
104	0,20	1,40	0,329	0,066	0,461
203	0,40	0,70	0,424	0,170	0,297
210	0,60	0,40	0	0,000	0,000
211	0,80	0,90	0,194	0,155	0,175
114	0,20	1,50	0,487	0,097	0,731
212	1,00	1,00	0,345	0,345	0,345
105	0,40	1,10	0,28	0,112	0,308
213	0,60	1,00	0,439	0,263	0,439
302	2,20	0,40	0,278	0,612	0,111
<i>Сумма:</i>	<i>16,60</i>	<i>15,50</i>	$\Phi_{\text{ср}} =$	0,213	0,292
			$M_{\text{ср}} =$	4,690	3,429
			$K_a^T =$	1,37	

Табл. 5.2. Расчет фактора Закса для базисного скольжения для трех ортогональных направлений прессованного профиля 80x90 мм ($\epsilon=3,83$) из гранул сплава МА14, охлажденных в жидкий азот

hkl	P_{hkl}			$\Phi_{\text{баз}}$	$\Phi_{\text{баз}}P_{hkl}$		
	ОН	ПН1	ПН2		ОН	ПН1	ПН2
100	3,20	1,20	0,90	0	0,000	0,000	0,000
002	0,40	1,20	1,50	0	0,000	0,000	0,000
101	1,00	1,00	0,80	0,364	0,364	0,364	0,291
102	0,30	0,80	0,80	0,431	0,129	0,345	0,345
110	1,00	0,70	1,20	0	0,000	0,000	0,000
103	0,20	1,00	1,00	0,386	0,077	0,386	0,386
112	0,80	1,20	1,20	0,45	0,360	0,540	0,540
201	2,50	1,10	0,90	0,219	0,548	0,241	0,197
104	0,30	1,00	0,90	0,329	0,099	0,329	0,296
203	0,40	0,80	0,70	0,424	0,170	0,339	0,297
210	1,40	0,90	0,80	0	0,000	0,000	0,000
211	1,20	1,20	0,90	0,194	0,233	0,233	0,175
114	0,20	0,90	0,80	0,487	0,097	0,438	0,390
212	0,90	1,20	1,30	0,345	0,311	0,414	0,449
105	0,30	1,30	0,50	0,28	0,084	0,364	0,140
213	1,00	1,30	1,10	0,439	0,439	0,571	0,483
302	2,00	1,40	1,50	0,278	0,556	0,389	0,417
Сумма:	17,10	18,20	16,80	$\Phi_{\text{cp}} =$	0,203	0,272	0,262
				$M_{\text{cp}} =$	4,934	3,675	3,814
						$M_{\text{min}}^{\text{cp}} = 3,745$	
				$K_a^T =$	1,32		

Табл. 5.3 Расчет фактора Закса для базисного скольжения для трех ортогональных направлений прессованного профиля 80x90 мм ($\epsilon=3,83$) из гранул сплава МА2-1, охлажденных в жидкий азот

hkil	P_{hkl}			$\Phi_{\text{баз}}$	$\Phi_{\text{баз}}P_{hkl}$		
	ОН	ПН1	ПН2		ОН	ПН1	ПН2
100	2,70	0,70	0,60	0	0,000	0,000	0,000
002	0,40	2,60	2,80	0	0,000	0,000	0,000
101	0,70	0,80	0,30	0,364	0,255	0,291	0,109
102	0,20	0,60	0,60	0,431	0,086	0,259	0,259
110	1,30	1,20	0,90	0	0,000	0,000	0,000
103	0,20	1,20	0,90	0,386	0,077	0,463	0,347
112	1,00	0,30	0,80	0,45	0,450	0,135	0,360
201	1,60	0,30	0,90	0,219	0,350	0,066	0,197
104	0,20	1,60	0,80	0,329	0,066	0,526	0,263
203	0,30	0,90	0,50	0,424	0,127	0,382	0,212
210	1,70	0,40	1,30	0	0,000	0,000	0,000
211	1,70	0,70	1,60	0,194	0,330	0,136	0,310
114	0,30	1,20	1,00	0,487	0,146	0,584	0,487
212	0,90	0,60	0,90	0,345	0,311	0,207	0,311
105	0,40	1,80	1,30	0,28	0,112	0,504	0,364
213	0,70	0,90	0,80	0,439	0,307	0,395	0,351
302	2,00	1,20	0,80	0,278	0,556	0,334	0,222
Сумма:	16,30	17,00	16,80	$\Phi_{\text{cp}}=$	0,195	0,252	0,226
				$M_{\text{cp}}=$	5,137	3,970	4,429
						$M_{\text{min}}^{\text{cp}}= 4,200$	
				$K_a^T =$		1,22	

Табл. 5.4 Расчет фактора Закса для базисного скольжения для трех ортогональных направлений прессованного профиля 16x80 мм ($\epsilon=5,56$) из гранул сплава МА14, охлажденных в жидкий азот

hkil	P_{hkl}			$\Phi_{\text{баз}}$	$\Phi_{\text{баз}}P_{hkl}$		
	ОН	ПН1	ПН2		ОН	ПН1	ПН2
100	5,90	0,60	0,50	0,000	0,000	0,000	0,000
002	0,20	4,80	2,40	0,000	0,000	0,000	0,000
101	0,70	0,40	0,20	0,364	0,254	0,145	0,073
102	0,10	0,30	0,60	0,431	0,043	0,129	0,259
110	1,30	1,20	0,60	0,000	0,000	0,000	0,000
103	0,10	0,70	1,30	0,386	0,039	0,270	0,501
112	0,90	0,40	0,80	0,450	0,405	0,180	0,360
201	2,20	0,70	0,20	0,219	0,483	0,154	0,044
104	0,10	1,00	2,10	0,329	0,033	0,329	0,690
203	0,30	0,50	0,30	0,424	0,127	0,212	0,127
210	2,30	0,90	0,10	0,000	0,000	0,000	0,000
211	1,80	0,80	0,40	0,194	0,349	0,155	0,077
114	0,10	0,50	0,80	0,487	0,049	0,244	0,390
212	1,30	0,70	0,80	0,345	0,449	0,242	0,276
105	0,10	1,50	2,30	0,280	0,028	0,421	0,645
213	0,70	0,80	0,50	0,439	0,307	0,351	0,219
302	1,70	1,10	0,10	0,278	0,472	0,305	0,028
Сумма:	19,80	16,90	14,00	$\Phi_{\text{cp}} =$	0,153	0,186	0,264
				$M_{\text{cp}} =$	6,518	5,388	3,794
						$M_{\text{ПН}}^{\text{cp}} = 4,59$	
				$K_a^T =$		1,42	

Табл. 5.5 Расчет фактора Закса для базисного скольжения для трех ортогональных направлений пресованного профиля 16x80 мм ($e=5,56$) из гранул сплава МА14, охлажденных в газообразный гелий

hkil	P_{hkl}			$\Phi_{\text{баз}}$	$\Phi_{\text{баз}}P_{hkl}$		
	ОН	ПН1	ПН2		ОН	ПН1	ПН2
100	2,90	0,50	2,90	0	0,000	0,000	0,000
002	2,20	6,40	1,60	0	0,000	0,000	0,000
101	0,30	0,10	2,00	0,364	0,109	0,036	0,728
102	0,20	1,80	0,10	0,431	0,086	0,776	0,043
110	1,20	1,00	2,10	0	0,000	0,000	0,000
103	1,70	0,60	0,20	0,386	0,656	0,232	0,077
112	0,30	0,20	0,40	0,45	0,135	0,090	0,180
201	2,00	0,20	2,00	0,219	0,438	0,044	0,438
104	0,40	1,40	0,50	0,329	0,132	0,461	0,165
203	0,10	0,30	0,50	0,424	0,042	0,127	0,212
210	3,20	0,30	4,30	0	0,000	0,000	0,000
211	2,20	0,20	2,00	0,194	0,427	0,039	0,388
114	0,60	0,40	0,60	0,487	0,292	0,195	0,292
212	1,30	0,50	1,00	0,345	0,449	0,173	0,345
105	0,60	0,20	0,70	0,28	0,168	0,056	0,196
213	0,60	0,20	1,50	0,439	0,263	0,088	0,659
302	1,50	2,00	2,00	0,278	0,417	0,556	0,556
Сумма:	21,30	16,30	24,40	$\Phi_{\text{cp}} =$	0,170	0,176	0,175
				$M_{\text{cp}} =$	5,893	5,677	5,703
						$M_{\text{пн}}^{\text{cp}} = 5,69$	
				$K_a^T =$	1,04		

В табл. 5.6 в качестве характеристики интенсивности текстуры представлены значения коэффициентов текстурной анизотропии, которые составляют 5,5 для изделия из слитка, а для экструдированных из гранул заготовок они существенно ниже и варьируются в пределах 1,04 – 1,37, при этом не наблюдается четкой корреляции степени текстурированности с величиной деформации. Полуфабрикаты, полученные из гранул демонстрируют необычное поведение, когда коэффициенты прочностной анизотропии (K_a^σ) выше, чем коэффициенты текстурной анизотропии (K_a^T). Как было показано выше для компактных материалов это соотношение обычно имеет противоположный

характер. Как мы уже показали, закономерность, наблюдаемая для прутков из слитка характерна для всех магниевых прутков, для которых анизотропия обусловлена особенностями их механизма деформации и текстуры (рис.5.3). Поэтому закономерность, которая имеет место для прутков из гранул (табл.5.6) связана не с текстурой, а с другими причинами.

Табл. 5.6 Значения факторов Закса и параметров анизотропии прессованных полуфабрикатов из сплавов МА2-1 и МА14

Сплав, метод получения	$e=\ln(S_0/S)$	$M_{он}$	$M_{пн}$	K_a^T	K_a^σ	$\frac{\Delta K_a = 100(K_a^\sigma - K_a^T)}{K_a^\sigma}(\%)$
МА2-1 слиток	0	3,45	3,68	0,94	1,0	-6
МА14 из слитка	5,56	19,4	3,65	5,32	2,34	56
МА14 из гранул, азот	2,46	4,69	3,43	1,37	1,89	-38
МА14 из гранул, азот	3,83	4,93	3,75	1,31	1,53	-17
МА2-1 из гранул, азот	3,83	5,14	4,20	1,22	1,38	-13
МА14 из гранул, азот	5,56	6,52	4,59	1,42	1,32	7
МА14 из гранул, гелий	5,56	5,89	5,69	1,04	1,15	-11

Следует обратить внимание на то, что разница между текстурной и прочностной анизотропией $\Delta K_a = \frac{100(K_a^\sigma - K_a^T)}{K_a^\sigma}(\%)$ снижается с увеличением степени деформации. Это хорошо видно из рис. 5.4, на котором показано как меняется ΔK_a с величиной деформации – после деформации $e=2,46$ относительная разница коэффициентов анизотропии составляет почти 40%, после $e=3,83$ эта разница становится менее 20%, а после $e=5,56$ она близка к нулю. При этом для прутка, полученного из слитка величина разницы положительная и составляет около 60%. Эта разница обусловлена текстурой и объясняется особенностями механизма деформации магниевых сплавов и текстурой (рис.5.3).

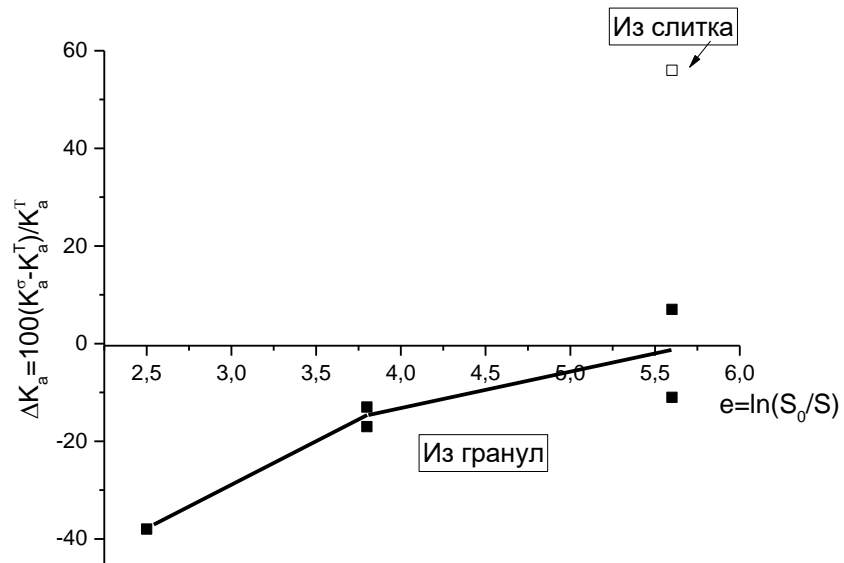


Рис. 5.4 Зависимость разности коэффициентов анизотропии (ΔK_a) от деформации прутков, полученных из гранул

Для того, чтобы выяснить механизм влияния деформации на механические свойства прессованных полуфабрикатов из гранул необходимо рассмотреть особенности формирования механических свойств на разных этапах деформации материала. На рис.5.5 и 5.6 показано изменение прочностных и пластических характеристик полуфабрикатов в направлении оси вытяжки и в поперечном направлении в зависимости от степени деформации. С увеличением степени деформации величина предела прочности в ОН практически не меняется, предел текучести увеличивается незначительно, в то время как предел прочности и текучести в ПН увеличивается более чем на 60%, при этом разница между ними менее 5 МПа.

