



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ  
(национальный исследовательский университет)»

---

На правах рукописи

**ПЕТРОВ АРТЁМ АЛЕКСЕЕВИЧ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ НА МЕХАНИЗМ  
ДЕФОРМАЦИИ И АНИЗОТРОПИЮ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Mg – Zn – Zr – (P3Э) и Mg – Li – Al**

Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка  
металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Бецофен Сергей Яковлевич

Москва 2020

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА МЕХАНИЗМ ДЕФОРМАЦИИ, ТЕКСТУРУ И АНИЗОТРОПИЮ СВОЙСТВ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ.....	9
1.1. Основные характеристики и области применения магниевых сплавов.....	9
1.2 Особенности применения магниевых сплавов в медицине.....	14
1.3 Влияние структурного состояния и текстуры на коррозионные характеристики магниевых сплавов .....	19
1.4 Механизм деформации и анизотропия механических свойств магниевых сплавов .....	29
Заключение по литературному обзору и постановка цели и задач исследования.....	48
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	50
2.1. Объекты исследования .....	50
2.2. Методы исследования .....	51
ГЛАВА 3. Исследование фазового состава, структуры и механических свойств сплавов системы Mg – Li – Al.....	66
3.1 Фазовый состав и структура сплавов Mg-Li .....	66
3.2 Текстура и анизотропия механических свойств 2 мм листов сплава Mg-9Li-1Al .....	76
Выводы по 3-ей главе.....	80
Глава 4. Исследование механизма деформации и анизотропии механических свойств сплавов MA14, ВМД7 и Mg-5Li-3Al .....	82

4.1. Изменение текстуры прутков сплавов при испытании на сжатие .....	82
4.2. Анализ влияния особенностей механизма деформации на анизотропию механических свойств магниевых сплавов МА14, ВМД7-1 и Mg-5Li-3Al .....	108
Выводы по 4-ой главе.....	114
Глава 5. ПАРАМЕТРЫ АНИЗОТРОПИИ ПРЕССОВАННЫХ ТРУБ ИЗ СПЛАВА МА14, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ГРАНУЛЬНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ.....	116
5.1. Текстуры труб .....	118
5.2. Параметры анизотропии текучести при двухосном нагружении: критерий Хилла .....	124
Выводы по 5-ой главе.....	129
Общие выводы по работе.....	131
Список литературы.....	134

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Последние годы характеризуются повышенным интересом к магниевым сплавам в связи с их использованием в электронике, автомобилестроении и медицине. Разработан широкий спектр новых сплавов, наиболее перспективными из которых являются сплавы с РЗМ и литием. РЗМ подразделяют на легкие (лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, скандий и тяжелые (иттрий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций. Эффективность использования РЗМ в качестве легирующих элементов в магниевых сплавах определяется тем, что все РЗМ обладают также как и магний ГП решеткой, при этом радиус атомов легких РЗМ (кроме Sc и Eu) превышают радиус атома магния на 13–18%, поэтому их растворимость в магнии минимальна и они могут реализовывать дисперсионное упрочнение. Радиусы атомов тяжелых РЗМ (кроме Yb) в силу лантаноидного сжатия превышают радиус атомов магния всего на 9–12%, поэтому их растворимость в магнии существенна и они дают комбинированный эффект за счет упрочнения твердого раствора и дисперсионного упрочнения. Легирование РЗМ эффективно воздействует на анизотропию, при этом они могут менять как текстуру, так и механизм деформации. Как правило, легирование в пределах твердого раствора меняет механизм деформации, но не изменяет текстуру. Выделение интерметаллидных фаз не меняет тип текстуры, а может снижать ее интенсивность вплоть до бестекстурного состояния. Легирование литием существенно снижает плотность сплавов, но также повышает пластичность магния за счет образования ОЦК фазы на основе лития, а также пластифицирующего воздействия на ГП фазу, благодаря повышению сил межатомной связи вдоль оси «с», о чем свидетельствует уменьшение осевого отношения  $c/a$  от 1,624 для чистого магния до 1,607 для Mg–17 ат. % Li и что сопровождается повышением активности небазисных систем сдвига, в том числе призматического скольжения. Показана эффективность расчетно-

экспериментальных методов оценки анизотропии магниевых сплавов для прогнозирования работоспособности изделий из этих сплавов, обладающих выраженной анизотропией механических свойств. Результаты многочисленных исследований магниевых сплавов показали, что их механические свойства практически невозможно интерпретировать, а тем более прогнозировать без информации о текстуре и действующих механизмах деформации. Добавление легирующих элементов может изменять как текстуру, так и механизм деформации, что затрудняет поиск надежных корреляций между легированием магниевых сплавов, текстурой и анизотропией свойств. В этой связи до сих пор актуальными являются исследования закономерностей влияния различных легирующих элементов на механизма деформации и анизотропию механических свойств.

**Целью работы** являлось повышение надежности применения магниевых сплавов в электронике, аэрокосмической технике и медицине за счет управления анизотропией механических свойств полуфабрикатов и изделий из этих сплавов на основе выявленных для них закономерностей влияния легирующих элементов на механизм деформации и текстуру.

**Для достижения указанной цели в работе решались следующие основные задачи:**

- 1) Исследовать формирование фазового состава, структуры, кристаллографической текстуры и анизотропии механических свойств в прессованных полуфабрикатах сплавов MA14 (Mg-Zn-Zr), ВМД7 (Mg-Y-Nd-Zn-Zr) и Mg-5Li-3Al, листах сплава Mg-9Li-1Al и трубах сплава MA14.
- 2) На основе анализа изменения ориентации зерен при испытании на сжатие сплавов Mg-Zn-Zr, Mg-Y-Nd-Zn-Zr и Mg-5Li-3Al определить механизм деформации и оценить влияние на него и анизотропию механических свойств легирующих элементов в сплавах.

3) Применительно к трубным заготовкам из сплава МА14 разработать процедуру расчета контуров текучести в соответствии с критерием текучести Хилла, позволяющую оценить напряжения течения при любом виде напряженного состояния на основе результатов испытаний на растяжение в осевом направлении трубы и текстурных данных.

**Научная новизна** полученных результатов заключается в следующем:

1. Разработан новый подход к оценке работоспособности трубных заготовок из магниевых сплавов с использованием анизотропного критерия Хилла, для которого параметры анизотропии  $P$  и  $R$  оценивали на основе результатов испытаний на растяжение в осевом направлении трубы, текстурных данных в виде факторов Закса для трех ортогональных направлений трубы и найденного ранее соотношения между прочностной и текстурной анизотропией.
2. Для листов сплава Mg-9Li-1Al с двухфазной ГПУ+ОЦК структурой обнаружено, что твердый раствор на основе Mg с ГПУ решеткой характеризуется типичной базисной текстурой прокатки, в то время как текстура твердого раствора на основе лития имеет текстуру  $\{110\}$ , которая отличается от текстуры прокатки ОЦК металлов, но полностью соответствует текстуре фазового превращения ГПУ→ОЦК в соответствии с ориентационными соотношениями Бюргера:  $(0001)_{\text{ГПУ}} // (011)_{\text{ОЦК}}$ .
3. Испытаниями на сжатие образцов с исходной призматической текстурой обнаружено, что в сплаве системы Mg-Zn-Zr (МА14) также как в чистом магнии и сплавах Mg-Al-Zn действует легкое  $\{10-12\} \langle 10-11 \rangle$  «растягивающее» двойникование, что обуславливает более низкую величину сопротивления деформации при сжатии по сравнению с растяжением, когда действуют системы с более высокими напряжениями сдвига.
4. В сплавах магния с иттрием и литием деформация в призматических направлениях осуществляется не двойникованием, а призматическим скольжением, что обусловлено в случае иттрия запретом двойникования из-

за упорядочения твердого раствора, а в случае лития изменением характера сил межатомной связи, при этом иттрий блокирует легкое «растягивающее» двойникование из-за эффекта упорядочения твердого раствора, а литий увеличивает предпочтительность призматического скольжения за счет относительного ослабления сил связи вдоль оси «а», что проявляется также в уменьшении осевого отношения «с/а».

**Теоретическая и практическая значимость** работы состоит в следующем:

1. Разработаны новые методические подходы к исследованиям влияния механизма деформации и кристаллографической текстуры на анизотропию механических свойств полуфабрикатов и изделий из магниевых сплавов, включающие оценку особенностей механизма деформации сплавов различных систем легирования с помощью изменения ориентации кристаллитов при испытании на сжатие, а также прогнозирование прочности текстурированных магниевых труб в условиях сложнапряженного состояния на основе анизотропного критерия текучести Хилла с использованием текстурных данных и результатов испытания на растяжение в осевом направлении трубы.
2. Установлены закономерности влияния легирующих элементов на механизм деформации и анизотропию механических свойств текстурированных полуфабрикатов, позволяющие создавать изотропные сплавы или сплавы с заданной анизотропией механических свойств.
3. Показано, что легирование литием даже в пределах ГПУ твердого раствора позволяет получить практически изотропный материал, а легирование иттрием повышает прочность на сжатие в долевом направлении прутков с призматической текстурой, но сохраняет низкие показатели прочности в близком к бестекстурному поперечном направлении прутков.

Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждаются большим экспериментальным материалом, полученным в лабораторных условиях при использовании современных методов исследований, а также их совпадением с теоретическими расчетами.

### **Апробация работы.**

Материалы диссертационной работы доложены на 5 конференциях: Республиканская научно-техническая конференция «Пути совершенствования качества строительства промышленных и гражданских зданий и инженерных сооружений», г. Владикавказ, 2012; III Всероссийский фестиваль науки, г. Владикавказ, 2013; Международная научно-практическая конференция «Инновации в современной науке», г. Махачкала, 2014; II Международная научно-практическая конференция «Современный взгляд на проблемы технических наук», г. Уфа, 2015; Международная молодёжная научная конференция XLII Гагаринские чтения, г. Москва, 2016;

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 11 научных работах, в том числе 5 статей в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, из которых 4 статьи входят в Международную систему научного цитирования Scopus.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Методика оценки анизотропии механических свойств магниевых сплавов.
2. Закономерности влияния легирующих элементов на механизм деформации и анизотропию механических свойств магниевых сплавов.
3. Оценка работоспособности трубных заготовок из магниевых сплавов на основе критерия текучести Хилла.
4. Закономерности влияния параметров кристаллических решеток фаз на формирование текстуры в магниевых сплавах при холодной пластической деформации.



## ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА МЕХАНИЗМ ДЕФОРМАЦИИ, ТЕКСТУРУ И АНИЗОТРОПИЮ СВОЙСТВ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

### *1.1 Основные характеристики и области применения магниевых сплавов*

Магниевые сплавы являются одним из самых перспективных легких металлов для применения в конструкциях благодаря своей высокой удельной прочности, низкой плотности и высокой демпфирующей способности [1-6]. Основными областями применения магниевых сплавов являются авиакосмическая техника, современные автомобили для улучшения их динамических характеристик и снижения расхода топлива, материалов звукопроводов, активаторов стартеров люминесцентных ламп, спортивного оборудования (спортивные велосипеды, авиамодели, в виде материалов со специальными физическими и химическими свойствами [7-14]. В последние годы магниевые сплавы активно используются в медицине [15, 16].

Из-за дефицита систем скольжения, свойственного всем гексагональным металлам для магния характерна пониженная пластичность, которая усугубляется наличием легкого базисного скольжения по сравнению в титаном и цирконием, которые характеризуются легким призматическим скольжением и поэтому имеют в три раза больше таких плоскостей по сравнению с магнием. В этой связи в настоящее время большинство коммерческих изделий изготавливается методом литья под давлением, в то время как деформируемые магниевые сплавы используются очень мало - менее 10%. Улучшение низкотемпературной пластичности и прочности играет очень важную роль в расширении сфер применения магниевых сплавов, особенно деформируемых магниевых сплавов.

Процесс литья под давлением отличается высокой производительностью и потенциальным снижением затрат на материалы. Магниевые сплавы для литья под давлением могут обеспечивать приемлемые значения прочности, но пластичность при комнатной температуре остается

низкой. Кроме того, проблема газовой пористости из-за разбрызгивания во время заполнения формы остается сложной проблемой, что затрудняет термическую обработку для улучшения свойств.

Для высокоэффективных конструктивных применений магниевых сплавов желательно разрабатывать деформируемые изделия из магния, такие как экструдированные профили, катаные листы и поковки, которые в отличие от изделий, отлитых под давлением, обладают более высокой прочностью и пластичностью. Однако ряд технических проблем ограничивает более широкое применение существующих деформируемых магниевых сплавов. Наиболее серьезными проблемами являются ограниченная формовкость и сильная анизотропия механических свойств, особенно при температурах ниже 200°C, и низкая коррозионная стойкость. Коррозионные свойства сплавов Mg сильно зависят от микроструктуры и легирующих элементов, особенно от уровня примесей тяжелых металлов, таких как Cu, Ni, Co и Fe. Оптимизация коррозионной стойкости сплавов Mg требует знания фаз, присутствующих в сплаве, их доли и распределения, и, что наиболее важно, их электрохимической совместимости с матрицей Mg.

### **Система Mg-Al**

Сплавы на основе Mg-Al являются наиболее широко используемыми деформируемыми сплавами Mg в качестве конструктивных материалов, поскольку добавление Al улучшает прочность, пластичность и литейные свойства сплавов Mg при комнатной температуре [2]. На рис.1.1 приведена диаграмма состояния этой системы.

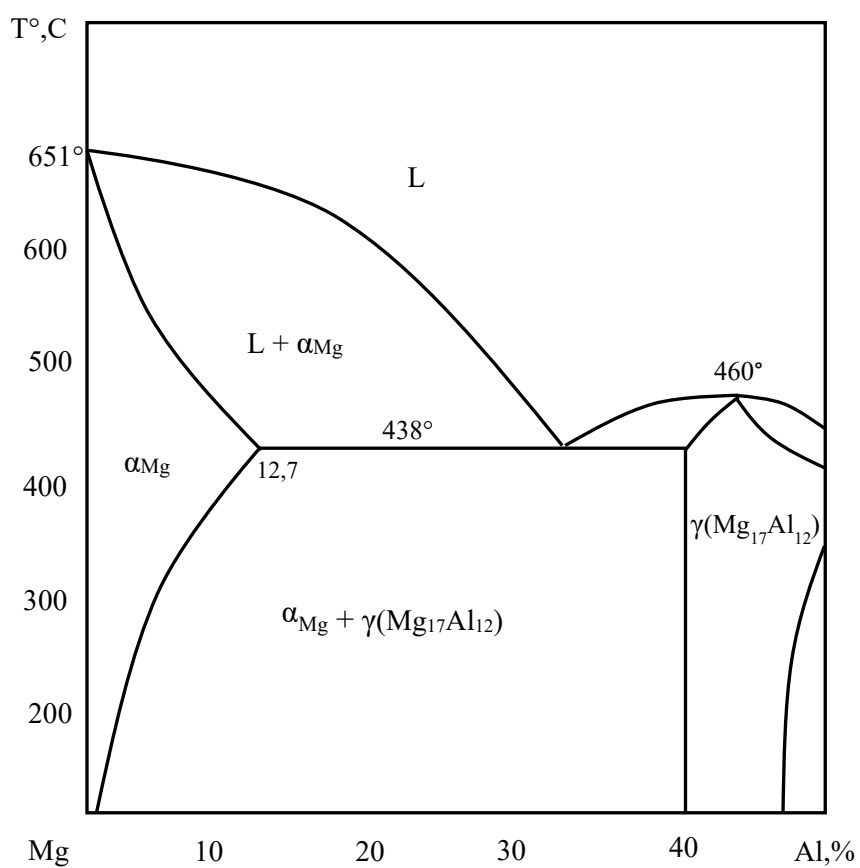


Рис. 1.1 Диаграмма состояния Mg-Al

Фаза  $Mg_{17}Al_{12}$  ( $\beta$ ), образующаяся по границам зерен, имеет относительно низкую температуру плавления (710 К), что приводит к нестабильности микроструктуры выше 400 К. Это приводит к зернограничному скольжению и, как следствие, к ухудшению механических свойств сплавов Mg-Al при повышенных температурах. Кроме того, растрескивание кромок во время прокатки, прочная базовая текстура и неоднородный размер зерен ограничивают формруемость сплавов Mg-Al при комнатной температуре. В связи с этим были использованы несколько элементов для оптимизации микроструктуры сплавов Mg-Al. Такие серии, как Mg-Al-Zn (AZ), Mg-Al-Mn (AM) и Mg-Al-Si (AS), получили широкое распространение, поскольку Zn улучшает механические свойства при температуре окружающей среды, а Mn, Si улучшают сопротивление ползучести сплавов Mg-Al. Кроме того, в последнее десятилетие были глубоко изучены модификации коммерческих сплавов системы Mg-Al путем добавления Ca, Li, Sr, Sn, RE (редкоземельные элементы) и т. д.

В сплавах Mg-Al-Zn (AZ) было установлено, что  $\beta$ -фаза ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) является катодной по отношению к матрице и может повышать или ухудшать коррозионную стойкость сплава в зависимости от ее распределения. Если она равномерно распределена по границам зерен, образуя плотную сетку, фаза действует как барьер для коррозии и значительно улучшает коррозионную стойкость сплава, но также снижает пластичность. С другой стороны, если количество  $\beta$ -фазы в матрице недостаточно, отдельные выделения  $\beta$ -фазы могут вызвать локальную гальваническую коррозию и увеличить скорость коррозии. Для сплавов Mg-Al-Mn (AM) фаза  $Al_8Mn_5$  используется для снижения содержания Fe и Ni во время литья, что придает этому сплаву приемлемые коррозионные характеристики. В сплавах Mg, не содержащих алюминия, коррозионные свойства можно улучшить за счет добавления редкоземельных элементов и иттрия.

## Система Mg-Zn

На рис.1.2 приведена диаграмма состояния системы Mg-Zn. Сплавы на основе Mg-Zn считаются одними из самых прочных деформируемых Mg-сплавов, таких как система Mg-Zn-Zr (ZK). За последние несколько десятилетий было проведено несколько исследований по стимулированию упрочнения старением сплавов Mg-Zn, так было обнаружено, что добавление Cu увеличивает температуру термообработки в растворе, что приводит к более высокому содержанию Zn, растворенного в матрице, что увеличивает количество выделяющихся при старении частиц.

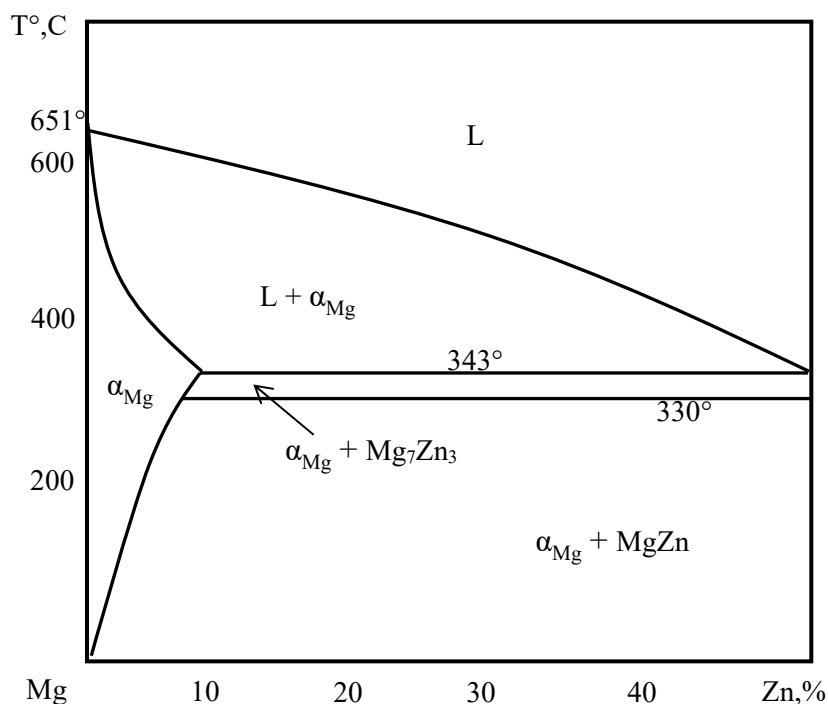


Рис. 1.2 Диаграмма состояния Mg-Zn

## Система Mg-Zn-RE

В последнее время сплавы Mg-Zn-RE широко исследуются, поскольку они обладают высокой прочностью как при комнатной, так и при повышенных температурах. Замена циркония на марганец и разумное добавление Er в этот тип сплавов является очень инновационным и ценным. Путем замены циркония на марганец был разработан горячекатаный сплав

Mg-8.4Gd-5.3Y-1.65Zn-0.59Mn, который достиг высоких значений пределов прочности и текучести 500 МПа и 322 МПа при хорошей пластичности. (удлинение 10%). Однако высокопрочные сплавы содержат дорогостоящие РЗЭ и для получения сравнительно дешевых высокопрочных сплавов необходим поиск новых решений, включающих оптимизацию таких структурных параметров как размер зерна, плотность упрочняющих выделений и кристаллографическая текстура.

### *1.2. Особенности применения магниевых сплавов в медицине*

Уникальными для медицинского применения достоинствами магниевых сплавов являются низкие значения модуля упругости, приближающиеся к этим значениям для костной ткани, что позволяет избежать высоких напряжений в области контакта металлического протеза с костью, а также возможность самопроизвольного удаления (растворения) вспомогательных компонентов в ортопедии и сосудистой хирургии [17]. К недостаткам магниевых сплавов относят выделение водорода при растворении металла и низкую коррозионную стойкость. Последний недостаток относится к тем изделиям, которые предназначены для длительного использования. При корректировке химического состава магниевых сплавов медицинского назначения учитывают биосовместимость различных легирующих элементов, из которых к токсичным относят Cd, Be, Pb, Ba, Th, к аллергенам Al, Co, V, Cr, Ni, Ce, La, Cu, Pr и только Ca, Mn, Zn, Sn, Sr считаются полностью пригодными для медицинского применения.