Показатели пластичности при испытании в ОН достаточно высокие – относительное удлинение более 10%, а сужение более 20%. При испытании в ПН показатели пластичности на порядок ниже, при $\epsilon=2,46$ и $3,83$ δ и $\psi \sim 1\%$, а при $\epsilon=5,56$ $\delta \sim 2\%$ и $\psi \sim 9\%$.

Эти результаты показывают, что для заготовок из гранул реальная анизотропия свойств включает в себя помимо текстурного компонента также и анизотропию, обусловленную недостаточным сцеплением между гранулами. При экструзии зерна вытянуты вдоль оси заготовки, поэтому слабость границ раздела проявляется в большей степени на поперечных образцах, для которых доля границ зерен существенно выше. Для компактных материалов это приводит к повышенным прочностным свойствам в осевом направлении, в котором эффективный размер зерна ниже и в соответствии с законом Холла-Петча прочность выше. В случае прессования гранулированных заготовок эффект ослабления прочностных свойств в ПН усугубляется слабостью самих границ, доля которых выше по сравнению с ОН. Это приводит к снижению показателей пластичности и прочности в ПН, в особенности при малых обжатиях (табл.5.7).

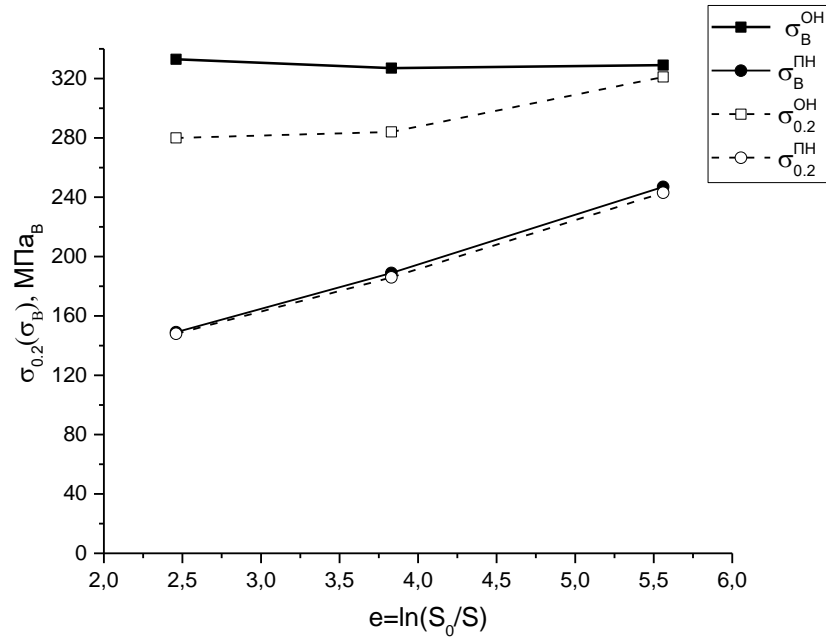


Рис. 5.5 Зависимость от степени деформации при прессовании прутков, полученных из гранул, их прочностных свойств

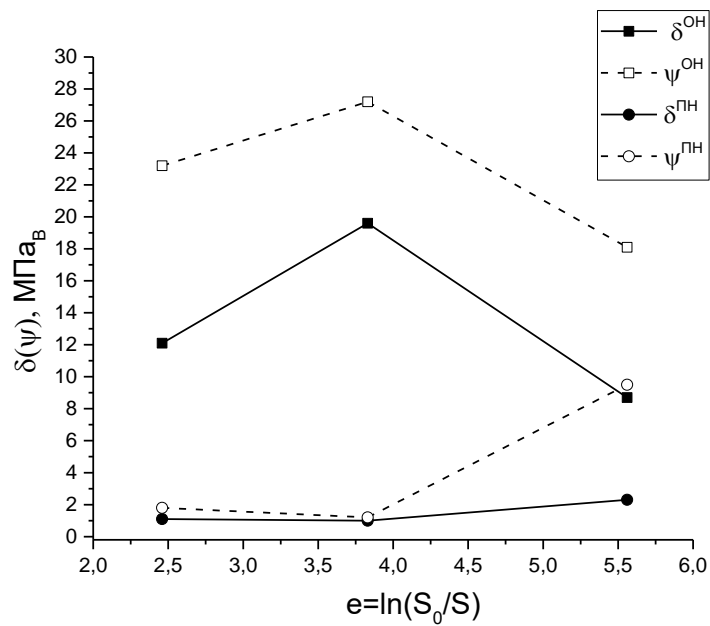
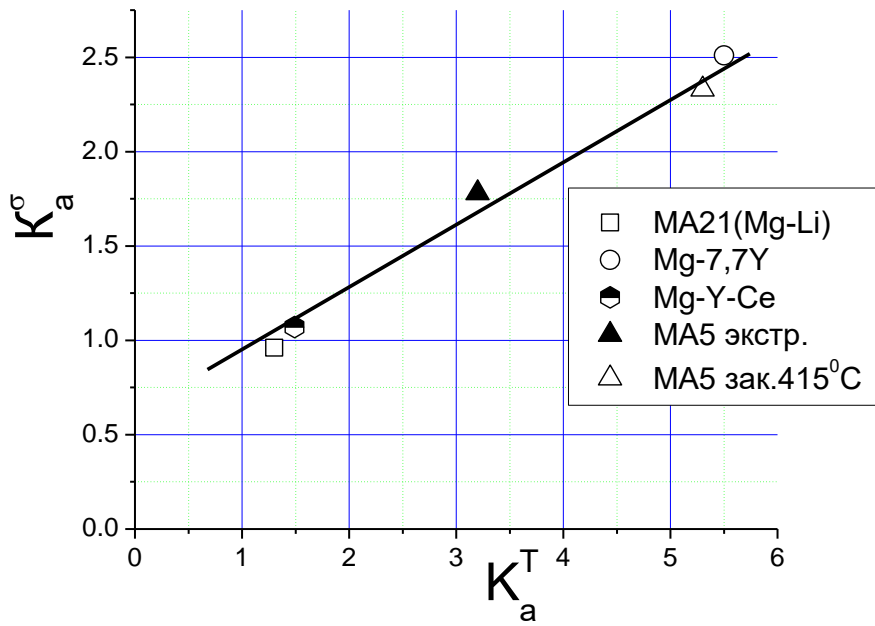


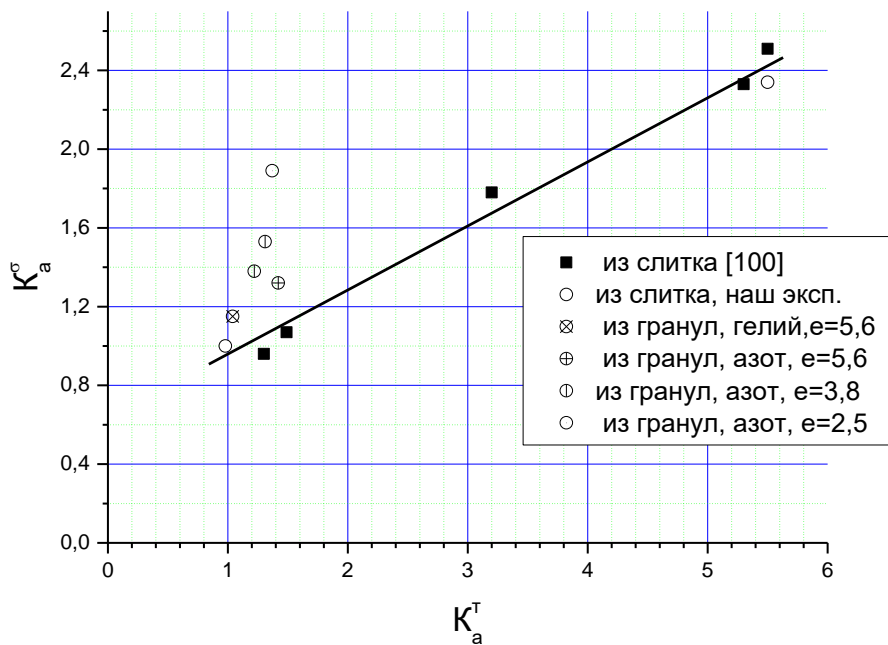
Рис. 5.6 Зависимость от степени деформации при прессовании прутков, полученных из гранул, их пластических свойств

В большинстве случаев прессованные профили применяются в изделиях, для которых существенны прочностные свойства в осевом направлении. Тем не менее, существует необходимость обеспечить гарантированный уровень прочностных свойств также и в поперечном направлении, т.е. необходимо обеспечить в них контролируемую анизотропию свойств. Для решения этой задачи необходимо отделить влияние текстурного фактора и фактора границ зерен на анизотропию свойств. Для решения этой задачи воспользуемся найденным в [100] соотношением между коэффициентами текстурной и прочностной анизотропии для экструдированных полуфабрикатов из компактных заготовок других систем легирования (Mg-Y, Mg-Y-Ce, Mg-Li)(рис.5.7 а).

Для изделий из слитков разных систем легирования обнаружена линейная зависимость между коэффициентами прочностной и текстурной анизотропии (рис.5.7а). На рис. 5.7б показана эта же зависимость, но дополненная нашими результатами для полуфабрикатов, полученных из гранул и слитка сплавов MA14 и MA2-1. В отличие от компактных материалов для прутков из гранул, наблюдаются существенные отклонения значений коэффициентов анизотропии от прямолинейной зависимости, при этом степень отклонения от прямой тем больше, чем меньше степень деформации при прессовании. Минимальный уровень деформации ($\epsilon=2,46$) дает значительное отклонение от прямой на рис. 5.7б. Увеличение деформации до $\epsilon=3,83$ уменьшает величину отклонения, а деформация $\epsilon=5,56$ сводит это отклонение к минимуму. Прямолинейная зависимость характеризует текстурный вклад в анизотропию, а отклонение от нее – вклад границ зерен. Таким образом, для прутков из гранул отношение пределов текучести в осевом и поперечном направлениях (K_a^σ) помимо текстуры зависит также и от силы сцепления между гранулами.



(a)



(б)

Рис. 5.7 Соотношение между коэффициентами текстурной и прочностной анизотропии для экструдированных из слитков магниевых сплавов (а) [100] и из слитков и гранул (б).

Следует отметить, что этот результат имеет принципиальное значение для оценки несущей способности изделий и оптимизации параметров деформации гранулированных магниевых сплавов. Для магния предел текучести прессованных изделий на растяжение в ПН всегда ниже, чем в ОН из-за текстурного эффекта. Поэтому только с помощью найденной линейной зависимости (K_a^σ) от (K_a^T) можно оценить, какую минимальную степень деформации необходимо реализовать в изделии из гранул, чтобы получить необходимый уровень прочности в поперечном направлении прессованного полуфабриката. При этом, следует учитывать, что увеличение степени деформации усиливает текстуру и соответственно обусловленную текстурой анизотропию свойств.

Для экструдированных заготовок из магниевых сплавов одним из самых негативных проявлений анизотропии является низкая прочность на сжатие вдоль оси полуфабрикатов по сравнению с прочностью на растяжение [108]. Так для прессованного профиля 80x90 мм ($\epsilon=5,6$) из сплава МА2-1 (рис.5.8) предел текучести в осевом направлении при испытании на растяжение более чем вдвое превышает аналогичный показатель при испытании на сжатие. При этом у такого же полуфабриката из гранул прочность на сжатие значительно выше, чем для изделия из слитка. Так для сплава МА2-1 предел текучести на сжатие для прутка из слитка составляет 114 МПа, в то время как для прутка из гранул эта величина равна 168 МПа, а для гранулированного сплава МА14 достигает 268 МПа (табл.5.7, рис.5.8), что является рекордным показателем для магниевых сплавов.

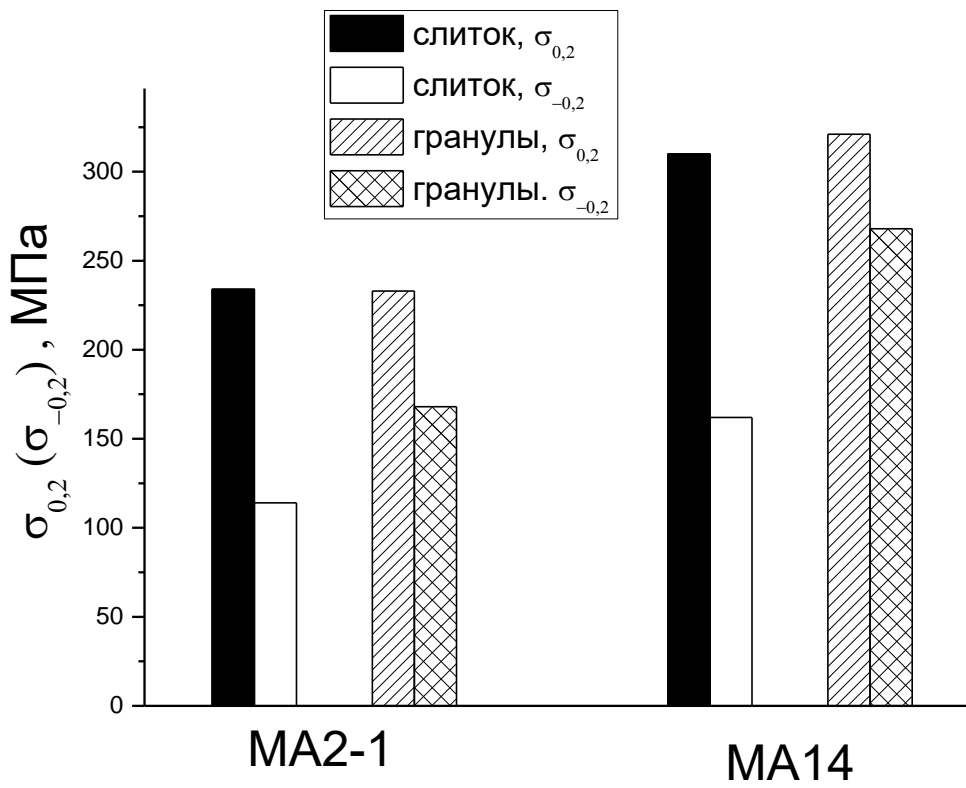


Рис. 5.8 Пределы текучести на сжатие и растяжение прутков из гранул и слитка сплавов MA14 и MA2-1

Табл. 5.7 Параметры анизотропии механических свойств полуфабрикатов сплавов МА14 и МА2-1

Сплав, метод получения	ϵ	K_a^T	Долевое направление				Поперечное направление			K_a^σ
			$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{-0,2}$	$\frac{\sigma_{0,2}}{\sigma_{-0,2}}$	δ	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{-0,2}$	δ	
МА14 гранулы, азот	2,46	1,39	280	-	-	12,1	148	-	1,1	1,89
МА14 гранулы, азот	3,83	1,28	284	246	1,15	19,6	186	222	1	1,53
МА14 гранулы, азот	5,56	1,42	321	268	1,20	8,7	243	196	2,3	1,32
МА14 гранулы, гелий	5,56	1,04	287	239	1,20	10,7	250	174	2,4	1,15
МА2-1 гранулы, азот	3,83	1,26	233	168	1,39	5,8	169	170	3	1,38
МА2-1 слиток	5,56	5,5	234	114	2,05	13,4	100	90	14,2	2,34

Главной причиной уменьшения анизотропии экструдированных из гранул прутков является снижение интенсивности призматической текстуры по сравнению с прутками, полученными из слитка. Так коэффициент текстурной анизотропии для полученных из гранул прутков не превышает 1,37, а для прутков из слитка > 5 (табл.5.7). Снижение интенсивности текстуры прутков в случае использования гранульной технологии обусловлено отличиями деформации гранул и зерен в слитке в связи с отсутствием жесткого сцепления между гранулами на начальных этапах формоизменения.

Гранулы и зерна в слитке участвуют одновременно в двух различных деформационных процессах, а именно в кооперативной сдвиговой деформации кристаллитов, которая определяется ориентацией действующих систем сдвига каждого кристаллита по отношению к внешней нагрузке и которая, в конечном счете, формирует соответствующую текстуру деформации. Отметим, что этот деформационный процесс протекает аналогично для гранул и жестко сцепленных зерен в слитке. Кроме того, имеет место деформация на границе раздела гранул и

границах зерен в слитке, которая обусловлена необходимостью аккомодации несовместности деформации кристаллитов с разной ориентацией. Этот деформационный процесс не дает вклада в текстуру, поскольку он сопровождается активацией вблизи границы раздела специфических аккомодационных механизмов деформации, которые необходимы для компенсации несовместности деформации соседних зерен. В случае гранул деформационные процессы на границе раздела идут более интенсивно, поскольку они включают в себя помимо аккомодационных процессов также перемещения и повороты гранул на стадии компактирования, что требует дополнительных энергетических затрат. В результате при одинаковой степени деформации полуфабрикаты, полученные из гранул, как это видно из табл.5.7, имеют менее выраженную текстуру по сравнению с аналогичными изделиями из слитка.

Однако, если бы увеличение прочности на сжатие было связано только с ослаблением текстуры, т.е. с уменьшением доли призматических ориентировок и увеличением базисных, то одновременно с этим должна была бы снижаться прочность на растяжение, которая как раз максимальна для призматических ориентировок. В нашем случае (рис.5.8) предел текучести на растяжение для МА2-1 не меньше, а для МА14 даже выше для полуфабрикатов из гранул по сравнению с изделиями из слитка. Этот эффект можно объяснить только тем, что при быстром охлаждении гранул образуется более пересыщенный легирующими элементами твердый раствор по сравнению со слитком, что способствует выделению дисперсных интерметаллидов при последующей их деформации, что и приводит к дополнительному упрочнению сплава.

Это упрочнение одинаково относится к свойствам на растяжение и на сжатие. Однако в случае испытания на растяжение упрочнение от выделения частиц компенсируется за счет эффекта текстурного разупрочнения, обусловленного более низкой интенсивностью призматической текстуры полуфабрикатов из гранул, поскольку для призматических ориентировок прочность на растяжение максимальна (рис.5.3). При испытании на сжатие, когда для призматических ориентировок активно «легкое» двойникование (рис.5.3)

эффект текстурного разупрочнения при ослаблении призматической текстуры в полуфабрикатах из гранул практически отсутствует. В результате эффект упрочнения за счет гранулирования при испытании на сжатие существенно выше, чем при растяжении, поскольку в этом случае упрочняющий эффект от выделения частиц из пересыщенного твердого раствора не компенсируется эффектом текстурного разупрочнения как это происходит при испытании на растяжение.

Косвенные экспериментальные подтверждения этого эффекта получены нами при анализе результатов измерения периодов решетки твердого раствора полуфабрикатов, полученных из гранул и слитка. Выделение интерметаллидных фаз в сплавах сопровождается снижением концентрации легирующих элементов в твердом растворе, что в соответствии с законом Вегарда приводит к изменению периода решетки соответствующего твердого раствора. Нами обнаружены различия в периодах решетки твердого раствора для полуфабрикатов, полученных из слитка и гранул, что свидетельствует о различиях в концентрации в твердом растворе легирующих элементов. Известно, что Zn и Al достаточно интенсивно снижают период решетки твердого раствора магния и вариации содержания этих элементов в твердом растворе были нами обнаружены экспериментально. Детальные исследования в этом направлении будут продолжены.

Таким образом, гранульная технология позволяет получить более высокие прочностные свойства прессованных полуфабрикатов, однако для того, чтобы оптимизировать уровень этих свойств и гарантировать их реализацию необходимо установить четкие корреляции между прочностными характеристиками с учетом их анизотропии и технологическими параметрами, такими как скорость кристаллизации гранул, температура и степень их деформации. Увеличение степени деформации повышает прочность сцепления между гранулами и соответственно прочность в поперечном направлении и одновременно усиливает текстуру, что увеличивает анизотропию свойств. Поэтому для достижения сбалансированного комплекса свойств необходимо определить оптимальный уровень деформации, который обеспечивает достаточно высокий уровень сцепления гранул и ограниченный уровень текстурированности.

Предлагаемые в работе количественные текстурные методы могут содействовать в поиске оптимальных решений как в плане выбора состава сплава, так и параметров технологии, обеспечивающих гарантированный уровень свойств в изделиях из гранулированных заготовок.

5.2 Исследование текстуры и анизотропии механических свойств труб из сплава МА14, полученных методом гранульной технологии

В заключительной части работы исследовали влияние гранульной технологии на формирование кристаллографической текстуры и анизотропию деформированных полуфабрикатов в виде прутков и труб из сплавов МА2-1 и МА14 с целью выявления технологических возможностей получения прессованных профилей на базе существующих промышленных сплавов магния с контролируемой анизотропией прочностных свойств. Влиянию текстуры на анизотропию механических свойств магниевых сплавов посвящено множество работ, при этом подавляющее их большинство выполнено на листах или прессованных профилях [111-115]. Нам не удалось обнаружить ни одной работы, в которой бы исследовали текстуры труб из магниевых сплавов. Тем не менее, влияние текстуры на служебные свойства циркониевых трубчатых изделий интенсивно исследовали применительно к их использованию в активной зоне ядерных реакторов [116].

Одним из мотивов повышенного внимания к трубам по сравнению с другими полуфабрикатами является тот факт, что для них существует возможность в достаточно широких пределах варьировать величину относительной деформации по толщине стенки и по диаметру (коэффициент Q для циркониевых труб) и соответственно варьировать расположение оси «с» ГП решетки, которая является направлением с максимальной прочностью для всех ГП сплавов. Эта проблема обостряется в связи с тем, что при эксплуатации подавляющего большинства труб в условиях внутреннего давления тангенциальные напряжения вдвое превосходят осевые и важно в какой степени самое прочное направление ГП решетки располагается в тангенциальном направлении трубы. Для циркониевых изделий в

активной зоне реактора от текстуры трубы также зависят характеристики коррозионной стойкости и взаимодействия с водородом [117-119].

В работе использовали деформируемый магниевый сплав МА14. Расплав распыляли центробежным методом газообразного гелия (скорость охлаждения 10^4 - 10^5). Химический состав гранул приведен в табл. 5.8.

Табл. 5.8 Химический состав гранул из сплава МА14

Сплав	Химический состав, % по масс.								
	Zn	Zr	Al	Cu	Fe	Mn	Ni	Si	Be
МА14 (гелий)	5,8	0,6	0,01	0,001	0,01	0,02	0,001	0,01	0,001

Компактирование магниевых гранул производили методом горячего формования в контейнере Ø280 мм на прессе усилием 120 мН. Компактированные заготовки (рис. 5.9) прошивали пробойником диаметром 50 мм и получали прессованные трубы (рис. 5.10) Ø105 мм и толщиной стенки 5 мм, при этом варьировали скорость деформирования 0,7-1,2 м/мин и температуру 270-340⁰С, табл. 5.9. Такая деформация трубы соответствовала коэффициенту вытяжки 37,95 или истинной деформации 3,64. Из полуфабрикатов вырезали образцы для определения механических свойств на растяжение в долевом (ДН) направлении.

Табл. 5.9. Параметры прессования труб из сплава МА14

№трубы	V, м/мин	Т-ра брикета, °С
1	0,9	320
2	0,95	300
3	0,9	320
4	0,8	340
5	1,2	300
6	0,9	280
7	0,7	270



Рис. 5.9 Компактированные заготовки из гранул магниевого сплава МА14



Рис. 5.10 Внешний вид труб, полученных из гранулированного магниевого сплава МА14

Сплав МА14 относится к термически упрочняемым сплавам магния, поэтому на первом изучали влияние режимов старения. На основании литературных данных выбраны три режима старения 110, 140 и 170°C с выдержкой 16 час. В табл. 5.10 и на рис. 5.11 приведены механические свойства на растяжение после указанных режимов старения. В качестве оптимального режима было выбрано старение при 170°C, которое показало максимальные значения прочности при удовлетворительной пластичности.

Табл. 5.10. Влияние режимов старения на механические свойства сплава МА14

№№	Т-ра старения, °С	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
1	Исх.	248	273	18
2	110	248	283	21,6
3	140	266	293	15,0
4	170	288	313	14,5

В табл. 5.11 и на рис. 5.12 приведены механические свойства труб, которые показывают, что с увеличением температуры прессования снижается величина предела текучести. Для предела прочности не обнаружено четкой зависимости от температуры. Это характерно для магниевых сплавов и объясняется особенностями механизма деформации. Для магния важную роль в деформации играет двойникование, поскольку самая легкая система сдвига, базисное скольжение не может обеспечить объемную деформацию. Однако двойникование характеризуется значительным изменением ориентации зерен при сравнительно небольшой деформации. Так основная система двойникования $\{1012\}\langle 1011\rangle$ переориентирует почти на 90° кристалл при растяжении вдоль оси «с» или сжатии вдоль «а» на 6-7%.