Биоразлагаемый магний (Mg) и его сплавы являются многообещающими материалами-кандидатами для имплантируемых устройств, где механическая прочность и биологические функции ожидаются в течение определенного периода времени, например, винты, штифты и пластины при лечении переломов костей [18, 19]. Одно из основных препятствий для коммерческого использования имплантатов на основе

магния приписывается их быстрому процессу разложения *in vivo*, который может значительно ухудшить механическую целостность и значительно сократить желаемый срок службы [20, 21]. Продукты разложения, включая нерастворимые оксиды/фосфаты металлов, газообразный водород, растворимые ионы  $Mg^{2+}$  и гидроксил (ОН), могут вызывать ряд пагубных реакций на окружающие ткани и матрицы [22, 23]. Для регулирования высокой кинетики разложения Mg и его сплавов были разработаны различные возможные стратегии [24, 25]. Барьерные покрытия могут изолировать лежащие в основе имплантаты Mg от агрессивных сред, обеспечивая низкую скорость разложения (примерно до 0,1 мг/см<sup>2</sup>/день) [10]. Однако, когда защитная функция покрытий истекает со временем воздействия физиологической окружающей среды, будет запущена высокая скорость разложения, чтобы высвободить токсичные/неблагоприятные ингредиенты в непосредственные области ткани [19,27]. Вторым путем это микроструктурный контроль путем легирования Mg-матрицы одним или несколькими биосовместимыми элементами, которые могут снизить скорость разложения Mg-сплавов [20,28,29].

Литий (Li) - это новая возможность для сохранения или увеличения минеральной плотности костной ткани [30]. Анаболический эффект лития на костную массу у мышей продемонстрирован в [31]. Li был включен в материалы костного наполнителя (например, биостекло 45S5 и гидроксиапатит) для повышения их терапевтических свойств [32]. Li является полезным легирующим элементом для повышения пластичности сплавов Mg, но является мощным ускорителем коррозии из-за его высокой электрохимической и химической активности [33-36]. Известно, что скорость коррозии сплавов Mg-Li увеличивается с концентрацией Li в Mg. Однако в 2015 году обнаружено, что добавка Li до 10,3 мас.% (Примерно 33 ат.%) может резко снизить скорость коррозии до значений, превосходящих большинство существующих сплавов Mg. [37]. Такая высокая коррозионная

стойкость сплава Mg-Li объясняется образованием на поверхности защитной пленки карбоната лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) [38, 39] при воздействии воздуха или карбонизированной среды NaCl.

В [40] предлагается сплав Mg-14Li (вес.%) в качестве биоразлагаемого материала для лечения переломов костей, имеющий важные преимущества по сравнению с биосовместимым Mg-0.5Zn- 0,5Ca и коммерческим Mg-сплавом AZ31 (Рис.1.3) . Сплав имеет однофазную ( $\beta$ -Li) структуру, которая приводит к образованию защитной пленки из  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (рис1.4), что в значительной степени способствует низкому выделению водорода и скорости потери массы образцов Mg-14Li. Напротив, для сплавов Mg-0.5Zn-0.5Ca и AZ31, которые демонстрируют гетерогенные микроструктуры и неспособность образовывать пассивные пленки при контакте с богатым карбонатом MEM (рис.1.5) характерна высокая скорость и сильно локализованная коррозия. Эта система может рассматриваться как следующее поколение биоразлагаемых имплантатов.



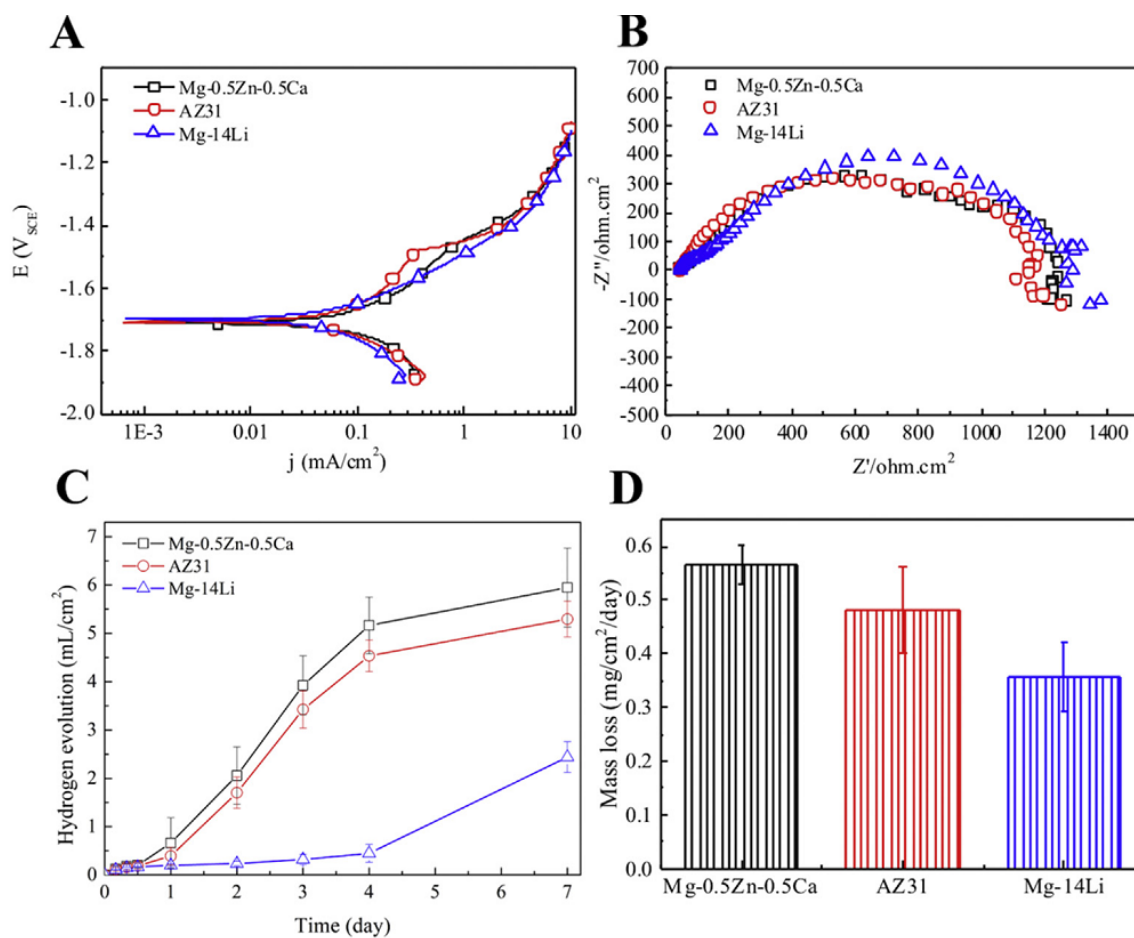


Рис.1.3 Характеристики разложения Mg-сплавов: Mg-0.5Zn-0.5Ca, AZ31 и Mg-14Li в растворах MEM в физиологических условиях ( $37^{\circ}C$ , 5%  $CO_2$  и 95% влажность в атмосфере). (A) Потенциодинамические поляризационные кривые; (B) спектры EIS; (C) средний объем выделения водорода как функция периодов времени погружения; и (D) Средняя потеря массы через 7 дней погружения в MEM. Повторные тесты проводились для каждого измерения ( $n > 5$ ).

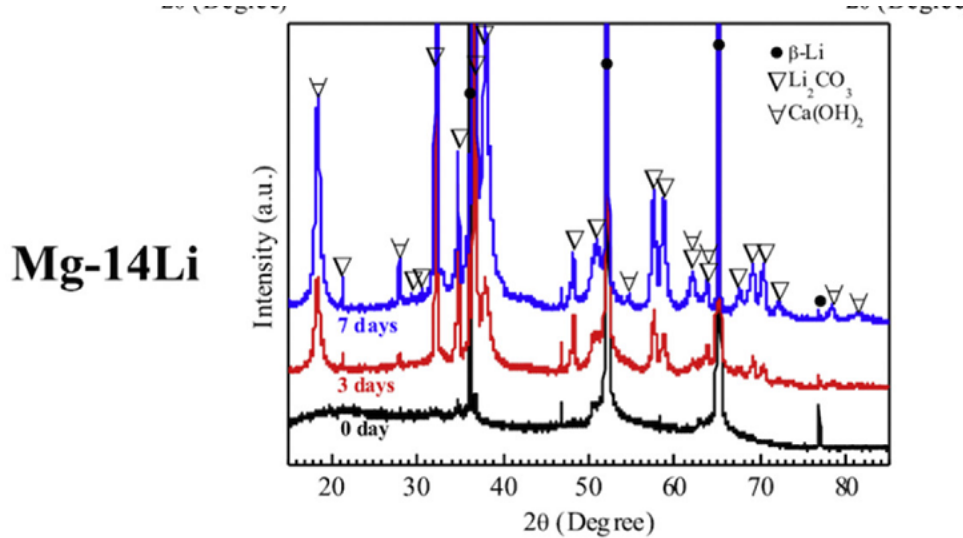


Рис.1.4. Рентгенограммы сплава Mg-14Li после различных времен выдержки

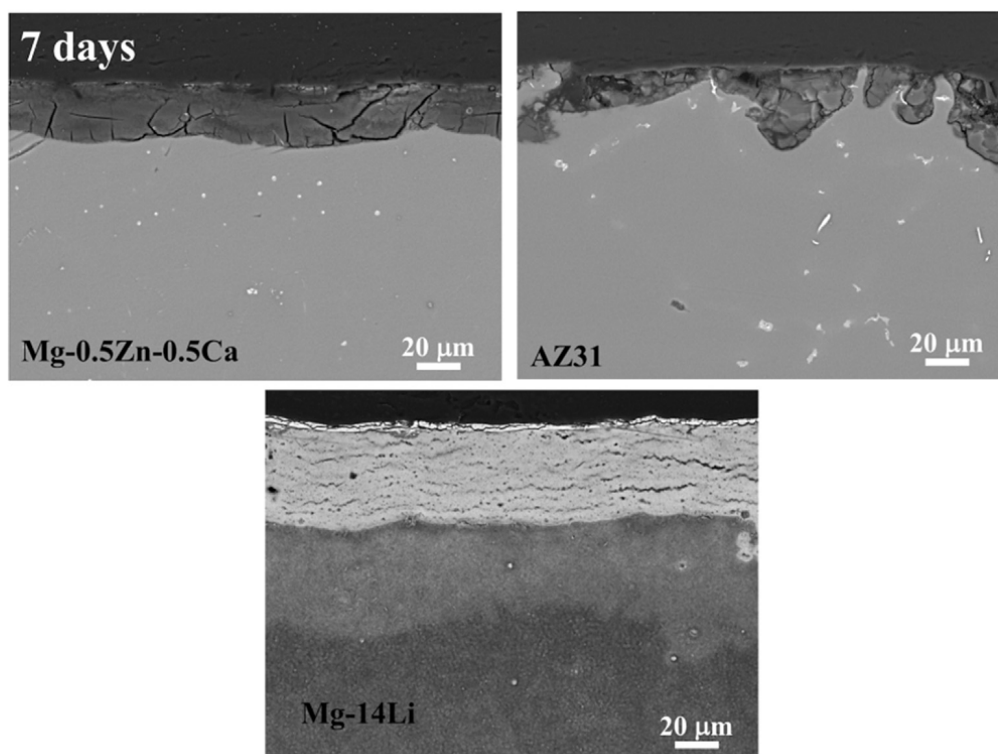


Рис.1.5. СЭМ-микрофотографии поперечного сечения Mg-сплава Mg-0.5Zn-0.5Ca, AZ31 и Mg-14Li после погружения в MEM на 7 дней

### *1.3. Влияние структурного состояния и текстуры на коррозионные характеристики магниевых сплавов*

До настоящего времени коррозионное поведение магниевых сплавов связывали в основном с наличием тех или иных легирующих элементов. Сейчас все большее внимание уделяется влиянию на характеристики коррозии магниевых сплавов структурного состояния и кристаллографической текстуры [41-48]. EBSD исследования на нескольких сплавах Mg [41] показали сильное влияние базисной текстуры на коррозионные характеристики. На рис. 1.6 показаны различные стадии коррозионного процесса для трех зерен с близкой к базису ориентацией (G1), базисной ориентацией (G2) и небазисной ориентацией (G3). Видно, что интенсивность коррозионного процесса минимальна для базисной ориентировки.

В работе [42] исследовали микроструктуру, текстуру, механические свойства и коррозионное поведение экструдированного Mg – 4Zn сплава. На рис. 1.7 приведены (0001) п.ф. для ОН, ПН и  $45^{\circ}$  направлений экструдированного прутка и на рис.1.8 соответствующие этим ориентациям результаты коррозионных испытаний. Образцы ПН и  $45^{\circ}$ , которые имеют близкие к базису ориентации, показали более низкие скорости коррозии по сравнению с ОН. На рис.1.9 приведены EBSD изображения зерен разных ориентаций, на которых четко видна ориентационная зависимость скорости коррозии, которая минимальна для базисных зерен (красно-оранжевые). Исследовали влияние текстуры на коррозионные характеристики сплава AZ31 [43]. На рис.1.10 приведены EBSD изображения для сечения параллельного плоскости прокатки (а) и поперечного сечения (б), которые демонстрируют наличие в плоскости прокатки практически только зерен с базисной текстурой, а в поперечном сечении соответственно призматических плоскостей. В соответствии с этим коррозионные характеристики (рис.1.11) свидетельствуют о более высоком сопротивлении коррозии базисных

плоскостей, сдвиг в положительном направлении потенциала свободной коррозии, меньшей величине тока коррозии и большей площади импедансной петли.

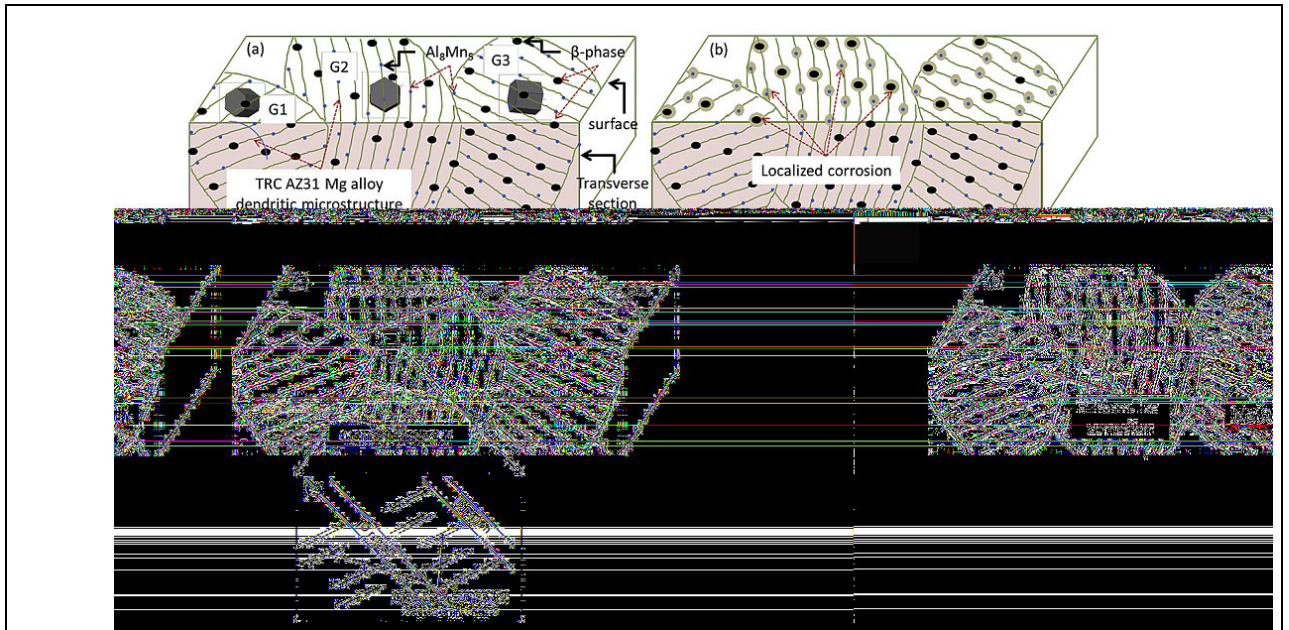


Рис.1.6 Схема трех стадий коррозионного процесса для зерна с близкой к базису ориентацией (G1), базисной ориентацией (G2) и небазисной ориентацией (G3).

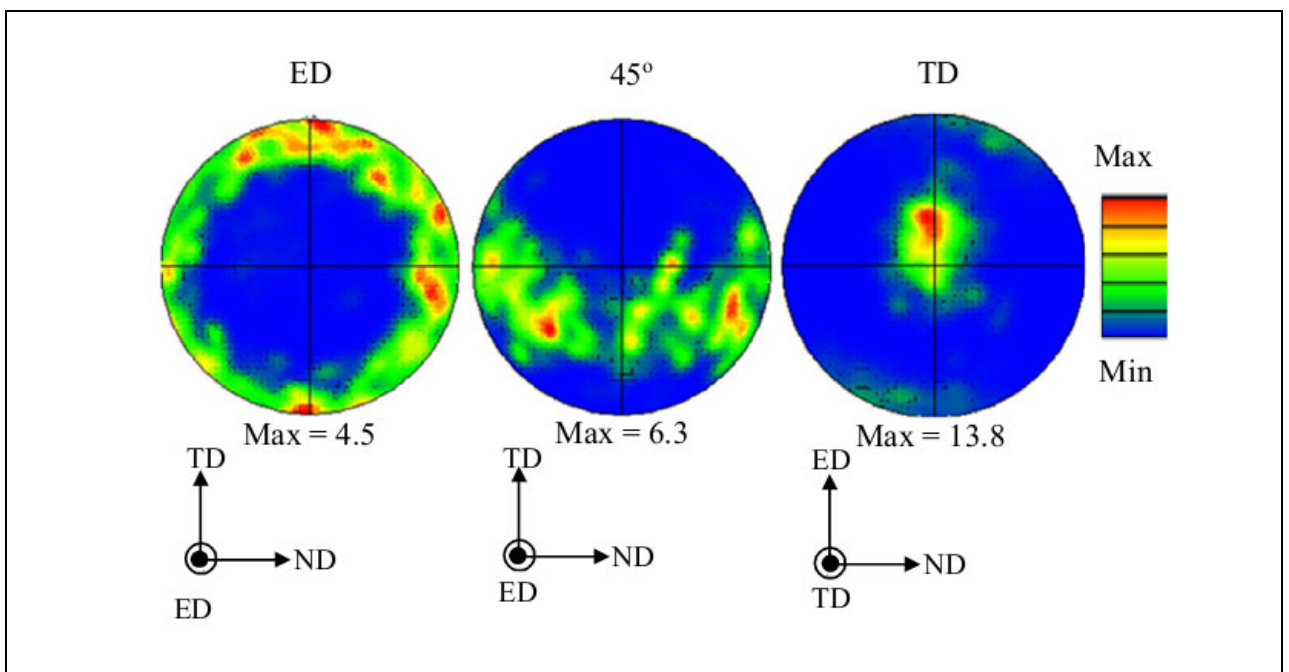


Рис.1.7. П.Ф. (0001) для сечений прутка, нормальных ОН,  $45^{\circ}$  и ПН

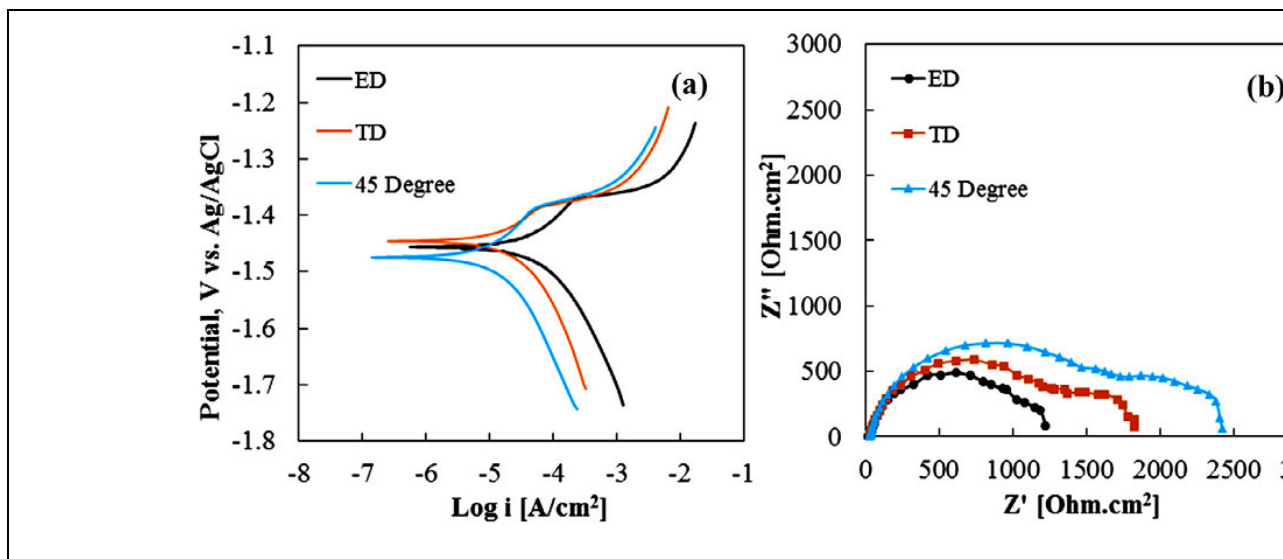


Рис.1.8. Кривые потенциодинамической поляризации (а) и кривые Nyquist (б) для ОН, 45<sup>0</sup> и ПН

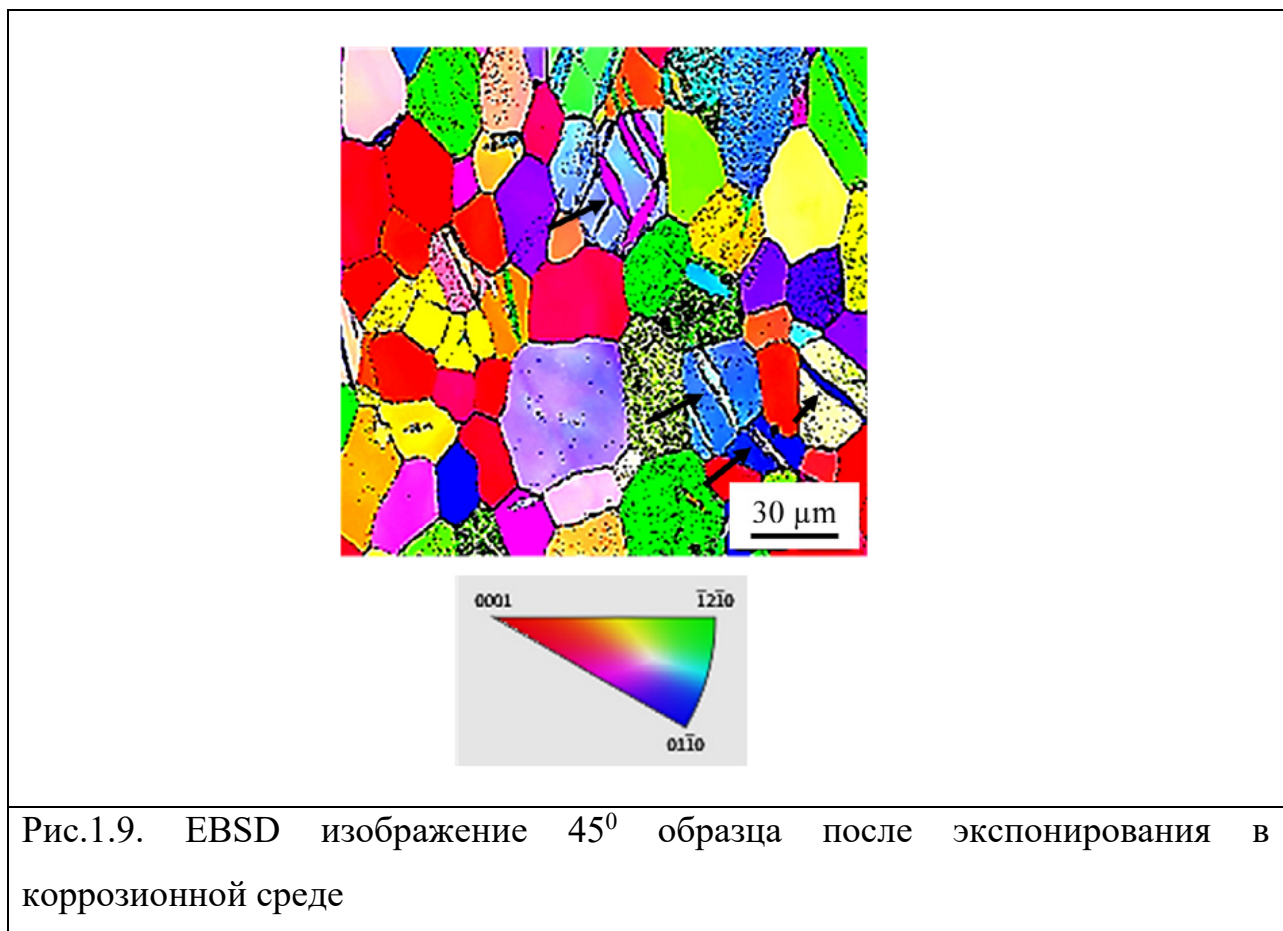


Рис.1.9. EBSD изображение 45<sup>0</sup> образца после экспонирования в коррозионной среде

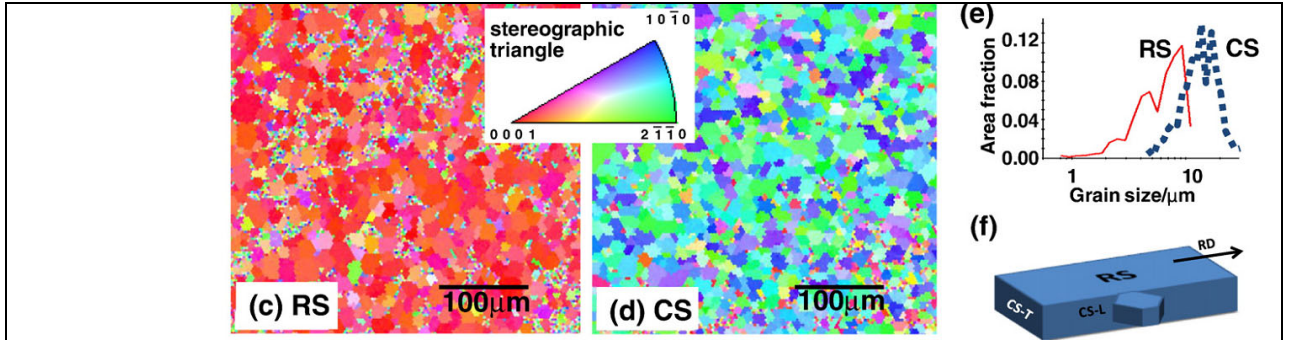


Fig. 1. Optical images of the microstructure of (a) the rolling surface (RS), (b) cross-section (CS) of AZ31 sheet; texture analysis of AZ31 (c) RS and (d) CS surfaces; (e) the distribution of grain size; (f) schematic illustration of the most probable crystallographic orientation of a unit crystallographic cell in a rolled AZ31 sheet.

Рис.1.10. EBSD изображения для сечения в плоскости прокатки (а) и поперечного сечения (б)

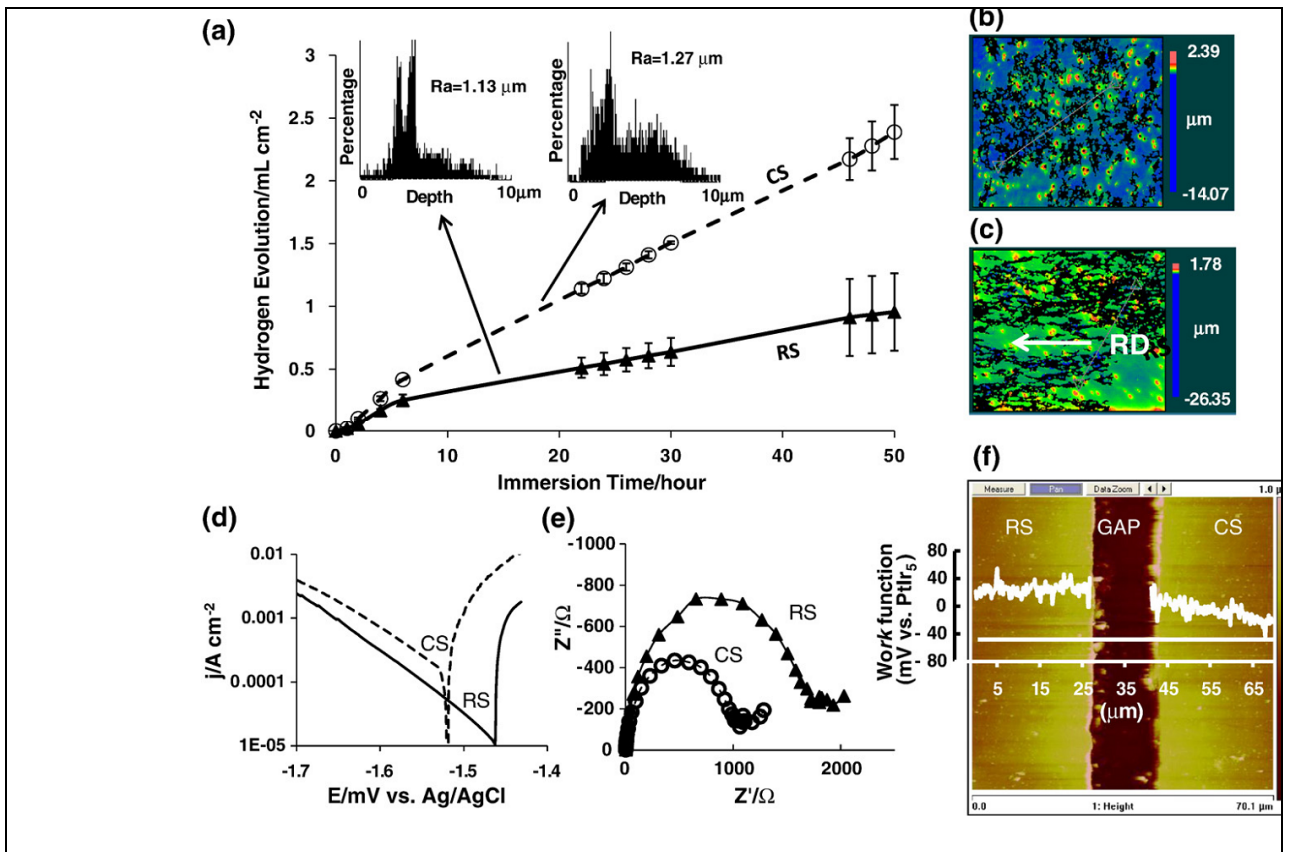


Рис.1.11. Коррозионные характеристики листа AZ31

В работах [44-46] исследовали влияния текстуры на коррозионные характеристики сплава AZ31 показано, что коррозионная стойкость увеличивается с повышением интенсивности базисной текстуры. В работе [47] на сплаве магния с литием получены прямо противоположные результаты. Коррозионными испытаниями методом погружения, выделения водорода и электрохимической коррозии в растворе NaCl с концентрацией 0,1 моль/л были исследованы и сопоставлены характеристики коррозии разноориентированных образцов, вырезанных из листа сплава Mg-8 мас.% Li.

Испытания показали выраженную анизотропию коррозионной стойкости между поверхностями образцов с различной ориентацией. Скорость коррозии образцов «НН» (нормальное направление), поверхность которых перпендикулярна нормальному направлению листа с ориентировкой (0001) была самой высокой. На втором месте по скорости коррозии образцы «ПД» (поперечное направление), поверхность которых перпендикулярна поперечному направлению листа с ориентировкой  $(11\bar{2}0)$ . Образцы «НП» (направление прокатки), поверхность которых перпендикулярна направлению прокатки листа и характеризуются ориентацией  $(10\bar{1}0)$ , показали наименьшую скорость коррозии. Для всех образцов их коррозионные характеристики и чувствительность к точечной коррозии в основном связывали с кристаллографической текстурой матрицы  $\alpha$ -Mg, поскольку  $\beta$ -Li фаза эффективно защищена от коррозионного воздействия поверхностной пленкой оксидов. Для образцов «НН» и «ПН» экспонированные поверхности состояли из плоскостей (0001),  $\{10\bar{1}0\}$  и  $\{10\bar{1}1\}$   $\alpha$ -Mg, что привело к их сильному коррозионному поражению из-за образования гальванических пар между базисной и призматическими плоскостями. Поскольку кристаллографические плоскости экспонированных фаз  $\alpha$ -Mg на поверхности образцов «НП» были в основном плоскостями

призм  $\{10\bar{1}0\}$  и  $\{10\bar{1}1\}$ , степень питтинга была самой слабой. Однако в работе [48] на сплавах Mg-1Li-3Al-1Zn и Mg-5Li-3Al-1Zn получены результаты, аналогичные сплаву AZ31, т.е. коррозионная стойкость выше для базисной ориентации. Возможно, что различия связаны с тем, что в данной работе в сплавах отсутствовала  $\beta$ -Li фаза, поскольку она присутствует в сплавах, содержащих  $>5,5$  мас.% Li, тогда как в работе [45] эта фаза присутствовала (9%Li). В работе [49] удалось с помощью изменения исходной текстуры с расположением кристаллографической оси «с» в поперечном направлении на базисную текстуру (ось «с» // НН) повысить на 80% не только показатель штампуемости листа (проба Эриксона), но и коррозионную стойкость.

Влияние размера зерен и ориентации кристаллов на коррозионное поведение экструдированного сплава Mg-6Gd-2Y-0.2Zr исследовали в [50] с помощью сканирующей электронной микроскопии, дифракции обратного рассеянных электронов (EBSD). Показано, что процесс коррозии экструдированного сплава Mg-6Gd-2Y-0.2Zr, усиливается с увеличением доли призматических ориентировок. Кроме того, соотношение между скоростью коррозии и размером зерна, а также наличия процесса пассивации связано с ориентацией кристалла.

Практически во всех перечисленных работах, кроме одной, в которой объектом был сплав с 8 мас.% Li, в котором помимо  $\alpha$ -твердого раствора Mg присутствовала ОЦК  $\beta$ -фаза на основе Li, скорость коррозии была минимальной для плоскости базиса и максимальна для призматических плоскостей. Следует отметить, что литий является единственным элементом, который не только дает ОЦК фазу, но и существенно меняет анизотропию гексагональной  $\alpha$ -фазы, что проявляется в снижении отношения гексагональных осей  $c/a$ . В работе [51] проведены расчеты поверхностных энергий для плоскостей (0001),  $\{10\bar{1}0\}$  и  $\{11\bar{2}0\}$  Mg, которые составили  $1,54 \cdot 10^4$ ,  $3,04 \cdot 10^4$  и  $2,99 \cdot 10^4$  Дж · моль<sup>-1</sup> соответственно. При этом показано, что анизотропия поверхностной энергии ГПУ-металлов связана с



отношением постоянных решетки (с/а). Поэтому для сплавов с литием, для которых характерно снижение анизотропии пластического течения по сравнению со всеми магниевыми сплавами, следует ожидать близких значений поверхностных энергий для базисных и призматических плоскостей.

В работах [52-56] исследовали закономерности влияния структурного состояния сплавов магния на коррозионные характеристики. В [52] исследовали влияние скорости охлаждения при затвердевании на коррозионную стойкость сплава Mg-2Zn-0.5Ca, разработанного для биомедицинских применений. Для получения различной скорости охлаждения при затвердевании использовали клиновидную медную изложницу, при этом размер зерна снижался от 165 до 15 мкм. Электрохимические и иммерсионные испытания были использованы для измерения коррозионной стойкости сплава. Было обнаружено, что увеличение скорости охлаждения привело к значительному повышению коррозионной стойкости сплава Mg-2Zn-0.5Ca (рис.1.12). Полученные результаты интерпретировали с точки зрения изменением растворимости легирующих элементов, микроструктурной однородностью и измельчением зерна.

Влияние концентрации Cl и pH на коррозионное поведение сплава Mg - 11Li - 3Al - 0.5RE в щелочных растворах NaCl было изучено путем анализа скорости коррозии, потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии [53]. Результаты показали, что снижение концентрации NaCl приводит к ослаблению коррозии, смещению  $E_{\text{corr}}$  в положительном направлении и снижению коррозионного тока (рис.1.13). С увеличением pH от 9 до 12 снижается ток коррозии и явно присутствует пассивирующая стадия в процессе коррозии, что свидетельствует о замедлении скорости коррозии.

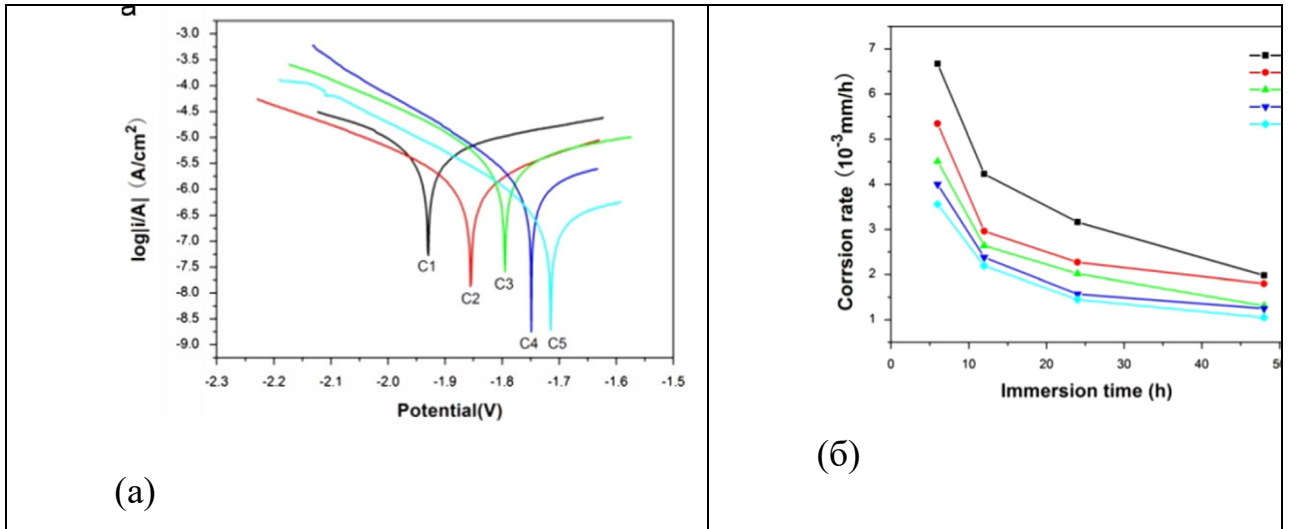


Рис.1.12. Влияние скорости охлаждения на потенциодинамические поляризационные зависимости (а) и скорость коррозии в физиологическом растворе сплава Mg-2Zn-0.5Ca

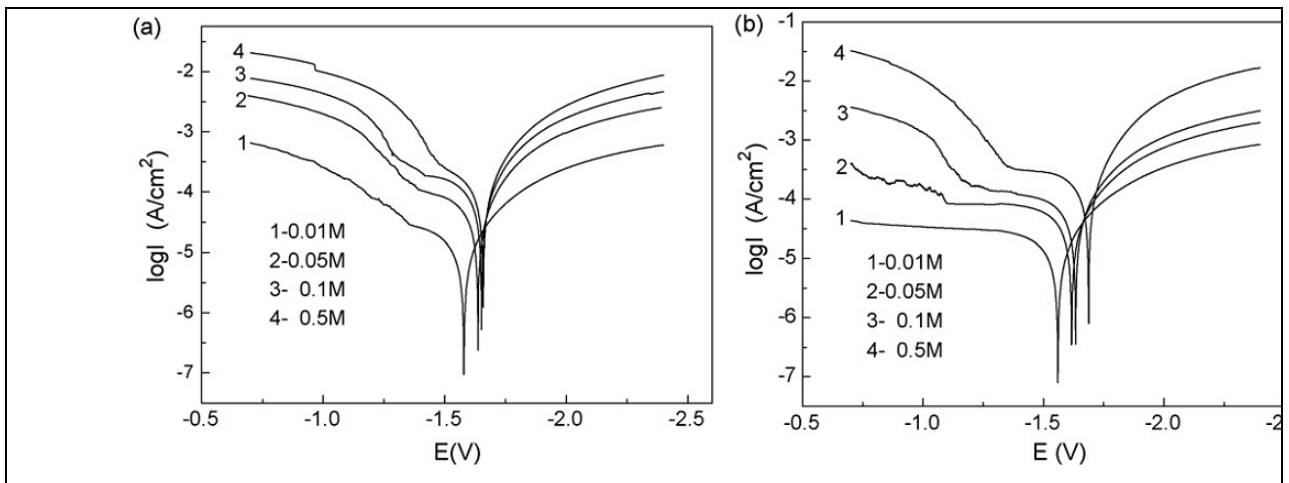


Рис.1.13. Поляризационные кривые для сплава Mg – 11Li – 3Al – 0.5RE в щелочных растворах NaCl: (а) pH=9; (б) pH=12

В работе [54] исследовали влияние термической обработки на общую коррозионную стойкость сплава МА5. Минимальная скорость коррозии (табл.1.1) в 3-% растворе NaCl соответствует литому состоянию. Термическая обработка, как литой заготовки, так и деформированного полуфабриката увеличивает скорость коррозии. Закалка и старение прессованного прутка из сплава МА5 увеличивает в 1,5-2 раза скорость коррозии по сравнению с исходным состоянием. Это объясняется выделением частиц  $\gamma$  – фазы  $Mg_{17}Al_{12}$ . Тем не менее, сплав МА5 превосходит сплав МА14 по общей коррозионной стойкости в 7-10 раз превосходит (табл. 1.1). Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования электрохимических параметров, проведенного на образцах прессованных полуфабрикатов сплавов МА14 и сплава системы Mg-Al- Zn-Mn, табл. 1.2.

Табл. 1.1

Характеристики общей коррозионной стойкости сплавов МА5, МА14

Марка сплава	Скорость коррозии в 3-% растворе NaCl, г/м <sup>2</sup> .сутки					
	Слиток		Прессованный пруток Ø 220 мм			
	Без т/о (литое)	гомогениз.	Горяч. Прессов.	Зак.	Стар.	Зак.+ стар.
МА5	3,3	12,3	3,5	7,1	5,7	5,1
МА14	21,1	44,7	40,7	-	43,5	32,3

Значения электрохимических параметров, таких как ток коррозии ( $I_{кор.}$ ), поляризационное сопротивление ( $R_p$ ), модуль импеданса на частоте  $f = 0.1$  Гц ( $|Z|_{f = 0.1 \text{ Гц}}$ ), потенциал свободной коррозии ( $E_{кор.}$ ) - также свидетельствует о большей коррозионной стойкости сплава МА5, по сравнению со сплавом МА14. В частности, при практически равном потенциале свободной

коррозии обоих сплавов, величина тока коррозии у сплава МА14 в 5,3 раза больше, а поляризационное сопротивление и модуль импеданса – в 5,1 и 5,3 раза меньше, соответственно, чем у сплава типа МА5 (табл. 1.2). Это в значительной степени объясняет более высокий уровень общей коррозионной стойкости сплавов системы Mg-Al-Zn-Mn по сравнению со сплавами системы Mg-Zn-Zr.

Табл. 1.2

#### Электрохимические характеристики сплавов МА5 и МА14

Марка сплава	$E_{\text{корр.}}$ , В	$I_{\text{корр.}}$ , А/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$ Z _{f=0.1 \text{ Гц}}$ , Ом·см <sup>2</sup>
МА14	-1.5	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^2$	$2.5 \cdot 10^2$
МА5	-1.51	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$6.1 \cdot 10^2$	$1.4 \cdot 10^3$

В работе [15] исследовали коррозионную стойкость магниевого сплава МА5 с крупнозернистой (10 мкм) и ультрамелкозернистой (1 мкм) структурой до и после обработки поверхности сплава импульсным лазерным излучением. Показано, что данная обработка значительно повышает устойчивость сплава к его растворению в физиологическом растворе 0,9% NaCl только при условии предварительного формирования в объеме образца однородной ультрамелкозернистой структуры (рис.1.14). В работе [56] показано, что изменение размера зерна технически чистого магния и сплава МА14 не оказывает заметного влияния на их способность поглощать диффузионно-подвижный водород в процессе испытаний на коррозионное растрескивание под напряжением (КРН). Уменьшение размера зерна литого магния с 3 мм до 30 мкм приводит к снижению чувствительности данного материала к коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН), при этом увеличение размера зерна сплава МА14 с 3 мкм до 28 мкм не оказывает существенного влияния на стойкость данного материала к КРН.