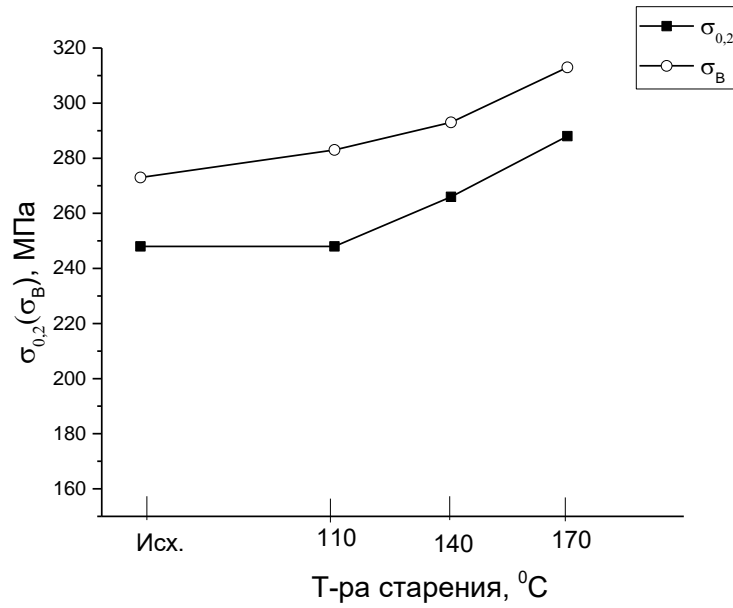


Рис. 5.11 Зависимость от температуры старения механических свойств труб из сплава МА14

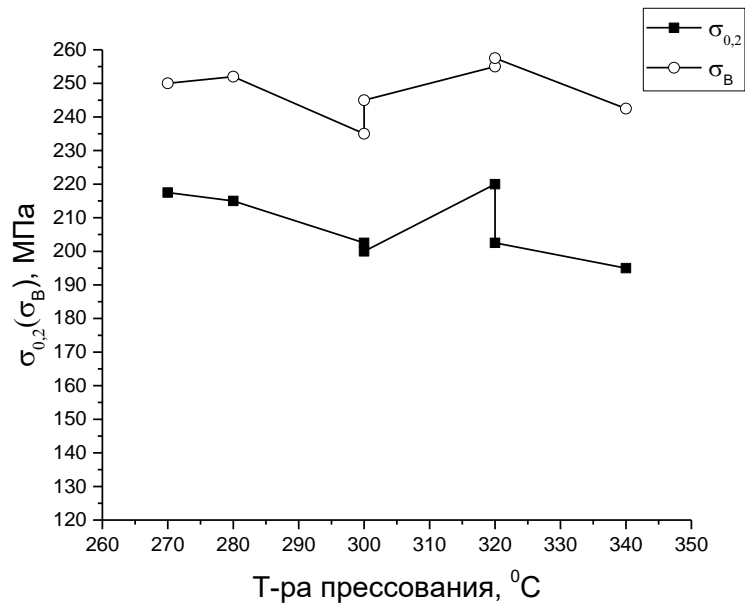


Рис. 5.12 Зависимость от температуры прессования механических свойств труб из сплава МА14

Табл. 5.11. Механические свойства труб из сплава МА14, полученных при различных температурных режимах прессования

№трубы	Предел прочности, МПа	Предел текучести, Мпа	Относ. удлинен. %	Т-ра брикета °С
1	260,0	192,5	13,8	320
2	245,0	200,0	12,0	300
3	255,0	220,0	11,5	320
4	242,5	195,0	12,0	340
5	235,0	202,5	11,5	300
6	252,0	215,0	12,0	280
7	250,0	217,5	12,0	270

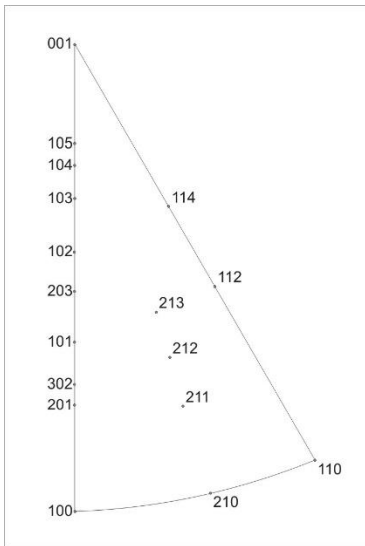
В результате двойникование быстро исчерпывается и начинает действовать другая система сдвига, чему способствует значительное изменение ориентации и соответственно величина фактора Шмида для более легких систем сдвига. Поэтому соотношением между пределами текучести и прочности носит неоднозначный характер и зависит от того какая система сдвига доминирует в качестве первичной и вторичной системы и какое соотношение между критическими напряжениями сдвига для этих систем. Поэтому для того, чтобы интерпретировать механические свойства труб из магниевого сплава необходимо оценить текстуру труб.

На рис.5.13-5.16 приведены ОПФ для четырех вариантов прессования труб. Видно, что тип текстуры не меняется при варьировании условий прессования, однако небольшие изменения в текстуре труб имеют место. Для всех 4-х исследованных труб текстура характеризуется расположением призматических полюсов $\langle hk0 \rangle$ параллельно осевому направлению (рис.5.11г-5.14г), что соответствует текстуре вытяжки, в частности для прессованных прутков. При этом текстура в тангенциальном (рис.5.13в-5.16 в) и радиальном (рис.5.13-5.16 а и б) направлениях отличается, что свидетельствует о том, что в отличие от

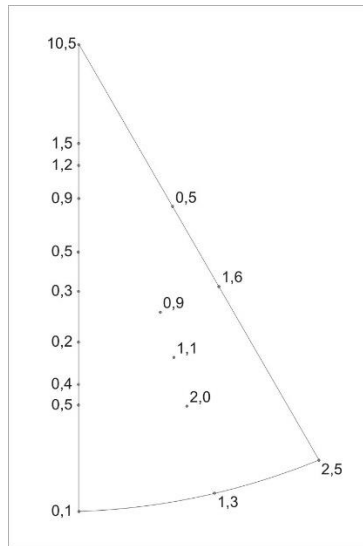
прессования цельных профилей симметричных относительно оси вытяжки, при прессовании труб отсутствует аксиальная симметрия текстуры.

Это обусловлено тем, что при деформации полых профилей в зависимости от размеров заготовки и прессованной трубы деформация сжатия по толщине трубы (в радиальном направлении) отличается от деформации сжатия по диаметру (в тангенциальном направлении). Соответственно ось «с» ГП решетки располагается предпочтительно в том направлении, в котором деформация сжатия выше. В нашем случае коэффициент $Q = \ln(t/t_0)/\ln(D/D_0) > 1$ и поэтому ось «с» располагается предпочтительно в радиальном направлении. Следует обратить внимание на то, что характер текстуры в радиальном направлении для внешней поверхности (рис.5.11а-5.14 а) отличается от текстуры для внутренней поверхности трубы (рис.5.11б-5.14 б). Отметим, что эти отличия характерны только для температур прессования 270-300⁰С (рис. 5.11а и 5.11б, 5.13а и 5.13б, 5.13а и 5.13б), в то время как после прессования при 340⁰С текстура для обеих поверхностей однокомпонентная базисная (рис.5.12а и 5.12б). Возможно, что это различие является следствием не симметричной деформации по толщине стенки относительно ее среднего диаметра, когда внешняя сторона испытывает большую деформацию по сравнению с внутренней.

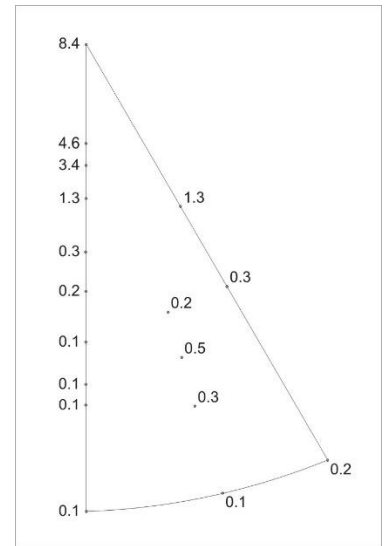
Это приводит к тому, что для реализации более высокой деформации с внешней стороны стенки исчерпываются легкие системы деформации базисным скольжением и начинают действовать «сжимающие» двойниковые системы (действующие при сжатии вдоль оси «с» ГП решетки) или $\langle \bar{c} + \bar{a} \rangle$ скольжение, которые дают отличные от базиса ориентировки. При более высоких температурах прессования могут действовать другие системы сдвига, не дающие таких переориентировок и поэтому после прессования при 340⁰С однокомпонентная базисная текстура формируется с обеих сторон трубы (рис.5.12 а и б).



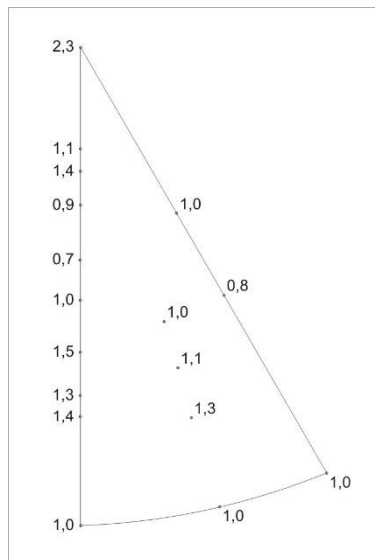
(а)



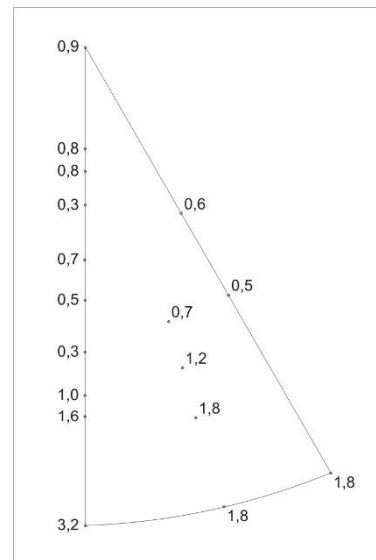
(б)



(в)



(г)



(д)

Рис. 5.13 Индексы атомных плоскостей ГП решетки магнезия (а) и ОПФ для направлений трубы №2: РН-1(б), РН-2 (в), ТН (в) и ДН (г)

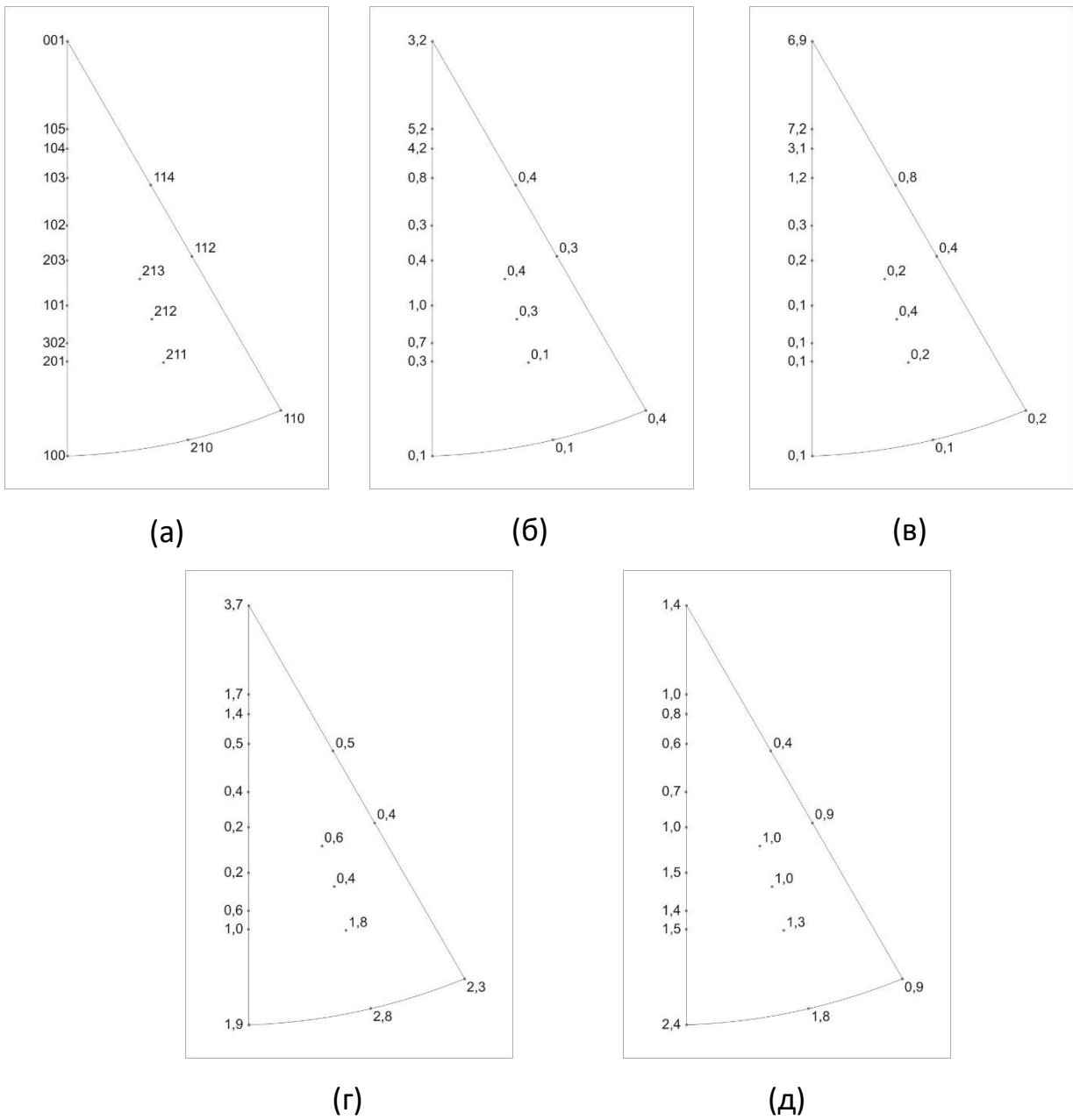


Рис. 5.14 Индексы атомных плоскостей ГП решетки магния (а) и ОПФ для направлений трубы №4: РН-1(б), РН-2 (в), ТН (г) и ДН (д)