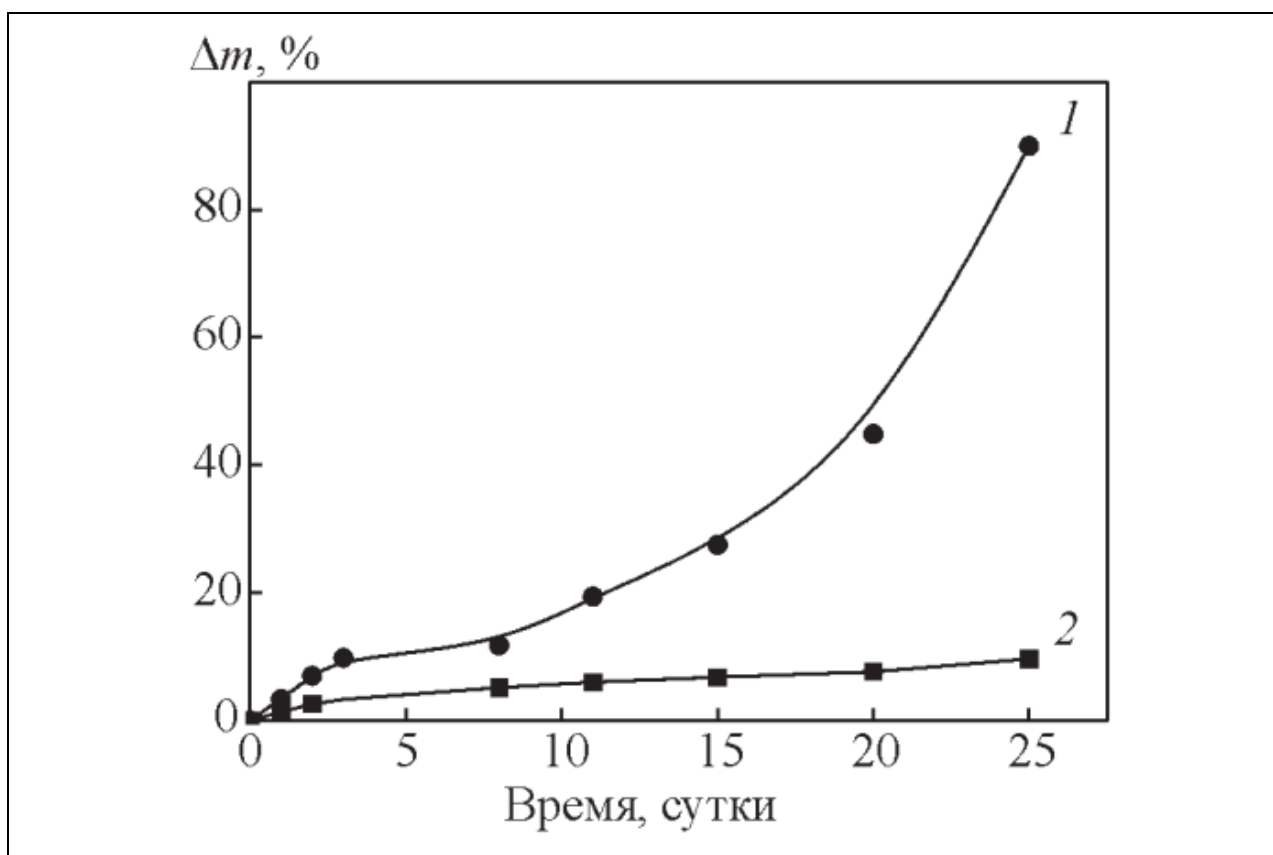


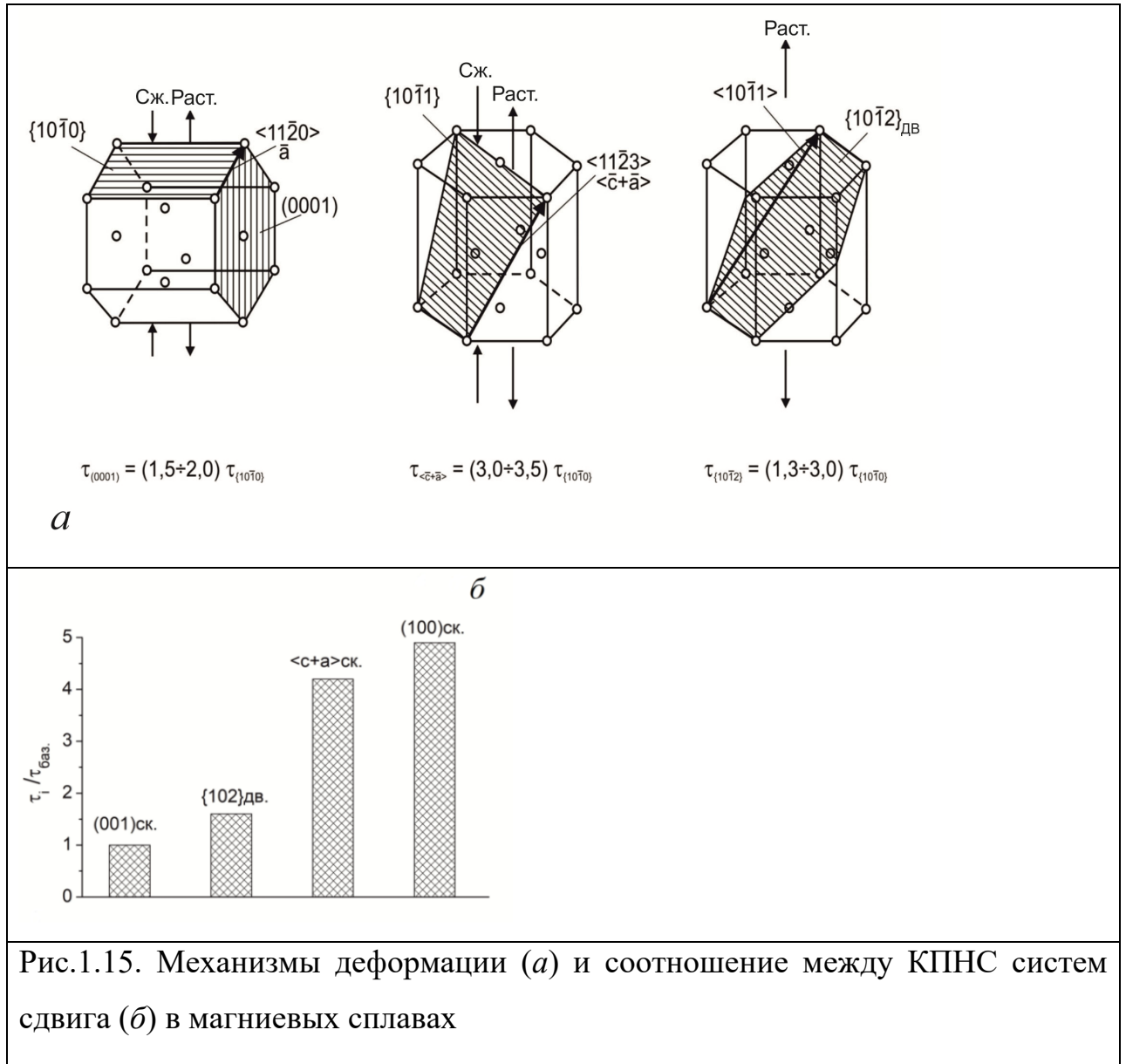
Рис.1.14. Зависимость относительного изменения массы образцов сплава МА5 в КЗ (1) и УМЗ (2) состояниях после лазерной обработки от времени выдержки в 0,9% растворе NaCl

#### 1.4. Механизм деформации и анизотропия механических свойств магниевых сплавов

Ограниченная пластичность магниевых сплавов представляет собой серьезную проблему, которая препятствует более широкому использованию этих материалов. Это ограничение напрямую ведет к высоким производственным затратам и низкой производительности. Например, обычные магниевые сплавы, как правило, экструдироваться медленнее, чем алюминиевые сплавы, потому что температурный интервал, в котором материал пригоден для обработки, но еще не плавится, довольно узкий. По

той же причине производство листов из магниевого сплава до сих пор ограничивалось прокаткой при повышенных температурах. В отличие от алюминия и стали, которые могут быть обработаны в холодном состоянии, большая часть деформации магния до конечных размеров должна выполняться при повышенных температурах от 300 до 450°C. Что касается кристаллической структуры, магний значительно отличается от своего легкого металлического конкурента, алюминия, наличием гексагональной кристаллической структуры. При комнатной температуре пластическая деформация магния ограничивается двумя основными механизмами деформации: базисное скольжение  $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$  и двойникование  $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}1 \rangle$  [57. 58], рис.1.15

В плоскости  $(0001)$  имеется три различных направления  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , поэтому кристалл магния имеет только три геометрические и две независимые системы скольжения. Другие системы скольжения, такие как призматическое скольжение  $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$  и пирамидальное скольжение  $\{10\bar{1}1\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ , имеют такое же скольжение  $\langle a \rangle$ , но для активации им требуется большее критическое приведенное напряжение сдвига (КПНС). Следовательно, с ними обычно труднее работать при комнатной температуре, и в то же время они не дают деформации вне базисной плоскости.



Типичный лист из магниевых сплава демонстрирует сильную текстуру базисного типа с ориентацией зерен, имеющей базисные плоскости, параллельные плоскости листа. При нагружении в направлениях, параллельных или перпендикулярных плоскости листа, базисная, призматическая и пирамидальная  $\langle a \rangle$ -системы скольжения неспособны приспособиться к какой-либо деформации, поскольку все они имеют направление скольжения, параллельное базисной плоскости, и результирующая деформация сдвига во всех системах скольжения равно нулю. Для таких случаев требуются векторы скольжения с компонентом вне

базисной плоскости. Это может быть компенсировано скольжением по пирамидальной плоскости  $\{11\bar{2}2\}$  в направлении  $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ , которое называется пирамидальным  $\langle c + a \rangle$  скольжением. Эта система скольжения предлагает пять независимых систем скольжения, таким образом удовлетворяя критерию фон Мизеса для произвольного изменения формы.

С другой стороны, эта система имеет существенно больший вектор скольжения по сравнению со скольжением в плотноупакованном направлении, следовательно, заметно более высокую КПНС. Следовательно, пирамидальное скольжение  $\langle c+a \rangle$  в магнии обычно требует значительной термической активации, то есть высоких температур.

Помимо  $\langle c+a \rangle$  скольжения, компонент сдвига, параллельный оси «с» может обеспечить механическое двойникование на пирамидальных плоскостях  $\{10\bar{1}2\}$  и  $\{10\bar{1}1\}$ . Наиболее распространенной системой двойникования в магнии является  $\{10\bar{1}2\}$ . Эта система двойникования действует при растяжении вдоль оси «с», и, следовательно, для случая прокатки листов с текстурой этот тип двойникования, очевидно, не может быть использован. Напротив, двойникование при сжатии  $\{10\bar{1}1\}$  создает благоприятную деформацию сжатия вдоль оси «с», однако для этой системы значения КПНС велики и с ней может конкурировать призматическое и  $\langle c+a \rangle$  скольжение.

Kelley и Hosford [59] исследовали ориентационную зависимость напряжений течения и кристаллографические механизмы деформации сжатием Mg и сплавов Mg–0,5Th и Mg–4Li. Исследование анизотропии текучести осуществлялось с помощью испытаний на монокристаллах и текстурированных поликристаллов различных ориентаций на одноосное растяжение и сжатие, а также сжатие в условиях плоской деформации, когда растяжение в плоскости сжатия осуществлялось в одном направлении за счет стеснения деформации в  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  остальных направлениях. Показано, что



сжатие вдоль  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  и  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  с растяжением вдоль оси  $[0001]$  осуществлялось  $\{10\bar{1}2\}$ -двойникованием, которое исчерпывалось при деформации порядка 6%. При этом кристалл с ориентировкой  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , переориентированный двойникованием  $\{10\bar{1}2\}$  благоприятно для базисного скольжения, деформировался базисным скольжением при более низких напряжениях течения по сравнению с кристаллом с ориентировкой  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , переориентированным тем же двойникованием не благоприятно для базисного скольжения и который был вынужден деформироваться  $\{10\bar{1}1\}$  двойникованием. Интересно отметить, что для монокристаллов сжатие в направлении  $[0001]$  осуществляется базисным скольжением, поскольку КПНС для него настолько малы, что отклонение от идеальной ориентировки в пределах  $0,5^\circ$  делает его предпочтительным по отношению к  $\{10\bar{1}1\}$  двойникованию. При этом в силу малой величины фактора Шмида напряжения течения для этой ориентировки максимальны.

Двойникование играет важную роль в деформации магниевых сплавов помогая выполнению условия Мизеса, которое требует наличия пяти независимых систем сдвига для обеспечения однородной деформации. По этой причине существует множество работ, посвященных особенностям двойникования в сплавах магния [60–67]. В работе [62] исследовали методом EBSD особенности двойникования  $\{10\bar{1}2\}$  при испытании листа толщиной 50 мм из сплава AZ31 на растяжение и сжатие вдоль НН и НП (табл. 1.3).

Табл.1.3

Влияние направления испытания на свойства при растяжении и сжатии листов сплава AZ31 [62]

Направл.испыт.	Растяжение			Сжатие	
	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа
НП	147	250	13	66	345
НН	58	283	17	135	300

Эволюция морфологии двойников показана на рис.1.16. При сжатии в НП большая часть двойников образуется на ранней стадии деформации (<2%), причем они ориентированы почти параллельно друг другу (рис.1.16а). Далее доминирует их рост до 6% (рис.1.16б), а затем коалесценция растущих двойников в результате чего микроструктура уже при 8% деформации не содержит характерных следов двойникования (рис.1.16в). При растяжении в НН (Рис.1.16 г - е) морфология двойников более сложная – они имеют разные ориентации и пересечения. Кроме того, процесс зарождения двойников продолжался до более поздних стадий деформации (рис.1.16 г, д).существенные изменения текстуры при растяжении в НН начинались при больших деформациях по сравнению со сжатием в НП (рис1.16 д).

В работе [67] для идентификации действующих в сплаве механизмов деформации исследовали переориентацию зерен образцов при деформации сжатием в осевом направлении прутков на 2-8% (рис. 1.17).

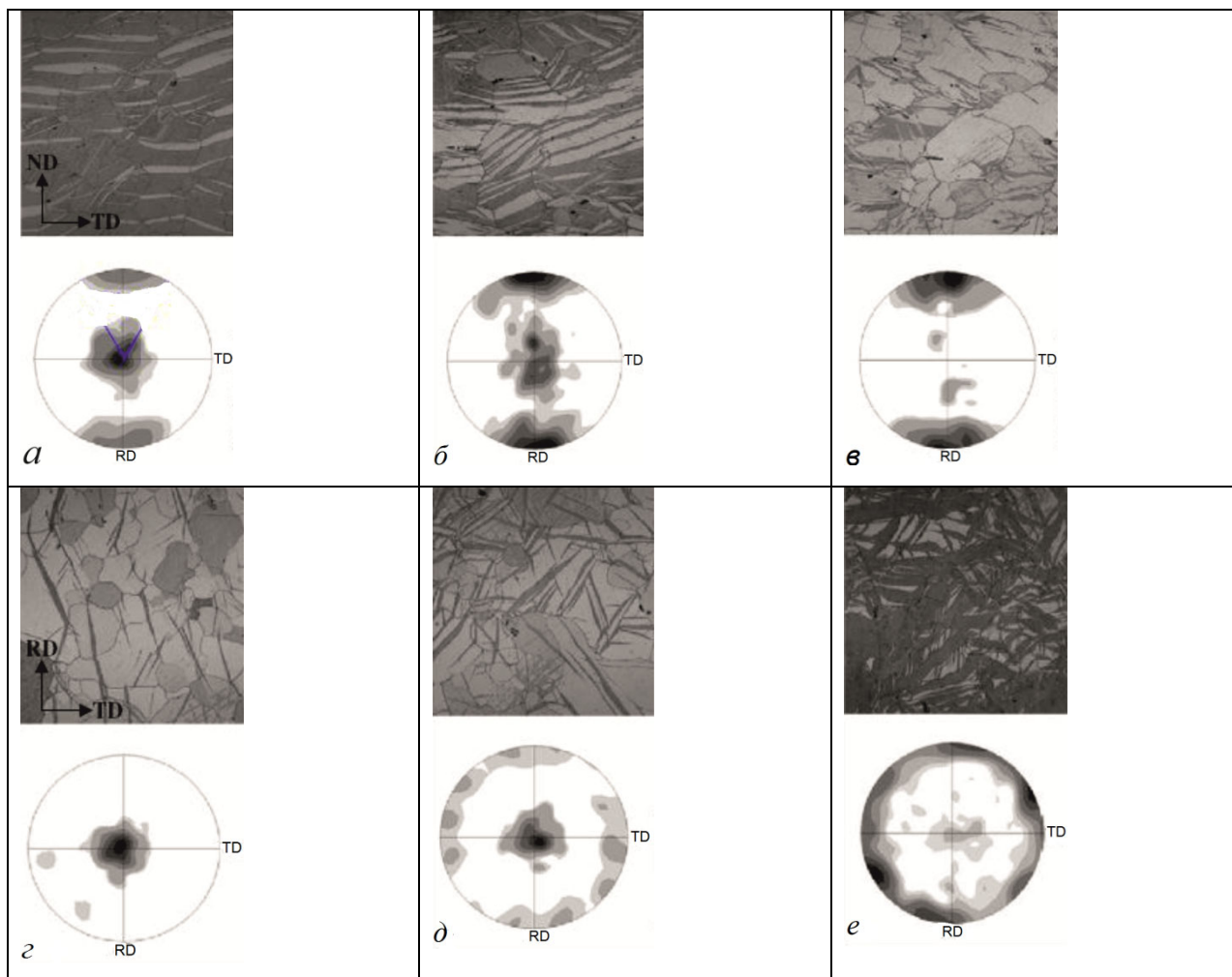


Рис.1.16. Микрофотографии и п.ф. (0002) образцов, вырезанных из листа с базисной текстурой, испытанных на сжатие в НП на 2% (а) 4% (б) и на 8% (в), а также на растяжение в НН на 2% (з), 4% (д) и на 8% (е): RD=НП – направление прокатки; TD=ПН – поперечное направление; ND=НН – направление нормали к листу; сдвойникованные области показаны белыми на (а - в) и черным на (з - е) [62]

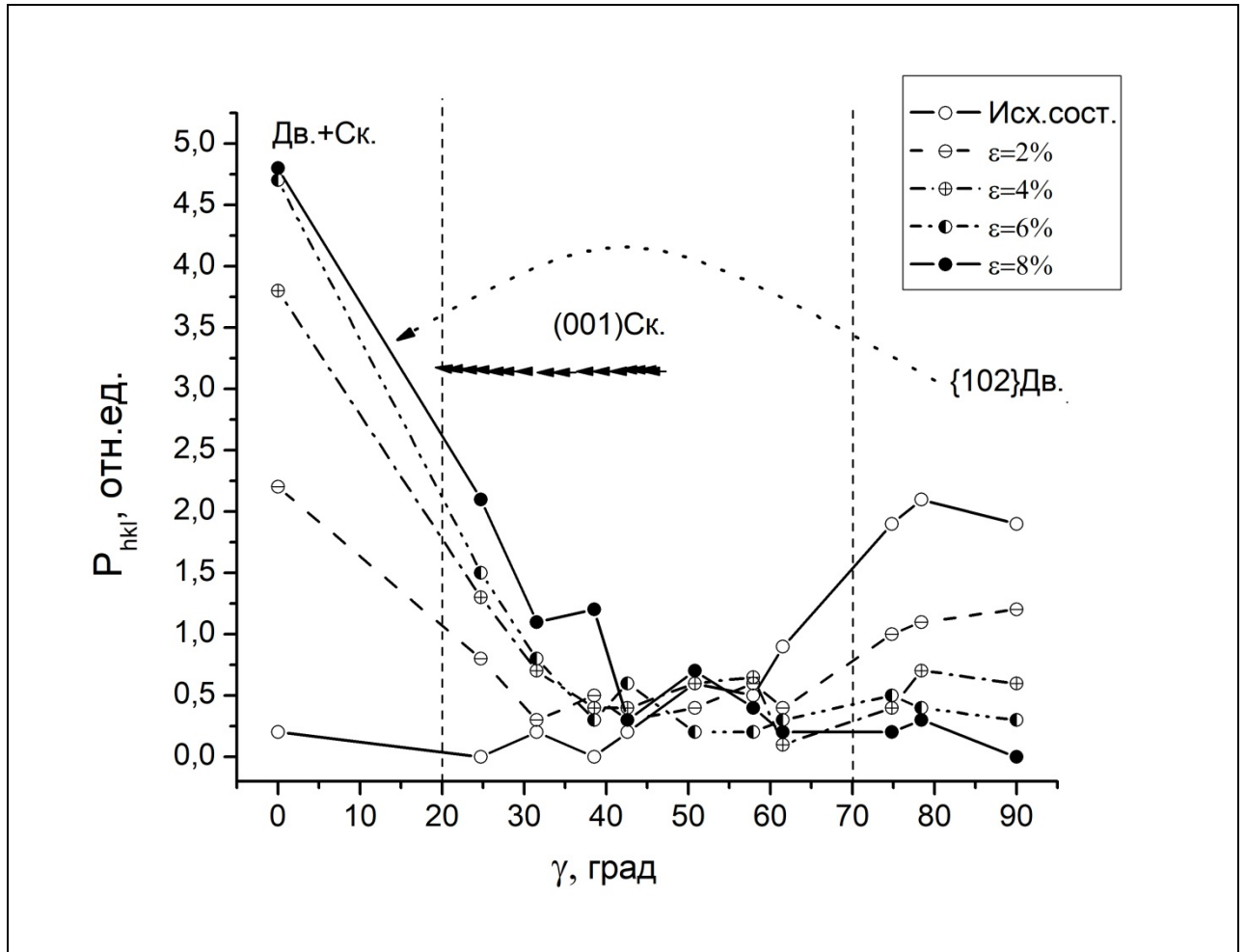


Рис.1.17. Изменение полюсной плотности рефлексов при испытании на сжатие СМК образцов сплава МА5:  $\gamma$  – угол между осью «с» и нормалью к рефлексу (hkl); Дв.+Ск. – «новые» зерна, образованные в результате двойникования и скольжения [67]

Как и холодная обработка листового проката, холодная экструзия магниевых сплавов сталкивается с аналогичными трудностями. Во время обработки экструзией базисные плоскости деформируемого материала обычно выстраиваются параллельно осевому направлению (ОН), образуя прочную аксиальную текстуру  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ОН. Последующее нагружение при сжатии вдоль ОН эквивалентен деформации растяжения, параллельный оси «с» кристаллов, и, таким образом, активировать растягивающее двойникование  $\{10\bar{1}2\}$ . Это двойникование при растяжении вызывает изменение ориентации на  $86,3^\circ$  поворотом относительно оси  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  в результате чего базисные плоскости сдвойникованных зерен поворачиваются на  $86,3^\circ$  от их исходной ориентации, так что их оси «с» точно совпадают с направлением сжатия. Эта микроструктурная эволюция обычно происходит в течение первых 6% пластической деформации и вызывает огромное и неблагоприятное изменение текстуры.

Последующая деформация должна компенсироваться недоступными механизмами деформации по оси «с», что сильно ограничивает пластичность при экструзии магния при сжатии в ОН. Для обратного случая растягивающего нагружения в ОН ось «с» кристаллов будет испытывать сжатие, которое, однако, вызывает лишь незначительное участие сжимающего  $\{10\bar{1}1\}$  двойникования и, таким образом, не меняет общую исходную текстуру, где подавляющее большинство зерен ориентированы для призматического скольжения. Однако КПНС для призматического скольжения относительно высокое по сравнению с базисным скольжением, что затрудняет его активацию. Это опять же способствует серьезному ограничению пластичности.

Влияние РЗМ на структуру и свойства магниевых сплавов исследовали в работах [68-75]. РЗМ подразделяют на легкие (лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, скандий) и тяжелые (иттрий, гадолиний, тербий,

диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций. Эффективность использования РЗМ в качестве легирующих элементов в магниевых сплавах определяется тем, что все РЗМ обладают также как и магний ГП решеткой, при этом радиус атомов «легких» РЗМ (кроме Sc и Eu) превышают радиус атома магния на 13–18% (рис. 1.18, *a*), поэтому их растворимость в магнии минимальна (рис. 1.18, *б*).

Радиусы атомов тяжелых РЗМ (кроме Yb) в силу лантаноидного сжатия превышают радиус атомов магния всего на 9-12% (см. рис. 1.18, *a*), поэтому их растворимость в магнии существенна. На рис. 1.18, *б* приведены участки диаграмм состояния Mg–РЗМ [68], показывающие величину растворимости РЗМ в магнии при различных температурах. Видно, что для таких РЗМ, как лантан, церий, празеодим, неодим, иттербий и самарий (легкие РЗМ) растворимость при комнатной температуре близка к нулю, в то время как при повышенных температурах она достигает нескольких десятых атомного процента. РЗМ могут создавать большое количество интерметаллидных соединений с магнием, характеризующихся разнообразием стехиометрии и кристаллических структур (рис. 1.19).

Поэтому легирование легкими РЗМ позволяет реализовывать упрочняющую термообработку за счет выделения дисперсных частиц из пересыщенного твердого раствора этих элементов в магнии. При этом легирование тяжелыми РЗМ, которые имеют значительную растворимость в магнии дает комбинированный эффект за счет упрочнения твердого раствора и дисперсионного упрочнения интерметаллидными частицами, которые они могут образовывать с магнием в соответствии с данными на рис. 1.19.

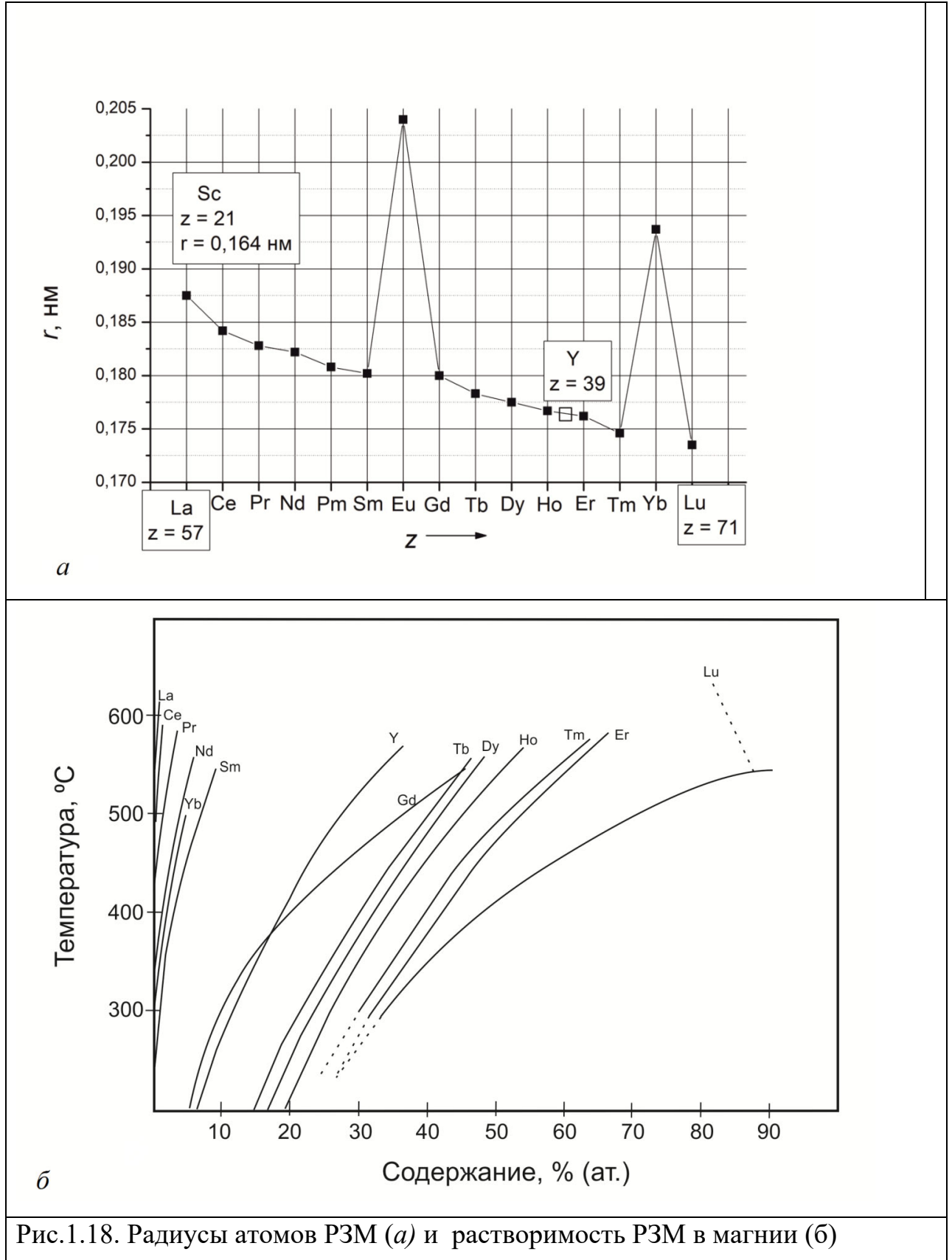
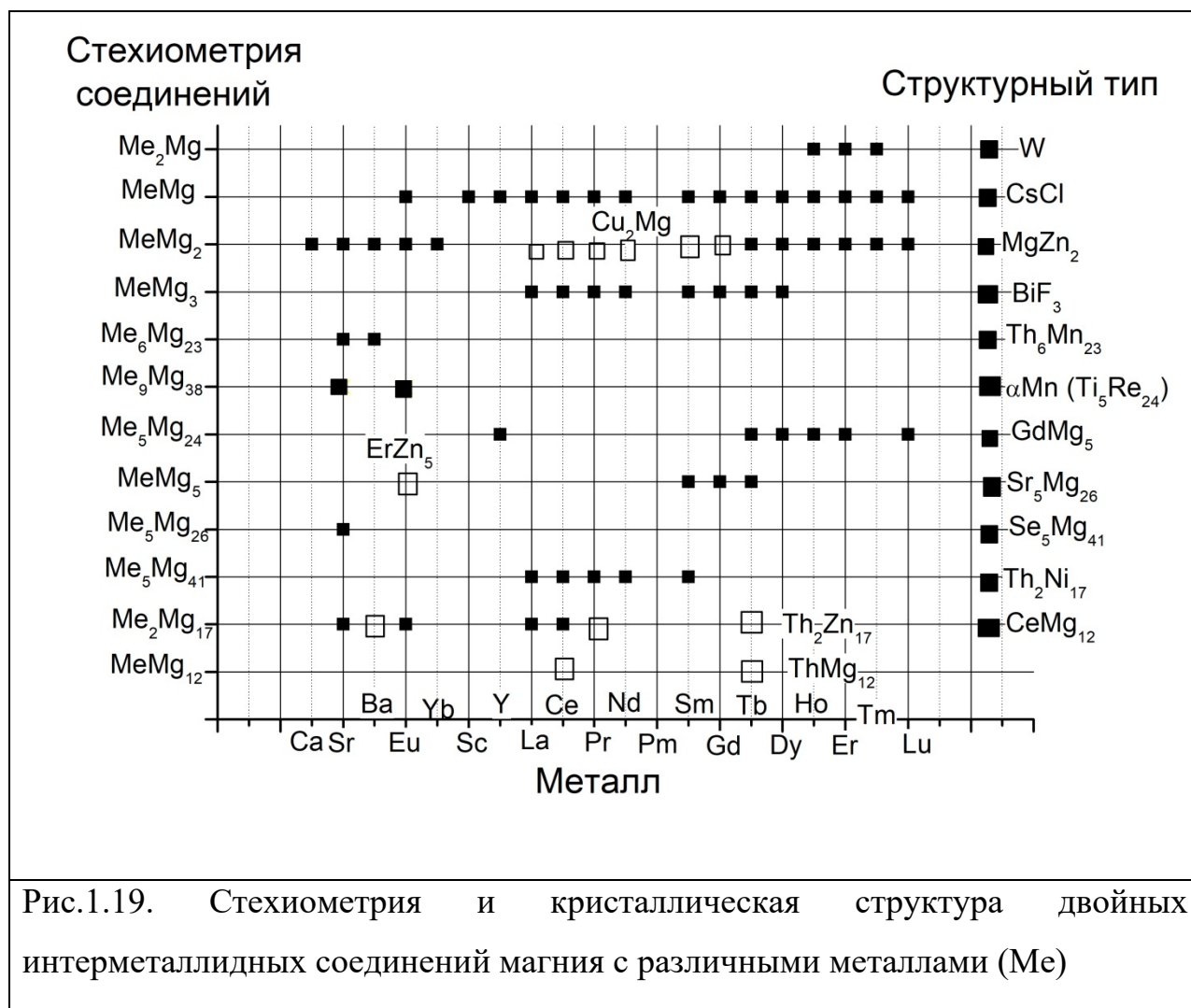


Рис.1.18. Радиусы атомов РЗМ (а) и растворимость РЗМ в магнии (б)



В работах российских ученых [75–84] изучены различные варианты упрочнения высокопрочного сплава ИМВ7-1 (Mg – основа; 5,0-6,5% Y; 3,5–5,5%Gd; 0,15-0,7%Zr) с помощью дополнительного легирования, а также путем холодной прокатки и интенсивной пластической деформации. Показано, что холодная прокатка с обжатием 9% перед старением повышает величину предела текучести от 340 МПа до 380 МПа [75]. Интенсивная пластическая деформация кручением под гидростатическим давлением приводит к еще большему увеличению предела текучести до 450 МПа. Исследовали влияние дополнительного легирования Sm на прочностные характеристики сплавов системы Mg–Y–Gd–Zr показало [76, 77] заметный упрочняющий эффект Sm, а также возможность частичной им замены более



дорогостоящих Y и Gd, поскольку пределы текучести сплавов Mg-3,19Y-5,25Gd-0,4Zr и Mg-1,9Y-3,68Gd-2,51Sm-0,37Zr примерно одинаковы, при том что в последний сплав добавлено 2,5% Sm вместо  $\approx 1,3\%$  Y и  $\approx 1,6\%$  Gd.

Помимо дисперсионного упрочнения, наличие интерметаллидных частиц эффективно препятствует формированию в магниевых полуфабрикатов сильной текстуры, которая снижает технологичность и создает проблемы при прогнозировании свойств в обусловленных текстурой анизотропии свойств в изделиях из этих полуфабрикатов. В работе [85] исследовали особенности формирования текстуры в промышленных сплавах с РЗМ (МА8, МА12 и МА20), а также сплава системы Mg-Al-Zn при прокатке и последующем отжиге. Результаты исследования текстуры листов сплавов в виде зависимостей фракции базисной текстуры от толщины листов (рис. 1.20) показывают, что фракция и полюсная плотность базиса снижаются с увеличением толщины листа, поскольку при этом снижается суммарная степень деформации. Однако фракция базиса для сплава МА2-1, не содержащего РЗМ значительно выше, чем сплавов, легированных церием и неодимом. Так полюсная плотность базиса для листов толщиной 2 мм из сплава МА2-1 почти на порядок выше, чем для более тонких (1,5 мм) листов сплава МА20. Даже листы толщиной 6 мм из сплава МА2-1 имеют полюсную плотность базиса на уровне листов толщиной 0,5–1 мм из сплавов с РЗМ (МА8 и МА12).

Для подтверждения особой роли дисперсных интерметаллидных частиц на основе РЗМ при растекстурировании холоднокатаных листов магниевых сплавов проведены сравнительные исследования текстуры в листах толщиной 1 мм сплавов систем Mg-Al-Zn-Mn и Mg-Nd-Zr при прокатке и отжиге. На рис. 1.21 приведены значения полюсной плотности базиса для сплавов систем Mg-Al-Zn-Mn и Mg-Nd-Zr в состоянии после прокатки, а также после прокатки и отжига при 500 °C, 1 ч.

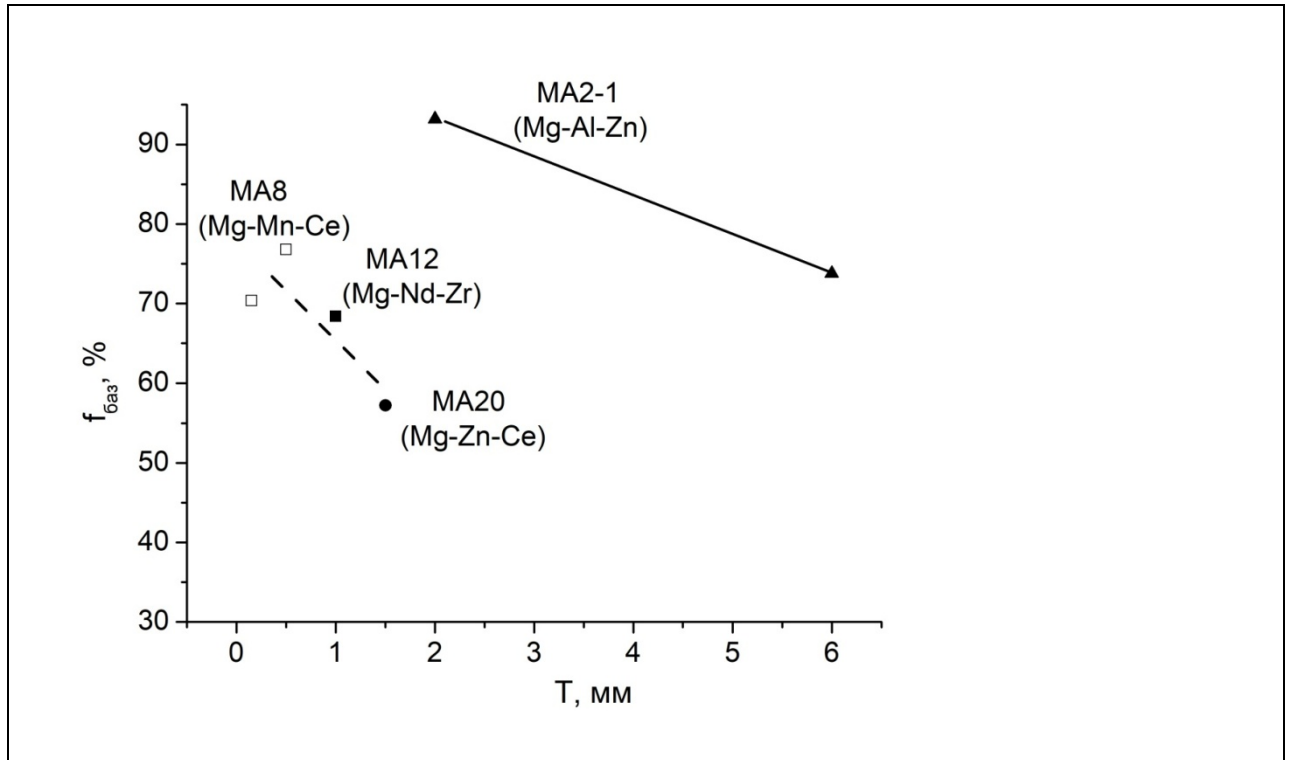


Рис.1.20. Влияние РЗМ на текстуру листов сплавов магния [85]

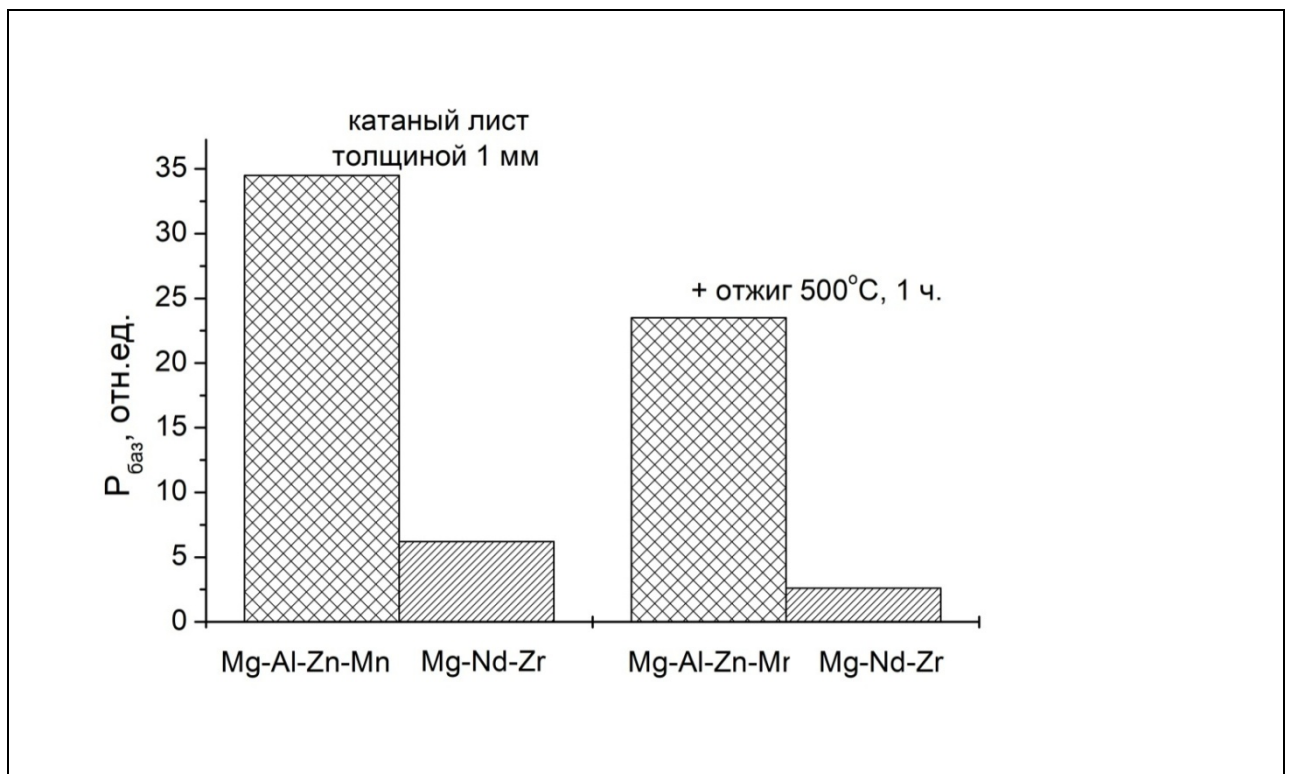
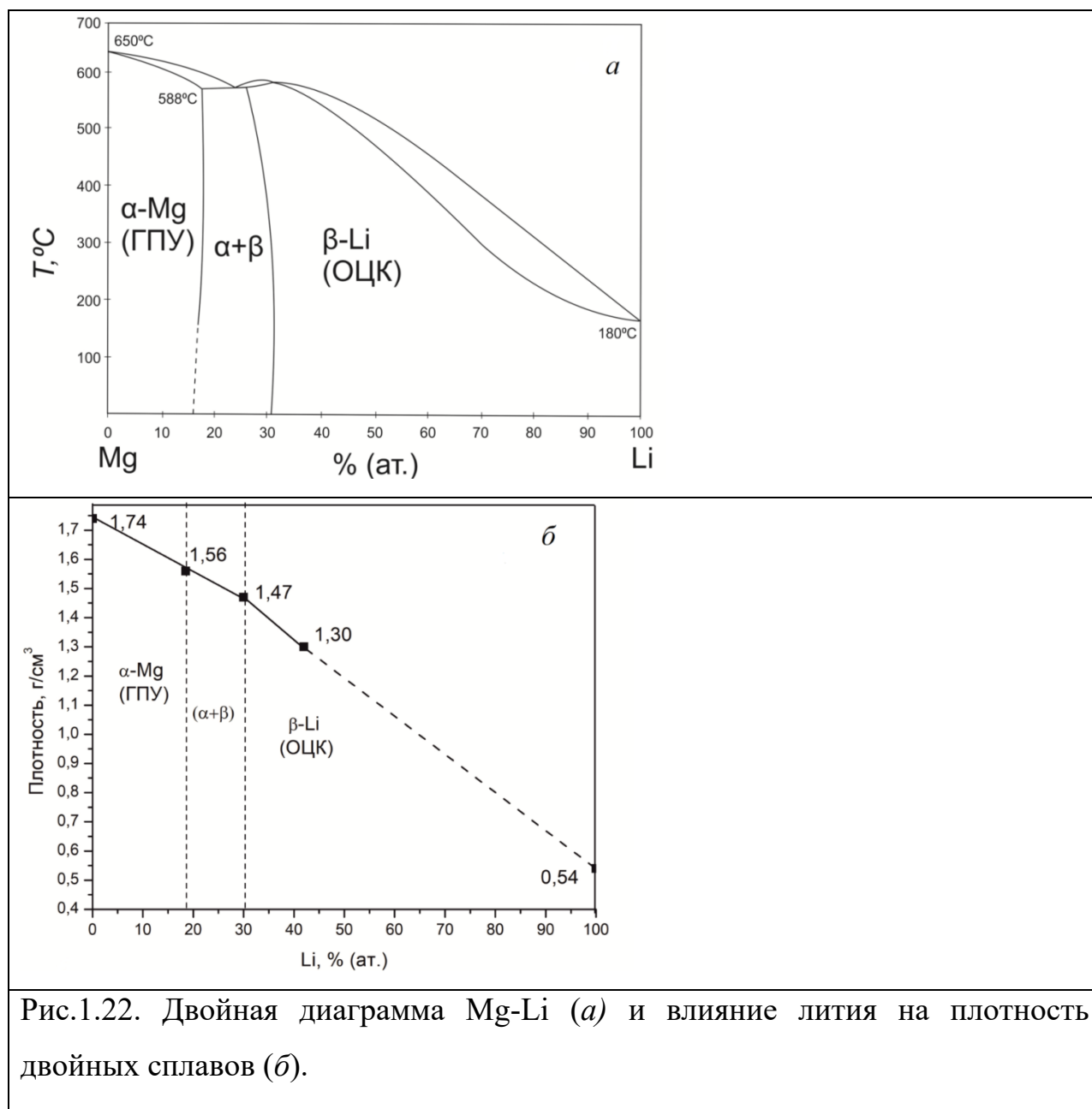


Рис.1.21. Полюсная плотность базиса для листовых полуфабрикатов сплавов с РЗМ (Mg-Nd-Zr) и без РЗМ (Mg-Al-Zn-Mn). [85]

Существует способ улучшить пластичность магния в холодном состоянии - модифицировать его гексагональный кристалл, либо уменьшив его осевое отношение  $c/a$ , либо полностью превращая его в кубическую структуру (например, в объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку). Это можно достичь путем легирования литием, что также снижает плотность и без того легкого магния ( $\rho_{Li} = 0,58 \text{ г/см}^3$ ). С увеличением содержания лития соотношение  $c/a$  уменьшается от 1,624 (для чистого Mg) до 1,607 (для Mg – 17 ат.% Li, близко к пределу растворимости в твердом теле), рис. 1.22. Между 17 и 30 ат.% Li сплавы Mg – Li представляют собой двухфазную структуру состоящую из  $\alpha$ -Mg (НСР) и  $\beta$ -Li (ОЦК) фаз. Однофазная структура с высокой пластичностью существует при содержании Li более 30 ат.%. Хотя кубические сплавы Mg – Li не имеют проблем с пластичностью, эти сплавы имеют высокие производственные затраты, демонстрируют низкую коррозионную стойкость, а иногда и низкотемпературную нестабильность.