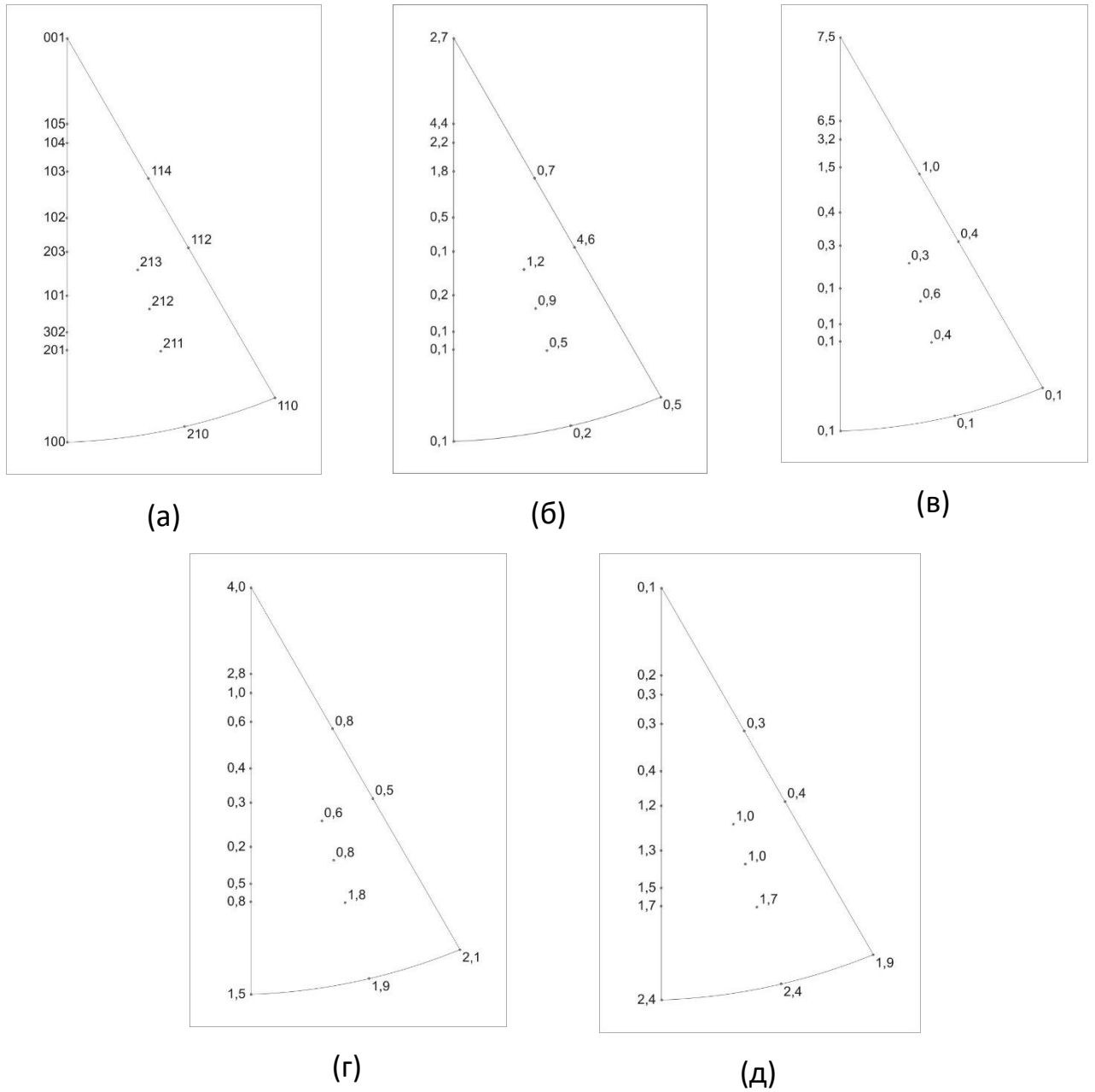


Рис. 5.15 Индексы атомных плоскостей ГП решетки магнезия (а) и ОПФ для направлений трубы №5: РН-1(б), РН-2 (в), ТН (г) и ДН (д)

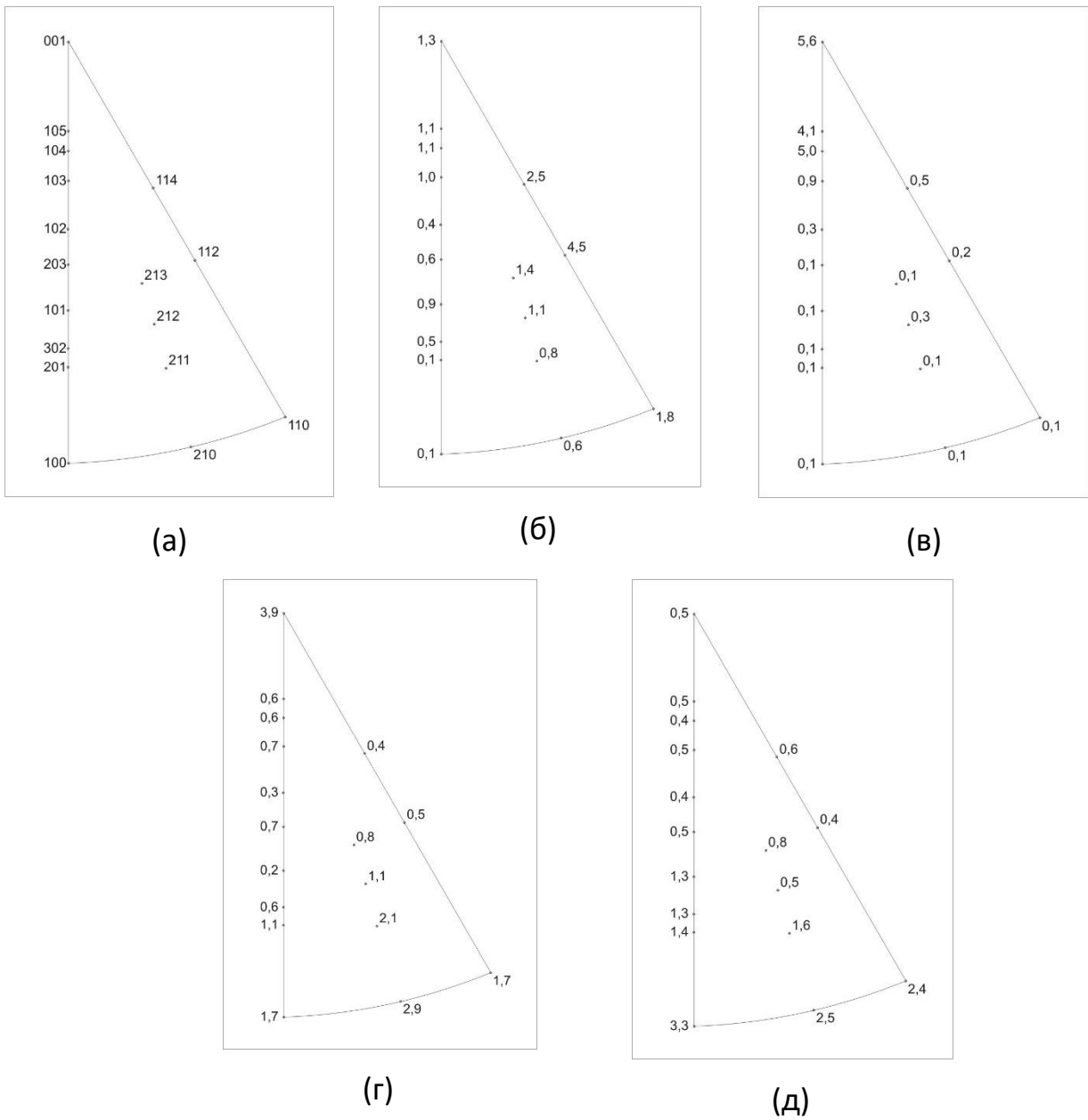


Рис. 5.16 Индексы атомных плоскостей ГП решетки магния (а) и ОПФ для направлений трубы №7: РН-1(б), РН-2 (с), ТН (д) и ДН (е)

Выводы по Главе 5

1. Показано, что анизотропию образцов сплавов целесообразно оценивать двумя параметрами: коэффициентом «текстурной» анизотропии, равной отношению факторов Закса в осевом и поперечном направлении ($K_a^T = \overline{M_{OH}} / \overline{M_{PH}}$) и коэффициентом «прочностной» анизотропии, равной отношению пределов текучести в этих направлениях ($K_a^\sigma = \sigma_{OH} / \sigma_{PH}$).
2. Полуфабрикаты, полученные из гранул демонстрируют необычное поведение, когда коэффициенты прочностной анизотропии ($K_a^\sigma = 1,15-1,89$) выше, чем коэффициенты текстурной анизотропии ($K_a^T = 1,04-1,37$), при этом для полуфабрикатов из слитка это соотношение имеет противоположный характер ($K_a^\sigma = 2,32; K_a^T = 5,32$).
3. В процессе экструзии труб из сплава МА14 полученных гранульной технологией формируется текстура, которая характеризуется расположением полюсов призмы в осевом направлении, что соответствует текстуре прессованных прутков.
4. В отличие от аксиальной текстуры прутков в стенке трубы формируется базисная текстура аналогичная текстуре магниевых листов, что является следствием значительно большего обжатия по толщине трубы по сравнению с обжатием по диаметру.
5. Обнаружено также, что текстура внутренней и внешней сторон трубы различаются, что является следствием не симметричной деформации по толщине стенки относительно ее среднего диаметра.

Общие выводы

1. Исследования влияния скорости охлаждения при кристаллизации сплавов МА2-1 и МА14 в диапазоне 10^0 - 10^5 К/с показали, что увеличение скорости кристаллизации приводит к резкому уменьшению размеров дендритных ячеек и толщины прослоек эвтектических фаз на их границах и эти структурные изменения наследуются деформированными полуфабрикатами, что приводит к существенному повышению их механических свойств.
2. С использованием установленного В.И. Добаткиным соотношения дендритного параметра со скоростью охлаждения при кристаллизации, оценена скорость кристаллизации гранул в жидкий азот - $5 \cdot 10^3 \div 10^4$ К/с и в газообразный гелий – $7 \cdot 10^4 \div 10^5$ К/с.
3. Гранулы, закристаллизованные в газообразном гелии, имеют размеры 0,2-1,0 мм и сферическую форму, в то время как гранулы, отлитые в жидкий азот, имеют большие размеры 5-15 мм, а некоторые из них неправильную форму, обусловленную тем, что коэффициент теплопроводности жидкого азота меньше, чем газообразного гелия, в результате чего гранулы в азоте достигают стенки кристаллизатора в жидко-твердом состоянии и поэтому меняют свою форму в результате удара, в отличие от поведения гранул в гелии, в котором кристаллизация успевает завершиться до удара о стенку кристаллизатора.
4. Изучение дегазации газовых примесей из гранул сплавов МА14 и МА2-1 показало, что поверхностный водород образуется в результате десорбции воды из комплексного оксида магния $MgO \cdot nH_2O$ с последующей реакцией ее с магнием, в результате которой образуется газообразный поверхностный водород: $Mg + H_2O \rightarrow MgO + H_2 \uparrow$; установлено также, что наиболее интенсивно поверхностный водород выделяется при трех температурах: 75, 250 и 400°С, которые не зависят ни от марки сплава, ни от способа получения гранул, а определяются только физико-химической природой оксидной пленки.
5. Разработана технология получения прессованных полуфабрикатов из гранулированных магниевых сплавов МА2-1 и МА14, включающая центробежное литье гранул с охлаждением в жидкий азот или газообразный гелий (гелий как

охлаждающий реагент для магниевых сплавов применяется впервые), дегазацию и компактирование в контейнере гидравлического пресса, прессование конечного полуфабриката или заготовки для прокатки, термическую обработку (для сплава МА14).

6. Показана возможность изготовления прессованных полуфабрикатов из гранул по упрощенной и более экономичной технологии: прессованием непосредственно из насыпных в контейнер гранул, минуя операции компактирования и дегазации (бескапсульное прессование).

7. Проведено исследование текстуры и механических свойств на сжатие и растяжение в долевом и поперечных направлениях полуфабрикатов из магниевых сплавов МА14 и МА2-1, полученных прессованием из гранул с охлаждением в жидкий азот или газообразный гелий, а также из слитков, и показано, что все полуфабрикаты имеют аксиальную текстуру $\langle hki0 \rangle$, характерную для текстуры вытяжки ГП сплавов с предпочтительным направлением сдвиговой деформации в плотноупакованном направлении $\langle 1120 \rangle$, при этом интенсивность текстуры полуфабрикатов из гранул существенно ниже, чем из слитков.

8. Разработана методика количественной оценки вклада текстуры и микроструктуры в анизотропию механических свойств полуфабрикатов, полученных из гранул и слитков с помощью двух параметров анизотропии, коэффициента «текстурной» анизотропии, равного отношению факторов Закса в осевом и поперечном направлении ($K_a^T = \overline{M_{OH}} / \overline{M_{PH}}$) и коэффициента «прочностной» анизотропии, равного отношению пределов текучести в этих направлениях ($K_a^\sigma = \sigma_{OH} / \sigma_{PH}$).

9. Показано, что предел текучести при сжатии в осевом направлении для полуфабрикатов из гранул значительно выше, чем изделий из слитка, что связано с особенностями пластической деформации полуфабрикатов из гранул, приводящими к снижению интенсивности призматической текстуры прутков из гранул по сравнению с прутками из слитков, так для сплава МА14, прутки из

слитка имеют $\sigma_{-0,2}=162$ МПа, а прутки из гранул – $\sigma_{-0,2}=268$ МПа, что является рекордным показателем для магниевых сплавов.

10. В процессе прессования труб из сплава МА14, полученных по гранульной технологии, в стенке трубы формируется не аксиальная текстура прутков, а базисная текстура, аналогичная текстуре магниевых листов, что является следствием значительно большей деформации сжатием по толщине трубы по сравнению со сжатием в тангенциальном направлении.

Список литературы

1. Машиностроение. Энциклопедия. Цветные металлы и сплавы. Конструкционные металлические материалы // под общ. Ред. И.Н. Фридляндера М.: Машиностроение.2001, 880с
2. Фундаментальные проблемы Российской металлургии на пороге XXI века / отв. ред. Ю.Ф. Шевакин, Т.И. Эскин, М.: 1998.–Т.2.– 486 с
3. Магниеые сплавы. Металловедение магния и его сплавов. Области применения: Справочник // Под ред. М.Б. Альтмана, М.Е. Дриц и др. М.: Металлургия, 1978. – Т.2. – 237с
4. Эмли Е.Ф. Основы технологии производства и обработки магниевых сплавов, М.: Металлургия, 1972, 488с
5. Свойства элементов: справочное издание/ под.ред. М.Е. Дриц. – М.: Металлургия, 1985.- 672с.
6. Материаловедение: учебник для вузов /Ю.П. Солнцев, Е.Н. Пряхин, Ф. Войткун. -СПб.: Химиздат, 2002.-692с.
7. Смитлз. К.Дж, Металлы: справочное издание - М.: Металлургия, 1980.- 447с.
8. Самсонов, Г.В. Свойства элементов. Т1. Физические свойства / под.ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976.- 600с.
9. Белов, А.Ф. Структура и свойства гранулируемых никелевых сплавов/ Белов А.Ф., Аношкин Н.Ф., Фаткулин О.Ф. – М.: Металлургия, 1984.– 128с.
10. Добаткин, В.И. Гранулируемые алюминиевые сплавы / В.И. Добаткин, В.И. Елагин. - М.:Металургия, 1981.– 175с.
- 11.Авдюхина А.А., Соколова И.С., Тюльпакова Р.В., Конкевич В.Ю. Исследование кинетики выделения газовых примесей из гранул и поверхностей разрушения гранулированный полуфабрикатов из магниевого сплава МА14. Технология легких сплавов, 2011, № 4, С.68-73.
- 12.Добаткин В.И. Быстрозакристаллизованные алюминиевые сплавы / В.И. Добаткин, В.И. Елагин, В.М. Федоров – М.: ВИЛС, 1995.– 341с.

13. Федоров В.М. Высокоскоростная кристаллизация как метод получения требуемой структуры и свойств / В.М. Федоров // *Металловедение, литье и обработка сплавов.* - М.: ВИЛС, 1995.– С. 271-276.
14. Бондарев, Б.И. Влияние скорости охлаждения при кристаллизации на структуру и свойства прессованного гранулированного сплава ВМД10 / Б.И. Бондарев, Т.М. Кунявская, Е.В. Эхина // *Металловедение, литье и обработка сплавов.*– М.: ВИЛС, 1995.- С.250-256.
15. Магниевые сплавы. Технология производства и свойства отливок и деформированных полуфабрикатов: Справочник/ Под.ред. И.И. Гурьева, М. В.Чухрова.– М.: Металлургия. 1978. –Т.2.– 294с.
16. Волкова, Е.Ф. Основные направления развития деформируемых магниевых сплавов / Е.Ф. Волкова, В.М. Лебедева, Ф.Л. Гуревич, З.Н. Христова // *Металловедение, литье и обработка металлов сплавов, ВИЛС* 1995.– С. 106-112
17. Беляев, А.И. *Металлургия легких сплавов.* Металлургия. 1970, 364 с.
18. Справочник металлиста: в 5-ти т. / под. ред. А.Г. Рахштада и В.А. Брострема — *Машиностроение:* 1976. – Т.2. - 720с.
19. Колачев, Б.А. *Технология термической обработки металлов и сплавов /* Б.А. Колачев, Р.М. Габидулин, Ю.В. Пигузов. М.: Металлургия, 1986. - 480с.
20. Золоторевский, В.С., *Механические свойства металлов /* В.С. Золоторевский. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСиС, 1998.– 400с.
21. Новиков, И.И. *Теория термической обработки /* И.И. Новиков.–4-е изд., перераб. и доп.–М.: Металлургия, 1986.– 480с.
22. Хоникомб Р. *Пластическая деформация металлов.:* пер. с англ. М.: Мир, 1972, 480с.
23. Бернштейн, М.Л. *Структура и механические свойства металлов: учеб. для вузов /* М.Л. Бернштейн, В.А. Займовский. – М.: Металлургия, 1974.– 472 с.

24. Колачев Б.А., Бецофен С.Я., Бунин Л.А., Володин В.А. «Физико-химические легких конструкционных сплавов». Москва. Металлургия. Свойства. 1995, 442 с.
25. Бецофен С.Я., Волкова Е.Ф., Колобов Ю.Р., Луценко А.Н., Шафоростов А.А., Воскресенская И.И., Божко С.А. Исследование текстуры и анизотропии механических свойств магния с РЗМ // Технология легких сплавов – М.: ВИЛС, 2012. – № 1. – С. 31–38
26. T. Nogaret, W.A. Curtin, J.A. Yasi, L.G. Hector Jr and D.R. Trinkle Atomistic study of edge and screw $\langle c+a \rangle$ dislocations in magnesium//Acta Materialia Volume 58, Issue 13, August 2010, Pages 4332-4343.
27. S. R. Agnew, C. N. Tomé, D. W. Brown, T. M. Holden, S. C. Vogel Study of slip mechanisms in a magnesium alloy by neutron diffraction and modeling// Scripta Materialia, Volume 48, Issue 8, 14 April 2003, Pages 1003-1008.
28. Qiuming Peng, Jian Meng, Yangde Li, Yuangding Huang and Norbert Hort Materials Effect of yttrium addition on lattice parameter, Young's modulus and vacancy of magnesium//Science and Engineering: A Volume 528, Issues 4-5, 25 February 2011, Pages 2106-2109
29. D.-H. Kim, M.V. Manuel, F. Ebrahimi, J.S. Tulenko and S.R. Phillpot Deformation processes in $[11\bar{2}0]$ -textured nanocrystalline Mg by molecular dynamics simulation//Acta Materialia., Volume 58, Issue 19, November 2010, Pages 6217-6229.
30. Бецофен, С.Я. Связь анизотропии предела текучести с механизмом деформации сплавов систем Mg-Y и Mg-Al-Zn. Изв. АН СССР. Металлы, 1987, N5, с. 180-185.
31. Бецофен, С.Я., Рохлин Л.Л. Анизотропия механических свойств, текстура и механизм деформации прессованных прутков магниевого сплава ИМВ6. Цветные металлы. 1984, N2, с. 82-84
32. J. Koike, N. Fujiyama, D. Ando, Y. Sutou Roles of deformation twinning and dislocation slip in the fatigue failure mechanism of AZ31 Mg alloys//Original

- Research Article Scripta Materialia, Volume 63, Issue 7, October 2010, Pages 747-750.
33. D. Ando, J. Koike and Y. Sutou Relationship between deformation twinning and surface step formation in AZ31 magnesium alloys //Acta Materialia, Volume 58, Issue 13, August 2010, Pages 4316-4324
34. O. Muránsky, D.G. Carr, P. Šittner, E.C. Oliver In situ neutron diffraction investigation of deformation twinning and pseudoelastic-like behaviour of extruded AZ31 magnesium alloy//Original Research Article International Journal of Plasticity, Volume 25, Issue 6, June 2009, Pages 1107-1127
35. M.R. Barnett Twinning and the ductility of magnesium alloys: Part II. “Contraction” twins//Original Research Article Materials Science and Engineering: A, Volume 464, Issues 1-2, 25 August 2007, Pages 8-16.
36. Marko Knezevic, Amanda Levinson, Ryan Harris, Raja K. Mishra, Roger D. Doherty and Surya R. Kalidindi Deformation twinning in AZ31: Influence on strain hardening and texture evolution // Acta Materialia, Volume 58, Issue 19, November 2010, Pages 6230-6242
37. É. Martin, L. Capolungo, L. Jiang and J.J. Jonas Variant selection during secondary twinning in Mg–3%Al//Acta Materialia Volume 58, Issue 11, June 2010, Pages 3970-3983.
38. M.R. Barnett, Z. Keshavarz, A.G. Beer, X. Ma Non-Schmid behaviour during secondary twinning in a polycrystalline magnesium alloy// Acta Materialia, Volume 56, Issue 1, January 2008, Pages 5-15.
39. Dikai Guan, W. Mark Rainforth, Le Ma, Brad Wynne, Junheng Gao. Twin recrystallization mechanisms and exceptional contribution to texture evolution during annealing in a magnesium alloy. Acta Materialia. 2017. V.126. P. 132-144
40. Дриц, М.Е. Магниево-алюминиевые сплавы с особыми акустическими свойствами / М.Е. Дриц, Л.Л. Рохлин. –М.: Металлургия, 1983.– 128с.
41. Багацкий, В.С. Химические источники тока / В.С. Багацкий, А.М. Скундин. – М.: Наука 1992. – 125с.