В [86] показано, что для сплавов системы Mg-Li-Zn получить высокую штампуемость можно только при содержании лития не менее 9%. Объяснить особенности механических свойств магниевых сплавов без знания о текстуре и механизме деформации практически невозможно [87]. Хороший пример этого дает анализ абсолютных значений и анизотропии прочностных свойств сплава AZ31, легированного 1-5% лития [88, 89]. Предел прочности (табл.1.4, 1.5) в НП выше, чем в ПН в 1,1, а предел текучести в 2,5 раза, при легировании 3% лития разница в пределах прочности снижается до нуля, а при 5% становится даже меньше единицы (0,95), а для предела текучести сжижается до 1,4 раза.



При этом абсолютная величина предела прочности в НП снижается с увеличением лития, а в ПН увеличивается, а предел текучести в ПН и 45<sup>0</sup> с увеличением лития увеличивается. Если бы к испытаниям на растяжение добавились испытания на сжатие, результаты стали бы еще интереснее. Объясняется это довольно просто тем, что в листах сплава призматическая текстура, которая дает максимальную прочность для магния с легким базисным скольжением более выражена в НП по сравнению с ПН, поэтому для последнего достаточно много ориентировок с высоким фактором Шмида

для базисного скольжения, что обуславливает высокий предел текучести, при этом истощение зерен с такими ориентировками приводит к повышению предела прочности в этом направлении. При растяжении в НП, напротив по мере увеличения степени деформации призматические зерна в результате двойникования переориентируются благоприятно для базисного скольжения и в результате пределы прочности выравниваются. При легировании магнием меняется соотношение между напряжениями сдвига для базисного и призматического скольжения, о чем косвенно свидетельствует снижение осевого отношения (табл.1.5) от 1,624 для AZ31 до 1,608 для сплава с 5%Li, что приближает это отношение к титану (1,594) и является следствием увеличения сил связи в направлении оси «с» по отношению к направлениям в плоскости базиса и должно сопровождаться повышением напряжений сдвига для базисного скольжения по отношению к призматическому. Это проявилось в заметном увеличении предела текучести, и в меньшей степени для предела прочности в ПН для сплавов с литием, при этом в НП прочностные свойства слегка снижаются, поскольку текстура в этом направлении, благоприятна для призматического скольжения, напряжения сдвига для которого снижаются с добавлением лития.

При испытании на сжатие проявляется важная особенность магния, заключающаяся в том, что «легкое» так называемое «растягивающее»  $\{10\bar{1}2\}$  двойникование действует только при растяжении в направлении «с» и сжатию в любом направлении в плоскости базиса. При противоположных направлениях испытания действует «сжимающее»  $\{10\bar{1}1\}$  двойникование или  $\langle c+a \rangle$  скольжение со значительно более высокими КПНС. Эта особенность присуща практически всем ГПУ сплавам, однако она особенно существенна именно для магния, поскольку для призматической текстуры  $\phi$  направлении оси прутка и НП листа факторы Шмида для базисного скольжения нулевые, в то время как для призматического скольжения (титан, цирконий) они максимальны и для них это мало существенно, поскольку легкое

призматическое скольжение может действовать как при растяжении, так и присжатии вдоль оси прутка или в НП листа. Отметим, что текстуры листов и прутков всех ГПУ металлов отличаются мало, т.к. в направлении растяжения выстраиваются направления сдвига, которые одинаковы для всех плотноупакованных систем скольжения базисного, призматического и пирамидального.

Табл.1.4.

Свойства на растяжение экструдированных сплавов в различных направлениях по отношению оси растяжения

Сплав	$\sigma_B$ (МПа)			$\sigma_{0,2}$ (МПа)			E (%)		
	ОН	45°	ПН	ОН	45°	ПН	ОН	45°	ПН
AZ31	250	228	227	177	91	70	15	23	16
AZ31-1Li	246	227	243	168	116	109	14	26	21
AZ31-3Li	232	213	233	157	101	91	18	30	30
AZ31-5Li	229	210	242	161	112	113	18	31	31

Табл. 1.5

Периоды решетки Mg твердого раствора.

Сплав	a (Å)	c (Å)	c/a	Объем эл.яч. (Å <sup>3</sup> )
AZ31	3,2044 ±0,002	5,2055±0,004	1,6245±0,001	46,29
AZ31-1Li	3,1990±0,004	5,1876±0,006	1,6216±0,002	45,97
AZ31-3Li	3,1934±0,004	5,1487±0,002	1,6170±0,002	45,47
AZ31-5Li	3,1864±0,004	5,1278±0,004	1,6082±0,001	45,09

В работах [90, 91] была найдена еще одна причина пластифицирования литием магниевых сплавов при исследовании формирования фазового состава и текстуры в холоднокатаных фольгах из Mg-Li сплавов MA21 и MA18. Компоненты текстуры ОЦК фазы на основе лития для обоих сплавов соответствуют текстуре прокатки ОЦК металлов и сплавов  $(001)[110] + (112)[\bar{1}10]$  для сплава MA21 и  $(001)[110] + (112)[\bar{1}10] + (111)[\bar{1}10]$  для сплава MA18. ГП фаза на основе магния сплава MA21 имеет базисную текстуру, характерную для текстуры прокатки магниевых сплавов. Однако для сплава MA18 текстура ГП фазы характеризуется призматическим компонентом, который никогда не наблюдался для сплавов на основе магния. Кристаллографический анализ показал, что текстура  $\alpha$ -фазы соответствует компонентам ориентированного фазового превращения по Бюргерсу:  $\{110\}_\beta || (0001)_\alpha$  и  $\langle 111 \rangle_\beta || \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$ .

Следует также отметить, что при прокатке сплавов MA21 и MA18 наблюдается существенное различие в участии  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в процессе деформации. При прокатке фольги сплава MA21 образуется выраженная текстура холодной прокатки  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, что позволяет сделать вывод об участии в деформации  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. В фольге из сплава MA18 текстура  $\alpha$ -фазы не содержит компонентов текстуры деформации, следовательно, в деформации участвует только  $\beta$ -фаза, несмотря на заметную долю  $\alpha$ -фазы в сплаве. Вероятно, что более высокая технологичность сплава MA18 по сравнению со сплавом MA21 связана частично с TRIP-эффектом (*transformation induced plasticity* – стимулированной превращением пластичностью). Прочностные свойства двойных Mg-Li сплавов значительно уступают остальным магниевым сплавам, однако дополнительное легирование упрочняющими добавками (Al, Zn, PЗМ) позволяет получить приемлемый уровень свойств [92-100].

## **Заключение по литературному обзору и постановка цели и задач исследования**

Последние годы характеризуются повышенным интересом к магниевым сплавам в связи с их использованием в авиакосмической технике, электронике, автомобилестроении и медицине. Разработан широкий спектр новых сплавов, наиболее перспективными из которых являются сплавы с РЗМ и литием. Эффективность использования РЗМ в качестве легирующих элементов в магниевых сплавах определяется тем, что все РЗМ обладают также как и магний ГП решеткой, при этом радиус атомов «легких» РЗМ (кроме Sc и Eu) превышают радиус атома магния на 13 – 18%, поэтому их растворимость в магнии минимальна и они могут реализовывать дисперсионное упрочнение. Радиусы атомов «тяжелых» РЗМ (кроме Yb) в силу лантаноидного сжатия превышают радиус атомов магния всего на 9-12%, поэтому они дают комбинированный эффект за счет упрочнения твердого раствора и дисперсионного упрочнения. Легирование РЗМ эффективно воздействует на анизотропию, при этом они могут менять как текстуру, так и механизм деформации.

Легирование литием существенно снижает плотность сплавов, но также повышает пластичность магния за счет образования ОЦК фазы на основе лития, а также пластифицирующего воздействия на ГП фазу, благодаря повышению сил межатомной связи вдоль оси «с», о чем свидетельствует уменьшение осевого отношения  $c/a$  от 1,624 для чистого магния до 1,607 для Mg-17 at. % Li и что сопровождается повышением активности призматического скольжения. Обнаружено, что сплавы с большим содержанием лития являются перспективными для использования в качестве биоразлагаемого материала, который превосходит по коррозионной стойкости другие магниевые сплавы, благодаря образованию на поверхности защитной пленки карбоната лития ( $Li_2CO_3$ ).



Для всех магниевых сплавов оптимизация состава невозможна без количественной оценки вклада текстурного фактора. Текстура является одной из наиболее важных структурных характеристик магниевых сплавов, поскольку определяет уровень анизотропии механических свойств, технологичность при операциях глубокой вытяжки листов, а также, как выяснилось в последние годы, оказывает влияние на коррозионные характеристики магниевых сплавов.

В этой связи целью настоящей работы является повышение надежности применения магниевых сплавов в электронике, аэрокосмической технике и медицине за счет управления анизотропией механических свойств полуфабрикатов и изделий из этих сплавов на основе выявленных для них закономерностей влияния легирующих элементов на механизм деформации и текстуру.

**Для достижения указанной цели в работе решались следующие основные задачи:**

- 4) Исследовать формирование фазового состава, структуры, кристаллографической текстуры и анизотропии механических свойств в прессованных полуфабрикатах сплавов MA14 (Mg-Zn-Zr), ВМД7 (Mg-Y-Nd-Zn-Zr) и Mg-5Li-3Al, листах сплава Mg-9Li-1Al и трубах сплава MA14.
- 5) На основе анализа изменения ориентации зерен при испытании на сжатие сплавов Mg-Zn-Zr, Mg-Y-Nd-Zn-Zr и Mg-5Li-3Al определить механизм деформации и оценить влияние на него и анизотропию механических свойств легирующих элементов в сплавах.
- 6) Применительно к трубным заготовкам из сплава MA14 разработать процедуру расчета контуров текучести в соответствии с критерием текучести Хилла, позволяющую оценить напряжения течения при любом виде напряженного состояния на основе результатов испытаний на растяжение в осевом направлении трубы и текстурных данных.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объекты исследования

Объектами исследования в настоящей работе служили полуфабрикаты серийных и опытных магниевых сплавов различных систем легирования (таб. 2.1).

Табл. 2.1

Химический состав и вид полуфабриката

<b>МАРКА СПЛАВА</b>	<b>СИСТЕМА ЛЕГИРОВАНИЯ</b>	<b>ПОЛУФАБРИКАТ</b>
<b>МА 2 -1</b>	Mg – 4,3Al – 1Zn – 0,4Mn	пруток ( Ø20 мм)
<b>МА 14</b>	Mg – 5,5Zn – 0,8Zr	пруток ( Ø20 мм)
<b>ВМД 7-1</b>	Mg – Zn – Zr – PЗМ (Y-Gd-Ce)	пруток ( Ø50 мм)
<b>Mg – Li – Al</b>	Mg – 5,5Li – 3Al	прутки (Ø25 мм и Ø15 мм)
	Mg – 7Li – 5Al	слиток
	Mg – 9Li – 1Al	Лист 2 мм

Полуфабрикаты были получены по промышленной технологии, последним этапом которой были прокатка (в случае листовых заготовок) или экструзия (в случае прутковых заготовок) при температурах 300÷350°С.

Выбор объектов исследования был обусловлен их применимостью и перспективностью для промышленного применения. Были взяты образцы серийных магниевых сплавов отечественных и зарубежных марок (МА2-1,

МА5, МА14), а также экспериментальные сплавы перспективных систем легирования (ВМД – 7, Mg-Li-Al).

## 2.2. Методы исследования.

### Методы механических испытаний:

Испытания на растяжение проводились на универсальной разрывной машине TIRAtest 2300 (соответствующей ГОСТ 28840), по методике описанной в ГОСТ 1497-84. Замер образцов проводился поверенным цифровым штангенциркулем соответствующим ГОСТ 166.

Подготовка образцов для проведения механических испытаний на растяжение осуществлялась согласно ГОСТ 1497-84[54]. Из прутков были вырезаны заготовки размером 14x14x70 мм, из которых впоследствии вытачивались цилиндрические образцы типа М9 (рис. 2.1)

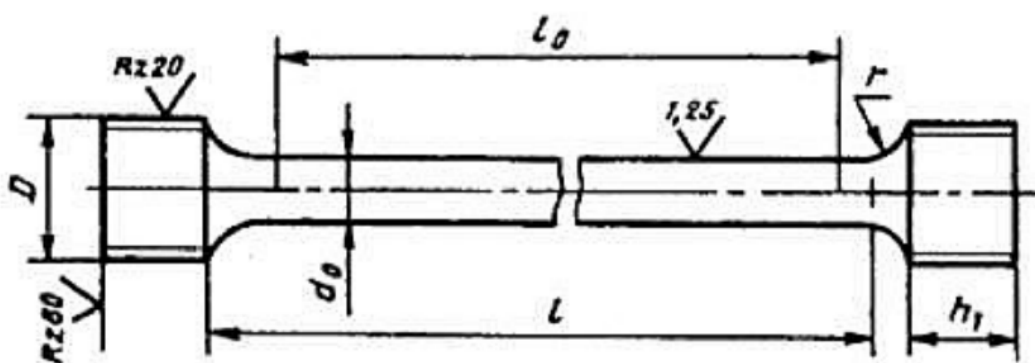


Рис. 2.1 Чертёж цилиндрических образцов согласно ГОСТ 1497-84

Так же были подготовлены призматические образцы типа III для испытаний на сжатие, согласно ГОСТ 25.503-97[53]. Размеры образцов для оси сжатия соответствующей направлению ПН (перпендикулярно оси прутка) составляли 14x10, а для направления ОН (осевое направление) 10x6 мм.

Проведение испытаний и расчеты механических свойств были проведены по описанным в ГОСТ -ах методикам.

Методы фазового и структурного анализа:

Рентгеноструктурный анализ при нормальной температуре проводили на дифрактометре ДРОН-7 в фильтрованном  $K_{\alpha}$  медном излучении. Съемку дифрактограмм осуществляли со следующими параметрами: угол поворота счетчика за шаг-  $0,05^{\circ}$ ; экспозиция 1сек. Значение угла отражения измеряли по центру массы дифракционных максимумов, а также с помощью программного комплекса PDWin, интенсивность отражений определялась с помощью встроенных функций программы DataCol. По результатам рентгеноструктурного анализа определяли качественный и количественный фазовый состав образцов.

Текстурный анализ, метод обратных полюсных фигур (ОПФ).

Текстуры определяли с помощью количественных обратных полюсных фигур (ОПФ), для чего снимали полные спектры в интервале углов дифракции  $2\Theta=25-150^{\circ}$  для образцов, вырезанных из различных сечений, нормальных специфическим направлениям полуфабрикатов. В случае прутков это долевое и поперечное направления (ДН и ПН, соответственно), для листов это направление нормали к листу (НН), направление прокатки (НП) и поперечное направление (ПН), для труб это образцы 4-х типов: долевые (ДН), тангенциальные (ТН) и радиальные образцы для двух сечений примыкающих к внешней (РН-1) и внутренней (РН-2) поверхностям трубы. Нормированные значения полюсных плотностей рефлексов ( $P_{hkl}$ ) находили из соотношения [101]:

$$P_{hkl} = \frac{(I_{hkl} / R_{hkl})_i}{\sum_{i=1}^{17} (A_{hkl} \bullet I_{hkl} / R_{hkl})_i} \quad (2.1)$$

Где:  $I_{hkl}$ ,  $R_{hkl}$  и  $A_{hkl}$  – соответственно интенсивность текстурированного образца, бестекстурного эталона и нормировочный коэффициент для рефлекса  $hkl$ .

Для количественной оценки вклада текстуры полуфабрикатов из магниевых сплавов в анизотропию прочностных свойств использовали расчетные значения факторов Закса ( $M$ ) для базисного скольжения,:

$$\sigma_T = \tau_k / \Phi = \tau_k M$$

Где:  $\sigma_T$  – напряжение текучести;  $\tau_k$  – критическое приведенное напряжение сдвига.

Усреднение производили по факторам Шмида для всех ориентировок ( $n=17$ ) на ОПФ для всех 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.2.2) [102]:

$$\bar{M}_{ДН(ПН)} = 1 / \bar{\Phi}_{ДН(ПН)}; \quad \bar{\Phi}_{ДН(ПН)} = \sum_{i=1}^{17} (P_{hkl} \Phi_{hkl}^{bas} A_{hkl})_i \quad (2.2)$$

Табл.2.2

Вычисление средних факторов Шмида ( $\Phi$ ) и факторов Закса ( $M$ ) для нормалей к 17 плоскостям ГПУ решетки, соответствующим рефлексам в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении

			баз.ск.					
				$\cos m_1$	$\cos y_1$	$\Phi_1$		$\Phi_{\max} X P$
	h	k	1	001	110		P	
0001	0	0	1	1,000	0,000	0,000	1	0,000
1015	1	0	5	0,938	0,299	0,280	1	0,280
1014	1	0	4	0,909	0,362	0,329	1	0,329
1013	1	0	3	0,853	0,452	0,386	1	0,386

1012	1	0	2	0,736	0,586	0,431	1	0,431
2023	2	0	3	0,632	0,671	0,424	1	0,424
1011	1	0	1	0,478	0,761	0,364	1	0,364
3032	3	0	2	0,341	0,814	0,278	1	0,278
2021	2	0	1	0,262	0,836	0,219	1	0,219
1010	1	0	0	0,000	0,866	0,000	1	0,000
1124	1	1	4	0,782	0,623	0,487	1	0,487
1122	1	1	2	0,532	0,847	0,450	1	0,450
1120	1	1	0	0,000	1,000	0,000	1	0,000
1233	2	1	3	0,525	0,836	0,439	1	0,439
1232	2	1	2	0,380	0,908	0,345	1	0,345
1231	2	1	1	0,201	0,962	0,194	1	0,194
1230	2	1	0	0,000	0,982	0,000	1	0,000
							$\Phi_{cp}$	0,272
							$M=1/\Phi_{cp}$	3,67

Для проведения структурного анализа был выбран металлографический метод. Пробоподготовка проводилась механическим методом. Образцы из прутковых и листовых заготовок вырезались на станке для влажной абразивной резки Labotom 5 фирмы StruersApS, при непрерывной подаче СОЖ StruersCoolingPowded. Шлифовка образцов проводилась на автоматическом шлифовально – полировальном станке Tegramin 25 фирмы StruersApS, режимы шлифовки представлены в табл. 2.3

## Режимы шлифовки

№№	Шлифовально-полировальный материал	Время, сек	Давление, N	Лубрикант / суспензия
1	SiC Paper #320	240	25	Вода
2	SiC Foil #550	240	20	Вода
3	SiC Foil #800	240	20	Вода
4	SiC Foil #1200	240	20	Вода
5	SiC Paper #4000	240	15	Вода
6	MD – Mol	180	30	DP–Suspension P, 3 мкм
7	MD – Nap	240	30	DP–Suspension P, 1 мкм
8	MD – Nap	300	20	DP–Sprey, 0.25 мкм
9	MD – Chem	300	10	OP – U, 0,05 мкм

Подготовленные образцы изучались методами оптической и растровой металлографии на предмет выявления и идентификации фаз на оптических микроскопах Leica DM IRM и OlympusGX51, а так же на растровом сканирующем микроскопе FEI Verios 460 XHR в режимах вторичных и обратно отражённых электронов, в том числе с использованием электронно – зондового микроанализа.

Оптические исследования проводилась методом светлопольного контрастирования на инвертированных металлографических микроскопах.

Исследование структуры образцов методами сканирующей электронной микроскопии проводились на растровом сканирующем микроскопе высокого разрешения, с использованием внутриколонных и выдвижных детекторов вторичных и обратно отраженных электроном.

Методом вторичных электронов анализировались данные о микротопографии образцов с целью понимания градиента твердости между отдельными фазовыми составляющими. А метод обратно отраженных электронов позволил качественно оценить распределение химических элементов в структурных составляющих.

Суть метода обратно отраженных электронов заключается в следующем. Отраженные электроны могут возникать как в результате однократного упругого отражения, так и в актах малоуглового многократного рассеяния. Оценки показывают, что для энергии падающих электронов  $10 \div 30 \text{ кэВ}$  и мишеней, содержащих легкие элементы (с малым атомным номером), несколько более половины всех отраженных электронов рождается в результате многократных малоугловых актов взаимодействия. Для тяжелых элементов ситуация меняется на обратную. Коэффициент отражения

$$\eta_r = \frac{n_r}{n_z} = \frac{i_r}{i_z} \quad (2.3)$$

(где  $n_r, n_z$  - количество отраженных и падающих электронов соответственно, а  $i_r, i_z$  - ток отраженных электронов и ток зонда) зависит от атомного номера атомов мишени. Эта полуэмпирическая зависимость имеет вид

$$\eta = -0.0254 + 0.0016 Z - 1.86 \cdot 10^{-4} Z^2 + 8.3 \cdot 10^{-7} Z^3 + \dots, \quad (2.4)$$

причем для сложных мишеней, содержащих атомы разных элементов ( $Z_1, Z_2, \dots, Z_N$  - атомные номера элементов;  $C_1, C_2, \dots, C_N$  - концентрации), с хорошим приближением можно считать, что средний коэффициент отражения равен

$$\eta = \sum_{j=1}^N \eta_j C_j \quad (2.5)$$

Наличие такой связи между током отраженных электронов и атомным номером элемента позволяет при определенных условиях качественно оценивать элементный состав приповерхностного слоя образца.

На первый взгляд может показаться, что все отраженные электроны должны иметь энергию, близкую к энергии падающего пучка. Однако это не



так. Как отмечалось выше, часть отраженных электронов образуется в результате однократного акта - упругого рассеяния, другая часть может возникнуть в результате многократных актов рассеяния на малые углы, и, наконец, могут быть электроны, образовавшиеся в результате совместного действия двух этих процессов - электрон растрчивает часть энергии на неупругие столкновения и, наконец, отражается упруго, но уже с меньшей энергией. Как показывают специальные оценки, сделанные на основании расчетов рассеяния по методу Монте-Карло, и соответствующие эксперименты, с ростом атомного номера элементов мишени растет доля электронов, рассеянных преимущественно по упругому механизму (см. рис.2.2). Однако всегда имеется значительная часть электронов, проникшая вглубь мишени и растратившая часть энергии на неупругие взаимодействия. Такие электроны также имеют вероятность покинуть образец в виде отраженных электронов, уменьшающуюся с ростом глубины. При этом область взаимодействия электронов зонда расширяется под поверхностью образца. Если падающий пучок электронов хорошо сфокусирован и имеет практически нулевое поперечное сечение, отраженные электроны покидают поверхность мишени из области, диаметр которой примерно равен длине пробега электронов в мишени. Распределение количества электронов в этой области имеет вид колокола, причем наибольшая часть электронов сосредоточена внутри области  $0.5R$ . Поэтому разрешение сканирующего микроскопа в отраженных электронах обычно оценивается этой величиной. Оценки глубины выхода отраженных электронов дают величину, приблизительно равную  $0.3R$ .

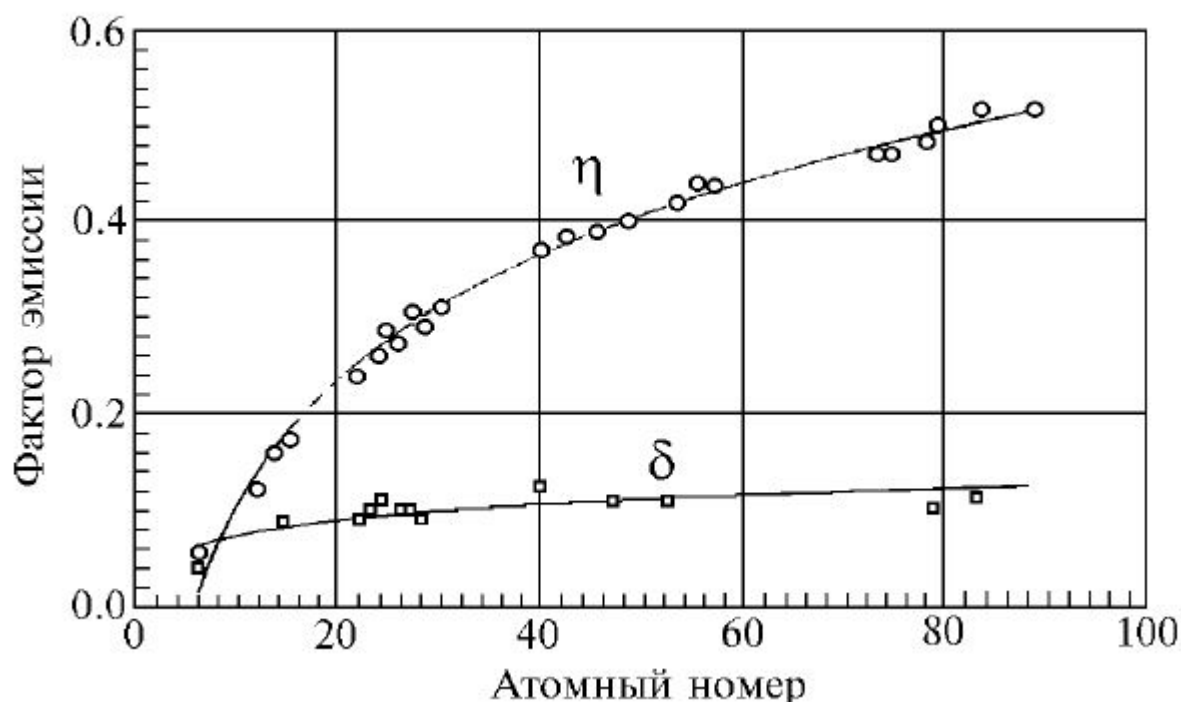


Рис.2.2. Зависимость коэффициента эмиссии электронов от атомного номера элементов мишени.  $\eta$  - коэффициент отражения;  $\delta$  - коэффициент истинно вторичной эмиссии.

Коэффициент отражения электронов зависит от угла наклона мишени по отношению к пучку зонда. При увеличении угла наклона коэффициент отражения  $\eta$  возрастает. Угловое распределение отраженных электронов зависит от угла падения: при нормальном падении оно симметрично; с увеличением угла появляется ярко выраженная асимметрия в направлении первичного пучка.

Суть метода вторичных электронов заключается в следующем. Вторичными электронами обычно называют электроны, эмитированные мишенью при бомбардировке её первичным электронным пучком. Они имеют непрерывный энергетический спектр от 0 до энергии электронов зонда —  $E_z$  и состоят из упруго и неупруго отраженных электронов и истинно вторичных электронов, образовавшихся в процессе взаимодействия электронов зонда с электронами зоны проводимости. Детекторы вторичных электронов регистрируют только истинно вторичные электроны которые и являются

носителями информации, упруго и неупругоотраженные электроны в данном методе отсеиваются. Такие электроны имеют энергию существенно меньше 50 эВ. На рис. 2.3 показано распределение по энергии электронов, покидающих поверхность образца в результате воздействия на нее электронов зонда. Высокоэнергетическая часть спектра представляет здесь упруго и неупругоотраженные электроны. В низкоэнергетической части спектра (5-10 эВ) имеется острый и очень яркий пик - это и есть вторичные электроны. Коэффициент эмиссии вторичных электронов определяется, как

$$\delta = \frac{n_s}{n_z} = \frac{i_s}{i_z} = \delta_s + \eta_e + \eta_{ne} \quad (2.6)$$

где  $n_s$ ,  $i_s$  - число или ток вторичных электронов,  $n_z$ ,  $i_z$  - число или ток электронов зонда,  $\delta_s$  - коэффициент истинно вторичных электронов,  $\eta_e$  - коэффициент рассеяния упруго отраженных электронов,  $\eta_{ne}$  - коэффициент рассеяния неупругоотраженных электронов.

Следствием низкой энергии вторичных электронов является их малая глубина выхода. Для того чтобы покинуть поверхность мишени, электрон должен преодолеть энергетический барьер, равный работе выхода, которая составляет обычно несколько электрон-вольт. Поэтому вероятность выхода вторичных электронов резко убывает с увеличением глубины. Это не означает, конечно, что вторичные электроны генерируются только в тонкой приповерхностной области.

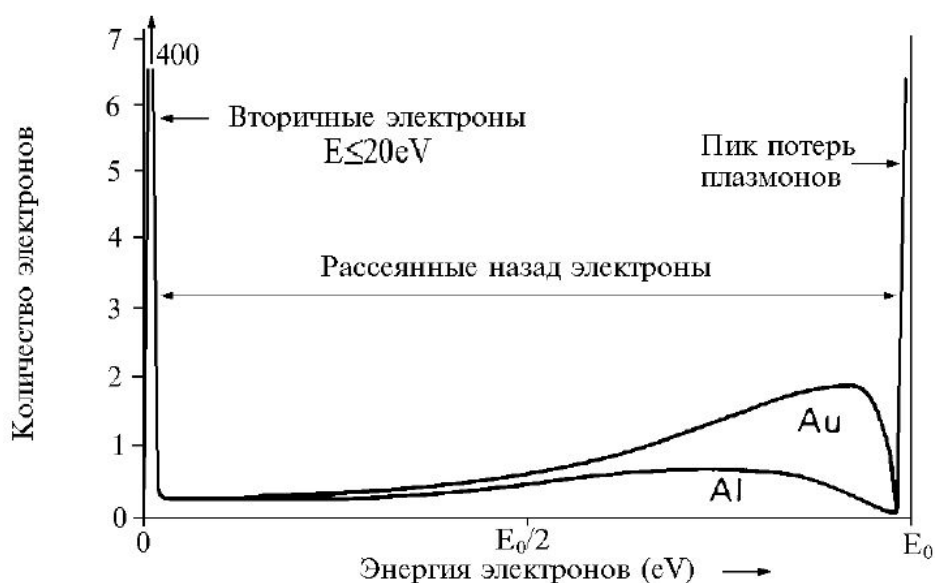


Рис.2.3. Энергетический спектр электронов покидающих поверхность мишени под действием электронов зонда.

Образование вторичных электронов происходит во всей области взаимодействия электронов зонда с мишенью, однако покинуть поверхность мишени могут лишь электроны, возникшие в тонком приповерхностном слое. Следует подчеркнуть, что вторичные электроны образуются не только непосредственно под действием первичных электронов зонда, но и за счет взаимодействия отраженных из более глубоких слоев электронов с электронами зоны проводимости в области их выхода из образца, т.е. вблизи поверхности выхода. Отсюда следует, что поперечные размеры области выхода вторичных и отраженных электронов совпадают. В то же время глубина выхода для вторичных электронов на два порядка меньше соответствующей величины для отраженных электронов и составляет приблизительно  $0.003R$ .

Вторичные электроны в отличие от рассеянных назад электронов не обнаруживают заметной зависимости от атомного номера. С увеличением угла наклона образца коэффициент эмиссии вторичных электронов  $s$  возрастает, что связано с увеличением длины эффективного пути первичных

электронов вблизи поверхности мишени, в тоже время направления выхода вторичных электронов не меняются при наклоне мишени, т.е. направления выхода вторичных электронов изотропны относительно падающего пучка. Следует подчеркнуть, что завершённой теории электронной эмиссии электронов в настоящее время не существует. Для описания этих сложных процессов используют различные приближения квантовой механики и, достаточно часто, полуэмпирические соотношения.

Электронно-зондовый микроанализ заключается в том что наряду с отраженными и вторичными электронами в материале мишени за счет неупругих потерь энергии электронов зонда возникает рентгеновское излучение. Известно, что возможно два принципиально различных пути возникновения рентгеновских квантов. В результате торможения электронов зонда в кулоновских полях атомов образуется так называемое тормозное или непрерывное рентгеновское излучение. Интенсивность непрерывного рентгеновского излучения описывается соотношением Крамерса

$$I_T \sim i_z \times Z \times \frac{E_z - E}{E} = i_z \times Z \times \left( \frac{\lambda}{\lambda_{min}} \right)^{-1/2}, \quad (2.7)$$

где  $i_z$  - ток зонда,  $Z$  - усредненный атомный номер атомов мишени,  $\lambda$  - текущее значение длины волны, соответствующее значению  $E$  энергии электрона,  $\lambda_{min}$  - коротковолновая граница спектра (граница Дуана-Ханта), связанная с энергией  $E_z$  электронов зонда соотношением

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eE_z}, \quad (2.18)$$

Спектр тормозного излучения имеет вид асимметричного колокола (рис.2.4 а,б), ограниченного со стороны коротких длин волн границей Дуана-Ханта. Кванты такой длины волны возникают в результате однократного акта потери всей энергии электрона. Как видно из соотношения Крамерса, спектр тормозного рентгеновского излучения зависит как от атомного номера мишени, так и от энергии электронов зонда. Интенсивность

тормозного спектра растёт с увеличением энергии бомбардирующей мишень электроны с увеличением атомного номера элемента мишени.

Наряду с актами торможения электроны зонда могут выбивать связанные электроны с глубоких внутренних  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -оболочек, переводя атом в возбужденное состояние. Возбужденные атомы возвращаются в основное стационарное состояние в результате электронных переходов с более высокой оболочки с излучением избыточной энергии в виде кванта рентгеновского излучения. Величина энергии кванта определяется разностью энергий уровней

$$E_1 - E_2 = h \nu, \quad (2.9)$$

Все возможные излучательные переходы атома из начального  $K$ -состояния образуют наиболее жесткую коротковолновую  $K$ -серию (рис.2.4 в). Аналогично образуются другие  $L$ -,  $M$ -,  $N$ -серии. В результате на непрерывный спектр накладываются острые пики характеристического излучения, соответствующие этим переходам. На рис.2.4 показан общий вид интенсивности рентгеновского излучения от длины волны.

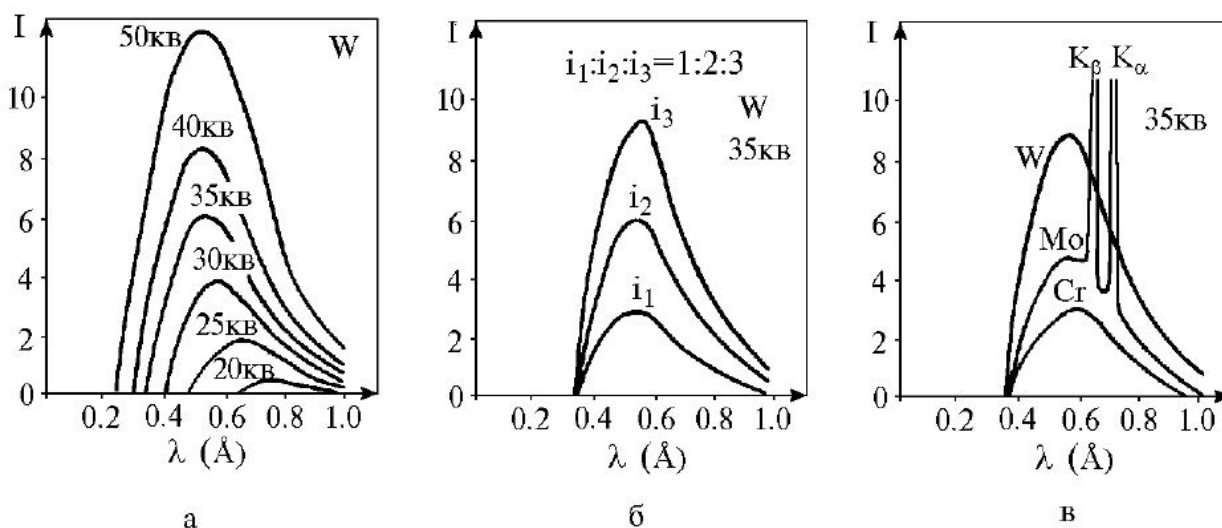


Рисунок 2.4. Общий вид рентгеновского спектра. а)-характер изменений рентгеновского спектра возбуждаемого на мишени из  $W$  с ростом ускоряющего напряжения; б) вид спектра для нескольких значений

тока зонда; в)-рентгеновские спектры для трехразличных материалов мишени.

В 1914 году установил, что длина волны рентгеновского излучения  $\lambda$  и атомный номер  $Z$  элемента, который испустил квант, связаны соотношением

$$\lambda = \frac{B}{(Z-C)^2}, \quad (2.10)$$

получившим название закона Мозли. Величины  $B$  и  $C$  здесь – численные константы. Эта зависимость показывает, что между параметрами характеристического рентгеновского спектра и составом мишени существует взаимно однозначное соответствие, что и является основой рентгеноспектрального анализа атомного состава материалов.

Исследования интенсивности линий характеристического излучения показали, что они связаны с энергией электронов зонда следующим соотношением

$$I_C \sim I_Z (E_Z - E_i)^{1.4} \quad (2.11)$$

Где  $E_i$  – критическая энергия возбуждения соответствующего уровня,  $E_Z$  – энергия электронов пучка. Так как интенсивность характеристических линий всегда наложена на интенсивность непрерывного спектра, представляющего собой постоянное присутствие постоянный уровень фона, всегда затрудняющего точное определение положения линий характеристического спектра, отношение интенсивности характеристической линии к интенсивности непрерывного спектра описывает отношение пик/фон, т.е. характеризует точность измерения. Поэтому представляет интерес определить вид этой функции

$$\frac{I_C}{I_T} \approx \frac{B \times (E_Z - E_i)^{1.4}}{Z \times (E_Z - E)} \quad (2.12)$$

Полагая, что  $E_i \approx E$ , получим

$$\frac{I_C}{I_T} = \frac{B (E_Z - E)^{0.4}}{Z} \quad (2.13)$$

Анализ процессов генерации рентгеновского излучения показывает, что область генерации имеет значительно большие размеры, чем для отраженных или рассеянных электронов. Из формулы Канайе-Окаяма следует, что длина пробега электронов в веществе мишени определяется энергией электронов зонда. Совершенно ясно, что глубина генерации рентгеновского излучения меньше длины пробега электронов, так как для возбуждения характеристического излучения необходимо, чтобы энергия электронов была больше энергии возбуждения соответствующей линии, т.е.  $E_0 > E_i$ .

При взаимодействии рентгеновского излучения с веществом могут наблюдаться фотоэффект, связанное с ним поглощение рентгеновского кванта и когерентное и некогерентное рассеяние. Фотоэффект заключается в том, что атом, поглотивший рентгеновский квант, эмитирует электрон (фотоэлектрон) с одной из своих внутренних оболочек, после чего он может вернуться в исходное состояние либо путём испускания нового рентгеновского кванта (рентгеновская флуоресценция), либо выбросить второй электрон (оже-электрон) при безизлучательном переходе.

Прохождение рентгеновского излучения через слой вещества толщиной  $z$  сопровождается ослаблением его интенсивности (за счёт фотоэффекта) по экспоненциальному закону

$$I = I_0 e^{-\mu z} \quad (2.14)$$

На практике чаще используют массовые коэффициенты поглощения,  $\mu/\rho$ . Массовые коэффициенты различных веществ плавно уменьшаются с ростом энергии рентгеновского излучения. Однако когда энергия кванта становится достаточной для вырывания связанного электрона с какого-либо уровня для данного элемента, коэффициент поглощения резко возрастает. Этот скачок коэффициента поглощения получил название края поглощения. Далее с ростом энергии кванта коэффициент поглощения продолжает плавно



убывать с ростом энергии кванта, пока не сравняется со следующим электронным уровнем.

## ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg – Li – Al [103]

В этой главе исследовали фазовый состав и структуру сплавов системы Mg-Li-Al, на рис.3.1 приведена соответствующая диаграмма состояния.

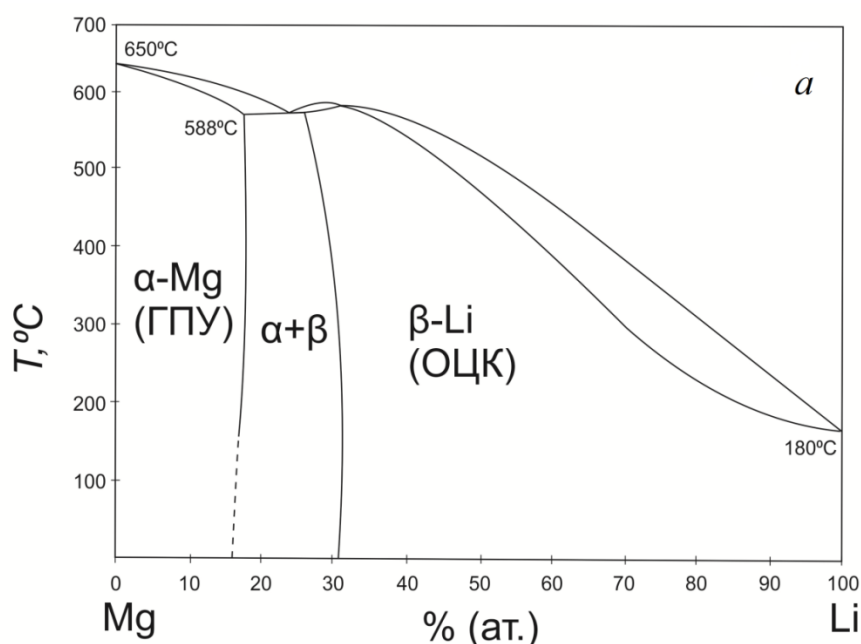


Рис.3.1. Диаграмма состояния Mg-Li

### 3.1. Фазовый состав и структура сплавов Mg-Li

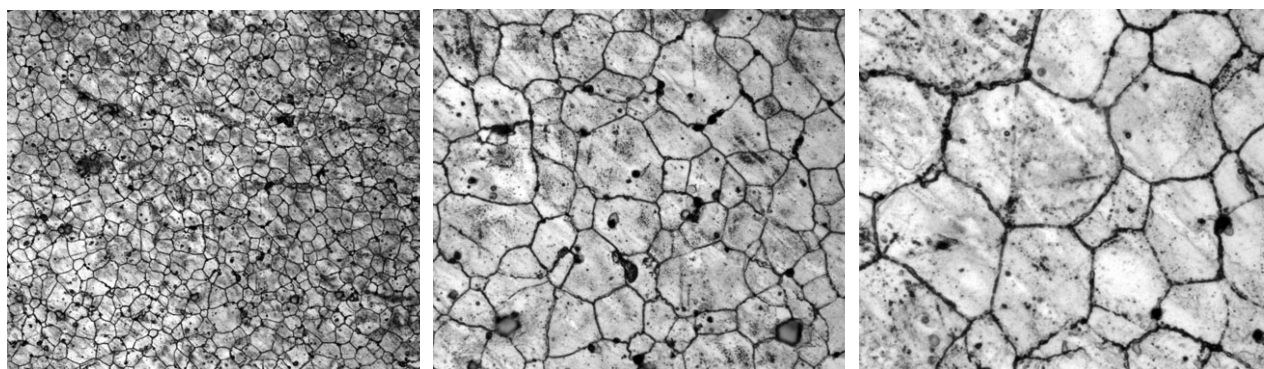
Исследовали три сплава, в которых содержание лития составляло 5 мас.% (15,5 ат.%) (однофазная область ГПУ  $\alpha$ -фазы), 7 мас. % (21 ат.%), который соответствовал двухфазной области с доминированием  $\alpha$ -фазы (~70%) и сплав с 9 мас.% (25,8 ат.%), состав которого соответствовал двухфазной области с доминированием ОЦК  $\beta$ -фазы (~65%). Сплав Mg-5Li-3Al был представлен в виде прессованных прутков диам.15 и 25 мм, сплав Mg-7Li-5Al в виде слитка, а сплав Mg-9Li-1Al в виде 2 мм листов.