- 42.Рохлин, Л.Л. // Металловедение и обработка цветных сплавов: сб. науч. статей – М.: Наука 1992. – 125 с.
- 43.ГОСТ № 14957-1976 Сплавы магниевые деформируемые. Марки. М.: государственный комитет по стандартам, 1988 – 4с.
44. Волкова, Е.Ф. Перспективы развития технологии производства магния и его сплавов: итоги международной конференции «Магний – новые горизонты» МиТОМ, №11, 2006, с.3
45. Волкова, Е.Ф. Современные деформированные сплавы и композиционные материалы. – МиТОМ, №11, 2006, с.5-9
- 46.Волкова, Е.Ф. Повышение свойств деформированных полуфабрикатов из магниевых сплавов методом нетрадиционной технологии. – ТЛС, 1993, №1010, с. 6-10
47. EngeBemhard. Application potentials and 12thmagnesium automotive and End User. 9, 2004, Aaten Germany
48. Волкова Е.Ф., Дуюнова В.А., О современных тенденциях развития магниевых сплавов. ТЛС, №3, 2016, с.94-105
49. Каблов, Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030г. Авиационные материалы и технологии. 2015, №11, с.15-78
50. Корышева И.С., Волкова Е.Ф., Гончаренко Е.С. Перспективы применения магниевых и литейных алюминиевых сплавов. Авиационные материалы и технологии. 2012, №5, с.112-222
51. Каблов, Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России. Вопросы материаловедения, 2006, №1, с.64-67
- 52.Volkova, E.F. Evolution of wrought Magnesium Alloys Aerospace Application // in Proceedings of the 10th International Conference on Magnesium Alloys and Their Application. Mg. 2015, p.10-24

53. Волкова Е.Ф., Антипов В.В. Магниево деформируемые сплавы. ВИАМ / 2001-205926, ноябрь 2011. С. 2-13
54. Золоторевский, В.С. Металловедение литейных алюминиевых сплавов / В.С. Золоторевский, Белов Н.А. – М.: МИСиС, 2005.– 376с.
55. Белов, Н.А. Фазовый состав алюминиевых сплавов / Н.А. Белов М.: изд. дом МИСиС, 2009.–392с.
56. Диаграммы состояния двойных металлических систем: в 3-х т. / под. общ. ред. Н.П. Лякишева – М.: Машиностроение, 1997-2001гг.
57. Massalski T.V. (ed) Binary Alloy Phase Diagrams ASM Metals Park. Ohio, 1986, 1987. V.1,2, 2224 p.
58. Справочник. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: справочник/ под общ. ред. Н.Х. Абрикосов. М.: Наука, 1977.– 226с.
59. Новиков, И.И. Металловедение: учебник в 2-х т. / И.И Новиков [и др.]: / под. общ. ред. В.С. Золоторевского. - М.: МИСиС, 2009.-Т2.-528с.
(В.С. Золоторевский, В.К. Портной, Белов Н.А., Ливанов Д.В)
60. Standard Specification for Magnesium – Alloy Forgings ASTM, designation: B91-87
61. Волкова Е.Ф, Морозова Г.И. Структура и свойства цирконийсодержащего магниевого сплава МА14. МиТОМ, №1, 2006, с.24-28
62. Волкова Е.Ф, Лебедева В.М, Гуревич Ф.Л и др. Основные направления развития магниевых сплавов // В сб. Металловедение, литье и обработка сплавов. М.: ВИЛС, 1995, с. 106-112
63. Морозова Г.И., Мухина И.Ю. Наноструктурное упрочнение литейных магниевых сплавов системы Mg-Zn-Zr, МиТОМ, №1, 2011, с.3-7
64. Захаров, А.М. Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие. М.: Металлургия, 1980, 256с.
65. Волкова Е.Ф., Антипов В.В, Морозова Г.Н. Особенности формирования структуры и фазового состава деформированных полуфабрикатов серийного сплава МА14 // Авиационные материалы и технологии. 2011, №3, с.8-15

66. Морозова Г.Н., Мухина И.Ю., Лукина Е.А. Фазовый состав структура и свойства литейных магниевых сплавов системы Mg-Zn-Zr. Труды конференции «Развитие магниевых и литейных алюминиевых сплавов». Посвящается 100-летию со дня рождения М.Б. Альтмана. Научный электронный журнал «Новости материаловедения. Наука и техника.», №26, 2013, с.1-11. М.: ВИАМ.
67. Международный транслятор современных сталей и сплавов Т.Ш / под. Ред. В.Я. Кершенбаума, Наука и техника, 640.
- 68.Рохлин, Л.Л. Магниевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы. – М.: Наука, 1980, 192с.
69. Дриц, М.Е. Магниевые сплавы для работы при повышенных температурах М.: Наука, 1964. – 230с.
70. Рохлин, Л.Л. Структура и свойства сплавов системы Mg-РЗМ. МиТОМ, №11, 2006, с.18-22
71. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. Учебник для вузов – М.: МИСиС, 2003, - 480с.
- 72.Колачев, Б.А. Основы физики металлов. –М.: Машиностроение, 1974, 153с.
73. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. Нижний-Новгород. Изд-во НГУ Им. Н.Н. Лобачевского, 1993,- 490с.
74. Епифанов Г.Н. физика твердого тела М.: Высшая школа 1965, 276с.
75. Rokhlin L.L. Magnesium Alloys Contaning Rare Earth Metals Structure and Properties. Taylor and Francis. London-New-York, 2003, 246p.
76. Бондарев Б.И, Рохлин Л.Л. Металловедческие тенденции в развитии материалов на основе магния // В кн. Металлургия цветных металлов и сплавов Т.2. РАЕН, М.: 1998, с.118-181
- 77.Магниевые сплавы с иттрием / М.Е. Дриц, Л.Л. Рохлин, Е.М. Падегинова, И.И. Гурьев, Н.В. Миклин, Т.В. Добаткина, А.П. Орешкина. –М.: наука, 1979, - 164с.

78. Бондарев Б.И., Эхина Е.В., Кунявская Т.М., Московиченко Т.М. Влияние гомогенизации на структуру и технологическую пластичность сплава МВ7. Известие Вузов. Цветная металлургия. 1988, №2, с. 97-100.
79. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л., Никитина Н.И. Исследование сплавов магний-скандий, ТЛС, 1976, №1, с.22-26
80. Рохлин Л.Л., Лукьянова Е.А., Добаткина Т.В., Королькова И.Т., Тарытина И.Е., Овчинникова О.А. Особенности строения диаграмм состояния сплавов магния с двумя редкоземельными металлами разных групп и прогнозирование на их основе фрагментов исследованных диаграмм состояния этого типа. ТЛС, №4, 2016, с. 41-49
81. Rokhlin L.L., Magnesium Alloys Containing rare Earth Metals Taylor and Francis. 2003, p.245
82. Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В., Лукьянова Е.А., Королькова И.Т., Поликанова А.С., Исследование фазовых равновесий в богатых магнием сплавах системы Mg-Sm-Tb // Металлы. 2010, № 4, с. 99-106
83. Свидерская З.А., Падежнова Е.М., Растворимость неодима и иттрия в твердом магнии // Изв. АН СССР. Металлы, 1971, №6 с.200-204
84. Rokhlin L.L., Nikitina N.I., Dobatkina T.V., Solid state phase equilibria in the Mg order of the Mg-Cd-Sm phase diagram // journal of Alloys and Compounds, 1996, V. 239, p. 209-213
85. Рохлин Л.Л., Никитина Н.И. Исследование совместной растворимости самария и эрбия в твердом магнии // Металлы, 2002, №2, с.119-123
86. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л., Свирченко Н.П. Фазовые равновесия в системе Mg-Sm-Y // известия Вузов. Цветная металлургия 1983, №6, с. 78-82
87. Lukynova Z.A., Rokhlin L.L., Dobatkina T.V., Korolkova I.G., Tarytina I.E. Duvestigashionof the Mg-RichPart of the Mg-Dy-Sm Phase Diagram // journal of the phase Equilibria and Diffusion. 2016. Do (10/ 1007/ s 11669-16-0493-8 (as Diline First: [http:// link springer. Com / article 10/ 1007/ s 11669-16-0493-8](http://link.springer.com/article/10.1007/s11669-16-0493-8))

88. Дриц М.Е., Елкин Ф.М., Гурьев И.И., Бондарев Б.И., Трохова В.Ф., Сергиевская А.Д., Осокина Т.Н. Магниево-литиевые сплавы М.: Металлургия. 1980-140с.
89. Бондарев Б.И., Гурьев И.И., Елкин Ф.Н., Иванов В.С., Казанцев В.П. // Технология легких сплавов 1981, № 11/12, с. 26-31
90. Дриц М.Е., Падежнова Е.М., Рохлин Л.Л., Тронова Л.С., Никитина Н.И., Гурьев И.И., Елкин Ф.М. Легкие сплавы, содержащие литий – М.: Наука, 1982 – 144с.
91. Бляблин А.А., Поликарпов Н.Н., Хрисанова З.Н., Кулаков Н.Н., Кузина Н.А., Рыжков Н.В., Шанин Н.Д., Бабарынин В.И. Свойства прессованных полуфабрикатов из гранулированных магниевые сплавы // Магниеые сплавы для современной техники 1992, с.47-52.
92. Ильин А.А., Строганов Г.Б., Фаткулин О.Х., Шульгина А.В., Мартынов В.Н. Структура и свойства быстрозакристаллизованных // Под общ. ред. чл. корреспондент РАН А.А. Ильина М.: изд.Автекс, 2009 г., 558с.
93. Бецофен С.Я., Колобов Ю.Р., Волкова Е.Ф., Божко С.А., Воскресенская И.И. Количественные методы оценки анизотропии прочностных свойств и фазового состава сплавов системы Mg–Al. Деформация и разрушение материалов, 2014, №2, стр.2-8.
94. Бецофен С.Я., Ильин А.А., Ашмарин А.А., Шафоростов А.А. Влияние механизма деформации на анизотропию механических свойств и технологичность магниевых сплавов. Металлы, 2008, №3, 83-90.
95. Волкова Е.Ф., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., С.Я. Бецофен Влияние деформации и термической обработки на структуру и свойства магниевое сплава МА14//Металловедение и термическая обработка металлов, 2013, №6, С.16-20,
96. Feilong Guo, Bo Feng, Shiwei Fu, Yunchang Xin, Shiwei Xu, Qing Liu. Microstructure and texture in an extruded Mg–Al–Ca–Mn flat-oval tube. Journal of Magnesium and Alloys. 2017. № 5. P. 13–19

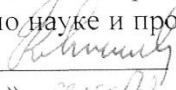
97. Бецофен С.Я., Волкова Е.Ф., Шафоростов А.А. Влияние легирующих элементов на формирование текстуры прокатки сплавов Mg-Nd-Zr и Mg-Li // *Металлы*, 2011, №1 с.78-84.
98. Авдюхина А.А., Воскресенская И.И., Петров А.А. Исследование формирования кристаллографической текстуры в прессованных трубах из сплава МА14, полученных методами гранульной технологии // *Научные труды XLIII международной научной конференции «Гагаринские чтения»*, 2017, с.208
99. Xiaobing Zheng, Wenbo Du*, Ke Liu, Zhaohui Wang, Shubo Li. Effect of trace addition of Al on microstructure, texture and tensile ductility of Mg-6Zn-0.5Er alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2016. №4. P. 135–139.
100. Бецофен С.Я., Конкевич В.Ю., Осинцев О.Е., Авдюхина А.А., Воскресенская И.И., Грушин И.А. Исследование текстуры и анизотропии механических свойств сплавов МА14 и МА2-1, полученных методами гранульной металлургии. *Деформация и разрушение материалов*, 2014, №12, С.32-37.
101. Zhu, T., Cui, C., Zhang, T., Wu, R., Betsofen, S., Leng, Z., Zhang, J., Zhang, M. Influence of the combined addition of Y and Nd on the microstructure and mechanical properties of Mg-Li alloy // *Materials and Design*, 2014, V. 57 , pp. 245-249
102. Zhu, T., Sun, J., Cui, C., Wu, R., Betsofen, S., Leng, Z., Zhang, J., Zhang, M. Influence of Y and Nd on microstructure, texture and anisotropy of Mg-5Li-1Al alloy // *Materials Science and Engineering 2014*, A V.600 , pp. 1-7
103. Cui, C., Zhu, T., Zhang, T., Betsofen, S., , Zhang, J., Zhang, M. Microstructure and texture evolution of Mg-Li alloy during rolling // *International Journal of Materials Research*. 2014, V.105, №11, P.1111-1117.
104. Pan Fu-sheng, Zhang Jing, Wang Jing-feng, Yang Ming-bo, Han En-hou, Chen Rong-shi. Key R&D activities for development of new types of wrought magnesium alloys in China // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2010. V.201. P. 249-258.

105. Ferro R., Saccone A., Delfino S. Magnesium alloys of the rare earth metals: systematics and properties // Metallurgical Science and Technology. 1998. V.16. P. 25-44.
106. Авдюхина А.А., Божко С.А., Воскресенская И.И. Влияние особенностей механизма деформации сплавов магния и титана на формирование текстуры при больших пластических деформациях // Научные труды XLII международной научной конференции «Гагаринские чтения», 2016, т.3, с.370-371
107. Wang Tao, Zhang Milin, NiuZhngyi, Liu Bin. Influence of rare earth elements on microstructure and mechanical properties of Mg-Li alloys // Journal of Rare Earth. 2006. V.24.P.797-800.
108. Конкевич В.Ю., Осинцев О.Е., Авдюхина А.А. Опробование технологии производства прессованных полуфабрикатов из гранулированных магниевых сплавов МА2-1 и МА14 // Заготовительное производство в машиностроении. 2014. №2. С.41-48.
109. Kearns J.J. On the relationship among f texture factors for the principal planes of zirconium, hafnium and titanium alloys // Journal of Nuclear Materials. 2001.V. 299. Issue 2. P.171–174.
110. Бецофен С.Я., Смирнов В.Г., Ашмарин А.А., Шафоростов А.А. Количественные методы описания текстуры и анизотропии свойств сплавов на основе титана и магния // Титан. Научно-технический журнал. 2010. №2. С. 16-22.
111. Haferkamp H., Boehem R., Holzkamp U., Jachik C., Kaese V., Niemeyer M. Alloy development, processing and applications in magnesium lithium alloys. Materials Transactions, 2001, Vol.42, No.7, pp. 1160-1166.
112. Wu R.Z., Qu Z.K., Zhang M.L. Reviews on the influence of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of Mg-Li base alloys. Rev. Adv. Mater. Sci., 2010, Vol. 24, pp. 14-34.
113. Betsofen S. Ya, Konkevich V. Yu., Osintsev O. E., Avdyukhina A. A., Voskresenskaya I. I., Grushin I. A. Texture and Anisotropy of the Mechanical

- Properties of MA14 and MA2-1 Alloys Produced by Granular Metallurgy. Russian Metallurgy (Metally), 2015, No. 10, pp. 830–835.
114. Kelley E., Hosford W. The deformation characteristics of textured magnesium. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1968, Vol. 242, pp. 654-660.
115. Al-Samman T. Comparative study of the deformation behavior of hexagonal magnesium-lithium alloys and a conventional magnesium AZ31 alloy. Acta Materialia, 2009, Vol. 57, pp. 2229-2242.
116. Murty K L, Charit I Texture development and anisotropic deformation of zircalloys (Review). Progress in Nuclear Energy, 2006, Vol. 48, pp. 325–59
117. Szpunar J A, Qin W, Li H, Kumar K Roles of texture in controlling oxidation, hydrogen ingress and hydride formation in Zr alloys. Journal of Nuclear Materials, 2012, Vol. 427, pp. 343–349.
118. Vicente Alvarez M A, Santisteban J R, Domizzi G, Almer J Phase and texture analysis of a hydride blister in a Zr–2.5%Nb tube by synchrotron X-ray diffraction. Acta Materialia, 2011, Vol. 59, pp. 2210–2220.
119. Akhiani H, Szpunar J A Effect of surface roughness on the texture and oxidation behavior of Zircaloy-4 cladding tube. Applied Surface Science, 2013, Vol. 285, pp. 832– 839.
120. Betsofen S.Y., Voskresenskaya I.I., Kolobov Y.R., Bozhko S.A., Volkova E.F. Quantative methods for estimating the anisotropy of the strength properties and the phase composition of Mg-Al alloys. Russian Metallurgy (Metally), 2016, №4, pp. 257-263.
121. Бэкофен В. Процессы деформации. М.: Металлургия. 1977, 288 с.
122. Terano Motoki, Kitamura Kazuhiko, Miyata Shusaku, Yoshino Masahiko. Distribution of plastic anisotropy in thickness direction for plate. Procedia Engineering, 2014, Vol. 81. pp 419-424.
123. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. –М.: МИСиС, – 2002. –376с.

190

ОАО ВИЛС

УТВЕРЖДАЮ
 Заместитель генерального директора
 по науке и производству

 Г.Д. Ковалев
 «05» сентября 2013 г.

Прутки прессованные из гранулированного
 магниевого сплава МА14гр

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

опытные

ТУоп 1-809-59-2013

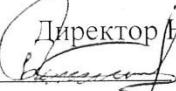
Срок действия: до 01.01.2016

СОГЛАСОВАНО:

От НПО «Базальт»

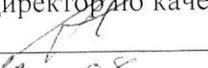
Главный технолог


 И.В. Рыжков
 « » 2013 г.

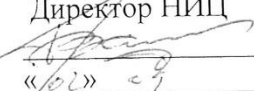
Директор АКК

 Г.С. Гарибов
 « » 2013 г.

От ОАО «ВИЛС»

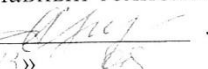
Директор по качеству


 С.П. Ходаков
 « » 2013 г.

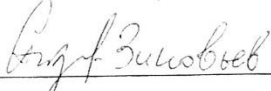
Директор НИЦ


 Д.Д. Ваулин
 « » 2013 г.

Главный технолог ОПП


 Л.А. Снегирева
 « » 2013 г.

2013 г.


 23.08.13 Форма Т-27А

Подп. и дата	
Инв. № дубл.	
Взам. инв. №	
Подп. и дата	
Инв. № подл.	

181

1 Назначение

1.1 Настоящие технические условия распространяются на горячепрессованные прутки круглого сечения диаметром от 40 до 60мм из гранулированного магниевого сплава марки МА14гр, предназначенные для использования в специально технике.

1.2 Пример условного обозначения:

Пруток из магниевого сплава марки МА14гр диаметром 45 мм, длиной кратной (КД) 1000мм.

Пруток МА14грТ1 45хКД1000 ТУоп 1-809-59-2013

2 Сортамент

2.1 Размеры прутков и предельные отклонения должны соответствовать:

диаметром от 40 до 50 мм предельное отклонение минус 1,0;

диаметром от 50 до 60 мм предельное отклонение минус 1,2.

2.2 Прутки изготавливают мерной и кратной мерной длины в пределах от 1 до 6 м.

2.3 Овальность прутков не должна превышать предельных отклонений по диаметру прутка.

3 Технические требования

3.1 Прутки изготавливают в соответствии с требованиями настоящих технических условий из гранулированного магниевого сплава марки МА14гр с химическим составом в соответствии с таблицей 1.

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ТУоп 1-809-59-2013				
Изм. № подл.	Разработал		Авдохина А.А.	<i>А.А.</i>	1.08.14	Прутки прессованные из гранулированного магниевого сплава МА14гр ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ	Лит.	Лист	Листов
	Проверил		Чугункова Г.М.	<i>Г.М.</i>	1.08.13			2	
	Нач. БТ и НД		Зекрин С.Ф.	<i>С.Ф.</i>	01.08.2013		ОАО «ВИЛС»		
	Н. контр.		Карева С.Т.	<i>С.Т.</i>	01.08.2013				

182

Таблица 1

Марка сплава	Массовая доля элементов, %										
	Магний	Цинк	Цирконий	не более							
				Алюминий	Медь	Никель	Кремний	Бериллий	Железо	Марганец	Сумма прочие
МА14гр	осн.	5,0-6,0	0,3-0,9	0,05	0,05	0,005	0,5	0,002	0,03	0,1	0,3

Изм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Инв. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата	<p>3.2 Поверхность прутков в состоянии поставки должна быть без трещин, плен, пятен коррозионного происхождения, различного рода запрессовок и надрывов, а также забоин, задир, вмятин, пузырей, раковин, царапин и рисок, если они выводят прутки за предельное отклонение по диаметру.</p> <p>3.3 Прутки должны быть ровно обрезаны с торцов и не должны иметь заусенцев.</p> <p>3.4 Прутки поставляют в искусственно состаренном состоянии (МА14гр Т1).</p> <p>3.5 По требованию заказчика прутки поставляют после оксидирования.</p> <p>3.6 Механические свойства прутков в состоянии поставки, определяемые на продольных образцах, приведены в таблице 2.</p>	Лист
										ТУоп 1-809-59-2013	3

183

Таблица 2

Марка сплава	Механические свойства при растяжении (не менее)		
	Временное сопротивление разрыву, σ_b , МПа, (кгс/мм ²)	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа, (кгс/мм ²)	Относительное удлинение δ , %
МА14Гр Т1	360 (36,7)	294 (30,0)	7,0

3.7 На период действия настоящих ТУ прутки сдают с фактическими показателями механических свойств, кривизны, овальности и наружной поверхности.

4 Правила приемки. Методы контроля. Идентификация, упаковка, транспортирование и хранение

4.1 Прутки предъявляют к приемке партиями, состоящими из прутков одной плавки.

4.2 К каждой партии прутков крепится металлическая бирка с указанием марки сплава, номера партии, размеров и клейма ОКК (отдела контроля качества).

4.3 Остальные требования к правилам приемки, методы контроля, идентификация, транспортирование и упаковка в соответствии с ГОСТ 18351.

Инв. № подл.	Подл. и дата				ТУоп 1-809-59-2013	Лист
	Инв. № дубл.					4
	Взам. инв. №					
	Подл. и дата					
Изм	Лист	№ докум.	Подп	Дата		

ОАО ВИЛС

УТВЕРЖДАЮ
 Заместитель генерального директора
 по науке и производству
Г.Д. Ковалев
 « 3 » август 2013 г.

Трубы прессованные из гранулированного
 магниевого сплава МА14гр

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

опытные

ТУоп 1-809-60-2013

Срок действия: до 01.01.2016

СОГЛАСОВАНО:

От НПО «Базальт»

Главный технолог

И.В. Рыжков
 « 2 » август 2013 г.

Директор ИКК
Г.С. Гарибов
 « 2 » август 2013 г.

От ОАО «ВИЛС»

Директор по качеству

С.П. Ходаков
 « 2 » август 2013 г.

Директор НИЦ

Д.Д. Ваулин
 « 2 » август 2013 г.

Главный технолог ОПП

Л.А. Снегирева
 « 2 » август 2013 г.

2013 г.

Г.Д. Ковалев
 08.08.13

Форма Т-27А

Изм. № дубл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Подп. и дата
Изм. № подл.	Подп. и дата

1 Назначение

1.1 Настоящие технические условия распространяются на круглые горячепрессованные трубы из гранулированного магниевого сплава марки МА14гр, предназначенные для использования в специальной технике.

1.2 Пример условного обозначения:

Труба из магниевого сплава марки МА14гр круглая, с наружным диаметром 60 мм, толщиной стенки 3 мм, длиной кратной (КД) 1000мм.

Труба МА14грТ1 60х3хКД1000 ТУоп 1-809-60-2013

2 Сортамент

2.1 Трубы поставляют размерами:

наружный диаметр – от 60 до 120 мм;

толщина стенки – от 2,0 до 6,0 мм.

С предельными отклонениями:

на диаметр: $\pm 1\%$ от диаметра;

на толщину стенки: -15%

-10% от средней толщины стенки трубы.

2.2 Трубы изготавливают немерной, мерной или кратной мерной длины в пределах от 1 до 5 м.

2.3 Овальность и разностенность не должны выводить размеры труб за предельные отклонения соответственно по наружному диаметру и толщине стенки.

Подп. и дата									
Подп. № дубл.									
Взам. инв. №									
Подп. и дата									
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ТУоп 1-809-60-2013				
Изм. № подл.	Разработал	Авдюхина А.А.	<i>AA</i>	1.08.13	Трубы прессованные из гранулированного магниевого сплава МА14гр ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ	Лит	Лист	Листов	
	Проверил	Чугункова Г.М.	<i>ГМ</i>	08.13			2		
	Нач. БТ и НД	Зекрин С.Ф.	<i>СФ</i>	01.07.2013		ОАО «ВИЛС»			
	Н. контр.	Карева С.Т.	<i>СТ</i>	01.08.2013					

3 Технические требования

3.1 Трубы изготавливают в соответствии с требованиями настоящих технических условий из гранулированного магниевого сплава марки МА14гр с химическим составом в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1

Марка сплава	Массовая доля элементов, %										
	Магний	Цинк	Цирконий	не более							
				Алюминий	Медь	Никель	Кремний	Бериллий	Железо	Марганец	Сумма прочие
МА14гр	осн.	5,0-6,0	0,3-0,9	0,05	0,05	0,005	0,5	0,002	0,03	0,1	0,3

3.2 Трубы поставляют в искусственно состаренном состоянии (МА14гр Т1).

3.3 По требованию заказчика трубы поставляют после оксидирования.

3.4 Продольная кривизна трубы не должна превышать 2 мм на 1 метр длины. Общая кривизна трубы не должна превышать произведения допускаемой кривизны на 1 м на длину трубы в метрах.

3.5 Механические свойства труб в состоянии поставки, определяемый на продольных образцах, приведены в таблице 2.

Изм	Лист	№ докум.	Подп	Дата	ТУоп 1-809-60-2013	Лист
						3

Таблица 2

Марка сплава	Механические свойства при растяжении (не менее)		
	Временное сопротивление разрыву, $\sigma_{в}$, МПа, (кгс/мм ²)	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа, (кгс/мм ²)	Относительное удлинение δ , %
МА14гр	360 (36,7)	294 (30,0)	7,0

3.6 На период действия настоящих ТУ трубы сдают с фактическими показателями механических свойств, кривизны, овальности и наружной поверхности.

4 Правила приемки. Методы контроля. Идентификация, упаковка, транспортирование и хранение

4.1 Трубы предъявляют к приемке партиями. Партия состоит из труб одной плавки.

4.2 К каждой партии труб крепится металлическая бирка с указанием марки сплава, номера партии, размеров и клейма ОКК (отдела контроля качества)

4.3 Механические свойства контролируют на 100% труб от партии.

4.4 Остальные требования к правилам приемки, методам контроля, идентификация, транспортирование и упаковка в соответствии с ГОСТ 19441, как для сплава МА2-1пч.

Инв. № подл.	Подп. и дата				ТУоп 1-809-60-2013	Лист
	Инв. № дубл.					4
	Взам. инв. №					
	Подп. и дата					
	Изм	Лист	№ докум.	Подп	Дата	