#### Сплав Mg-5Li-3Al

На рис. 3.2 приведены микроструктуры, полученные экструдированного прутка из сплава Mg-5Li-3Al, на которых отчетливо

видно, что структура данного полуфабриката после обработки по стандартным промышленным технологиям является равноосной, что является характерным для данного типа заготовок и соответствует рентгенограмме (рис.3.3.), на которой присутствует  $\alpha$ -фаза на основе магниевой кристаллической решетки и рефлексы интерметаллидных фаз, которые трудно идентифицировать только на основании рентгенограммы из-за наличия малого количества нескольких низкосимметричных фаз.

С помощью съемки в режиме вторичных электронов на СЭМ можно заключить, что интерметаллиды содержат элементы с более высоким массовым числом, чем магний (светлые, кубоидной формы частицы рис.3.3), предположительно  $Mg_xAl_y$ .



x100

x280

x600

Рис. 3.2. Микроструктура прутковой заготовки сплава Mg-5Li-3Al полученная методом оптической металлографии

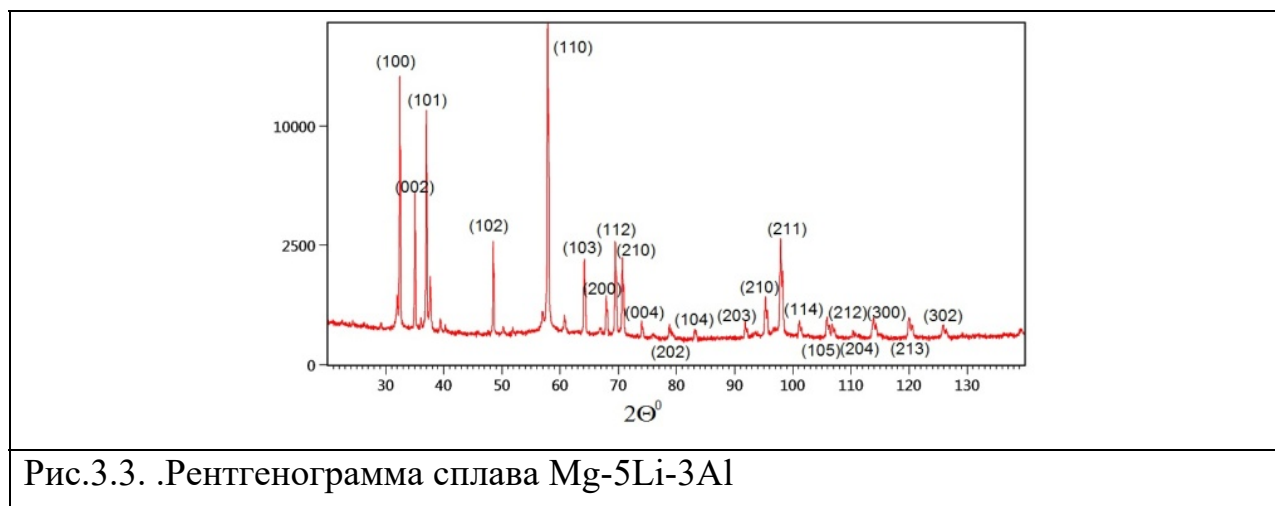


Рис.3.3. .Рентгенограмма сплава Mg-5Li-3Al

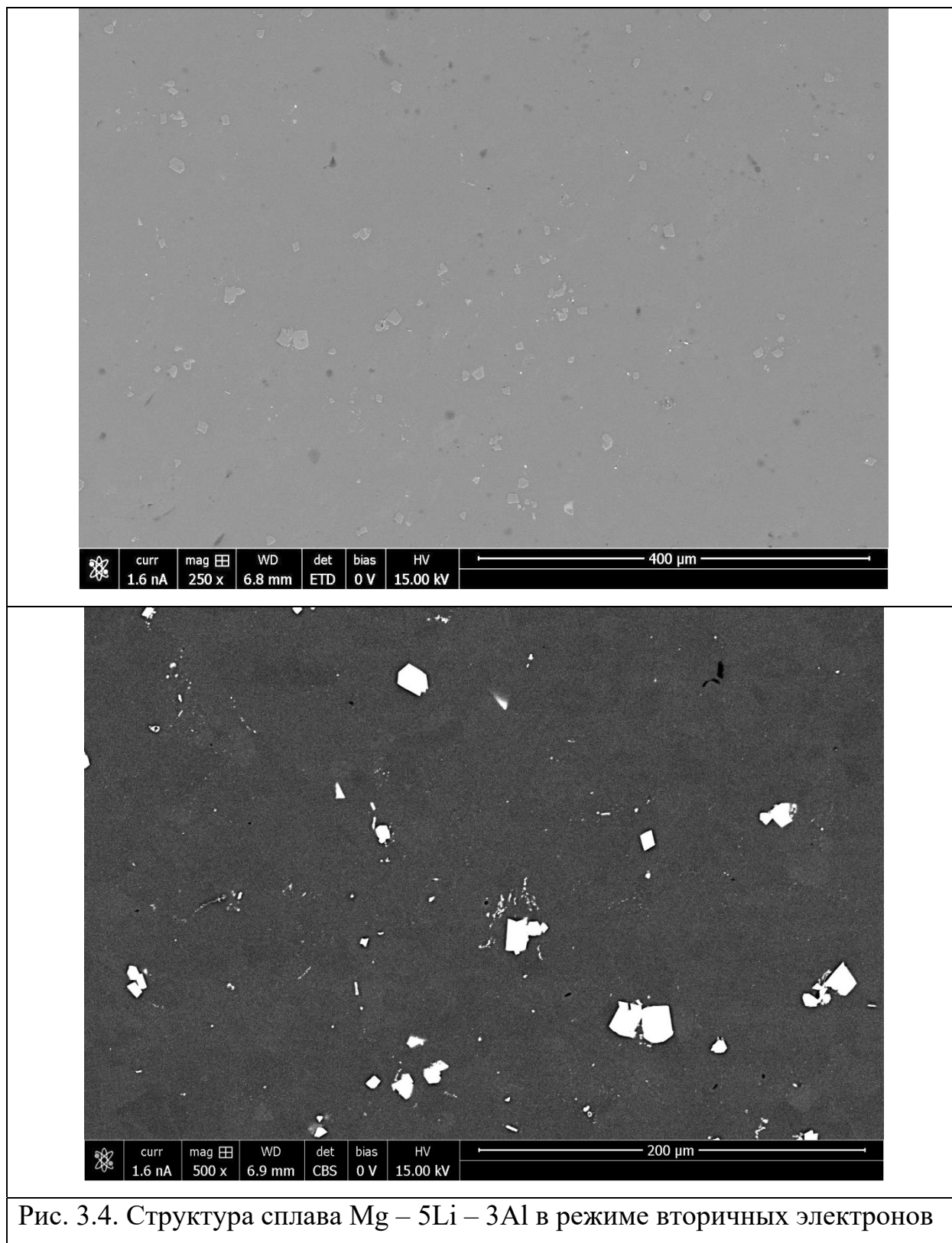


Рис. 3.4. Структура сплава Mg – 5Li – 3Al в режиме вторичных электронов

### *Сплав Al-7Li-5Al*

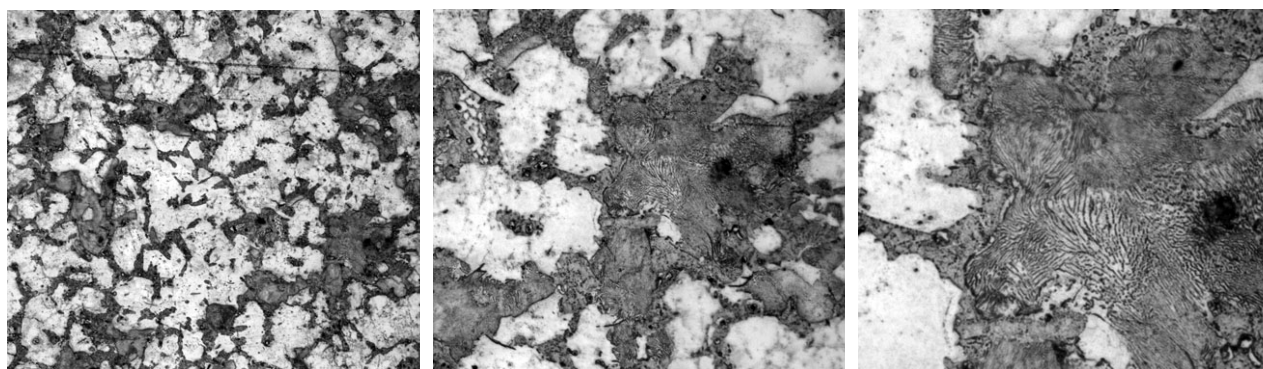
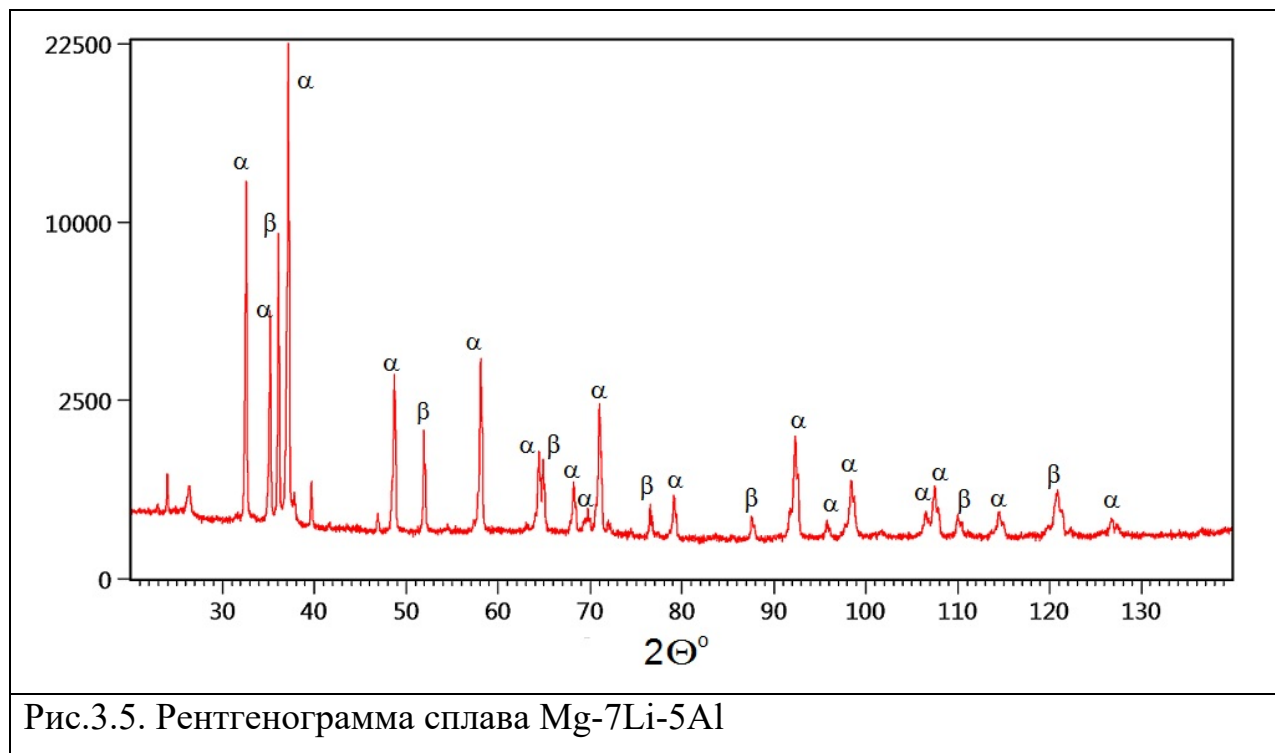
На рис.3.5. приведена рентгенограмма сплава, на которой помимо рефлексов от ГПУ твердого раствора Mg присутствуют отчетливые рефлексы от ОЦК  $\beta$ -фазы. На микрофотографиях, полученных на оптическом микроскопе (рис.3.6) и на СЭМ с помощью детекторов обратно отраженных электронов (рис.3.7)  $\beta$ -фаза на основе Li с меньшим атомным номером видна в виде темных прослоек между доминирующей в этом сплаве светлой  $\alpha$ -фазой на основе Mg. На рентгенограммах помимо рефлексов от твердых растворов присутствуют также линии от  $\gamma$ -интерметаллида  $Mg_{17}Al_{12}$ .

К сожалению, оценить фазовый состав на основании расчета относительных интенсивностей рентгеновских линий не удалось, поскольку существуют две принципиальные проблемы. Во-первых, атомный фактор для лития отсутствует в табличных данных и в большинстве случаев принимают его нулевым, т.е. считают литий в дифракционном плане вакансией. Более серьезной проблемой является учет температурного множителя, который для легких сплавов является важным фактором интенсивности дифракции. Наши попытки оценить фазовый состав по интенсивности дифракции не увенчались успехом. Видимо это не только наши проблемы, поскольку мы не нашли в литературе успешных решений этой проблемы.

При этом оценки на основании метода отрезков с использованием равновесных диаграмм состояния также приблизительны. Так для сплава с 7% лития оценка по диаграмме состояния дает 27%  $\beta$ -фазы, тогда как микроструктуры на рис.3.7 указывают на то, что эта оценка завышена, поскольку количество «темной» (легкой) фазы явно меньше. Вообще с идентификацией лития существенные проблемы, единственным эффективным полуколичественным методом является контраст при съемке в СЭМ в обратно отраженных электронах.

На рис. 3.8 приведены данные электронно – зондового микроанализа частицы интерметаллидной фазы, наличие в составе которой Al и Mg

согласуется с идентификацией этой фазы на основании рентгеновской дифракции как  $Mg_{17}Al_{12}$ . Видно (рис.3.7), что интерметаллиды располагаются преимущественно в объеме  $\beta$ -фазы.

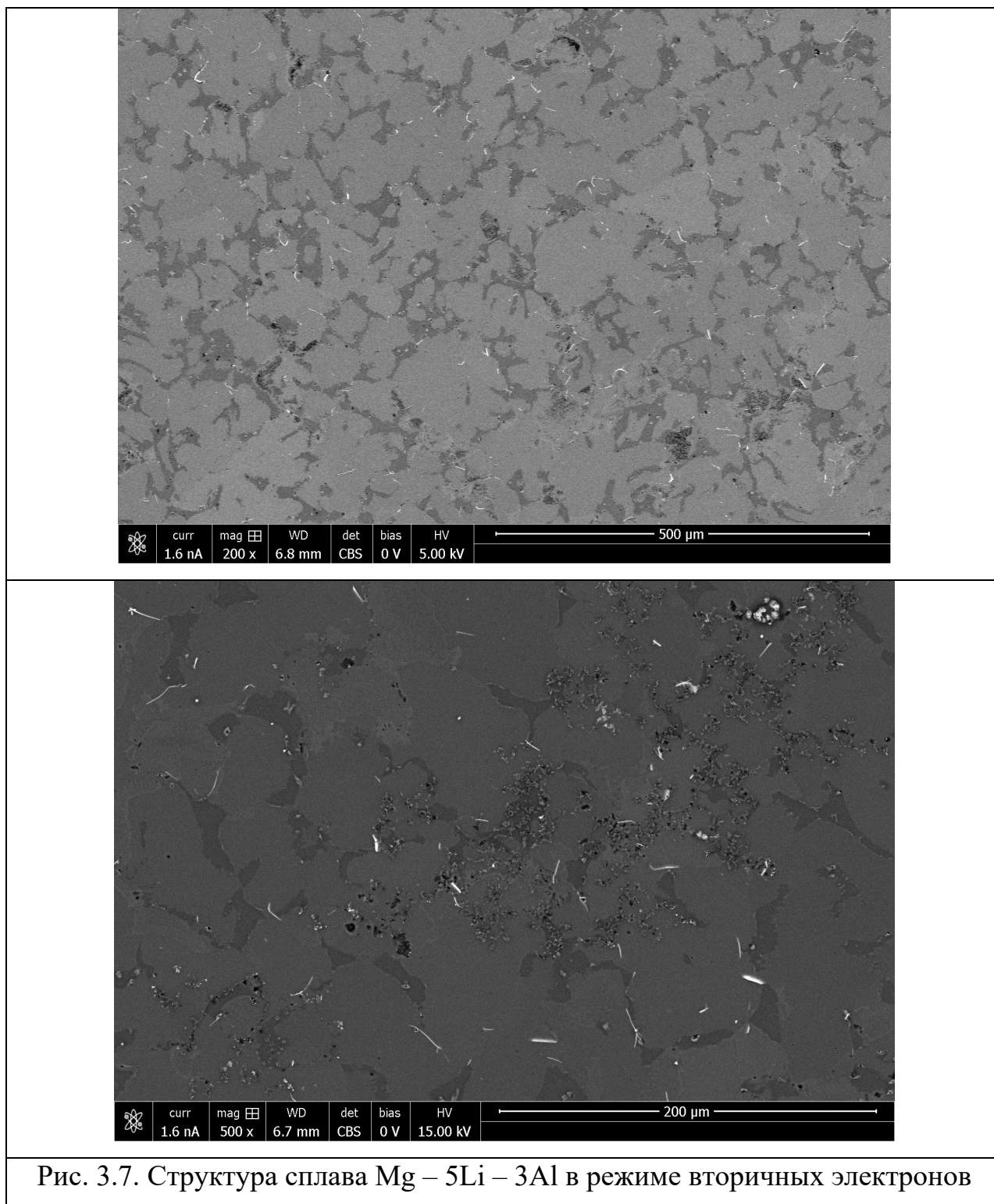


x100

x280

x600

Рис. 3.6. Микроструктура слитка сплава Mg-7Li-5Al полученная методом оптической металлографии



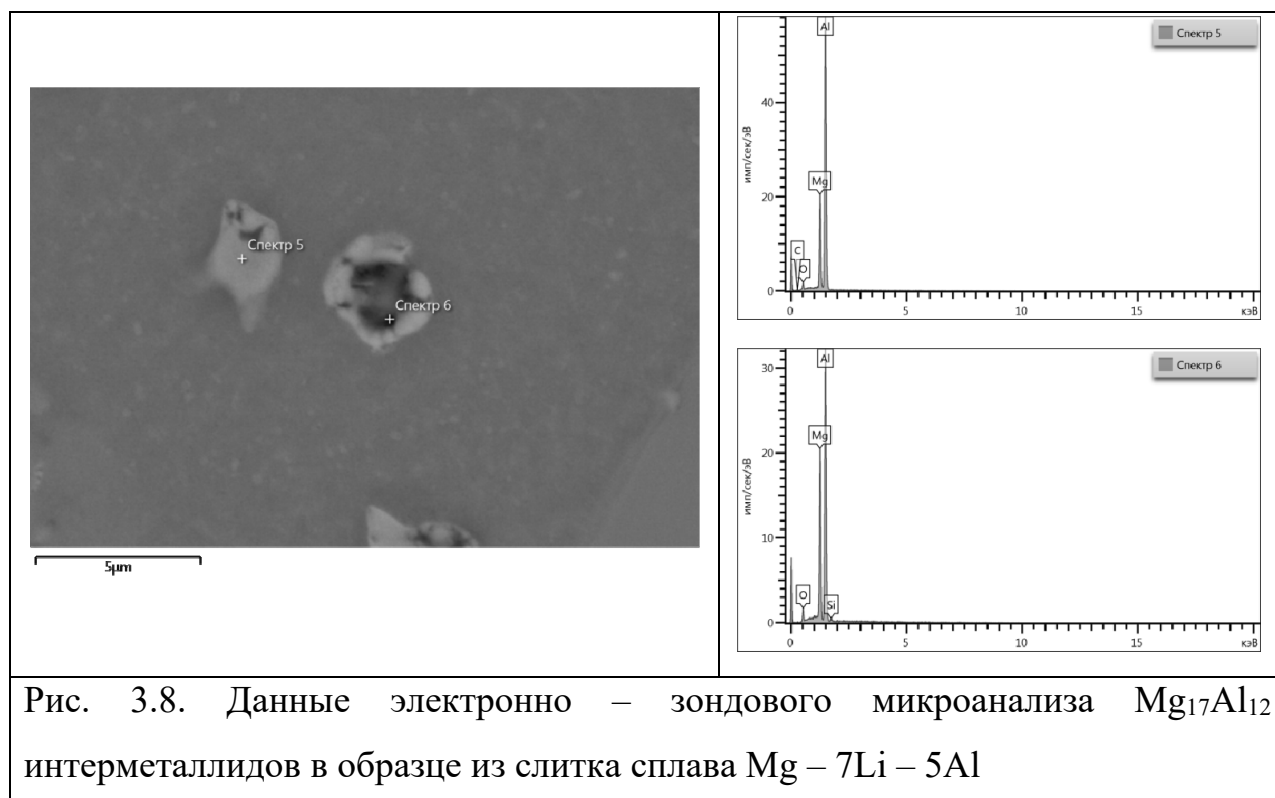
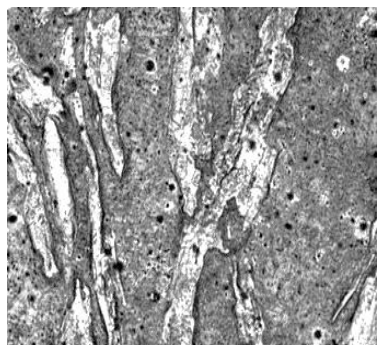
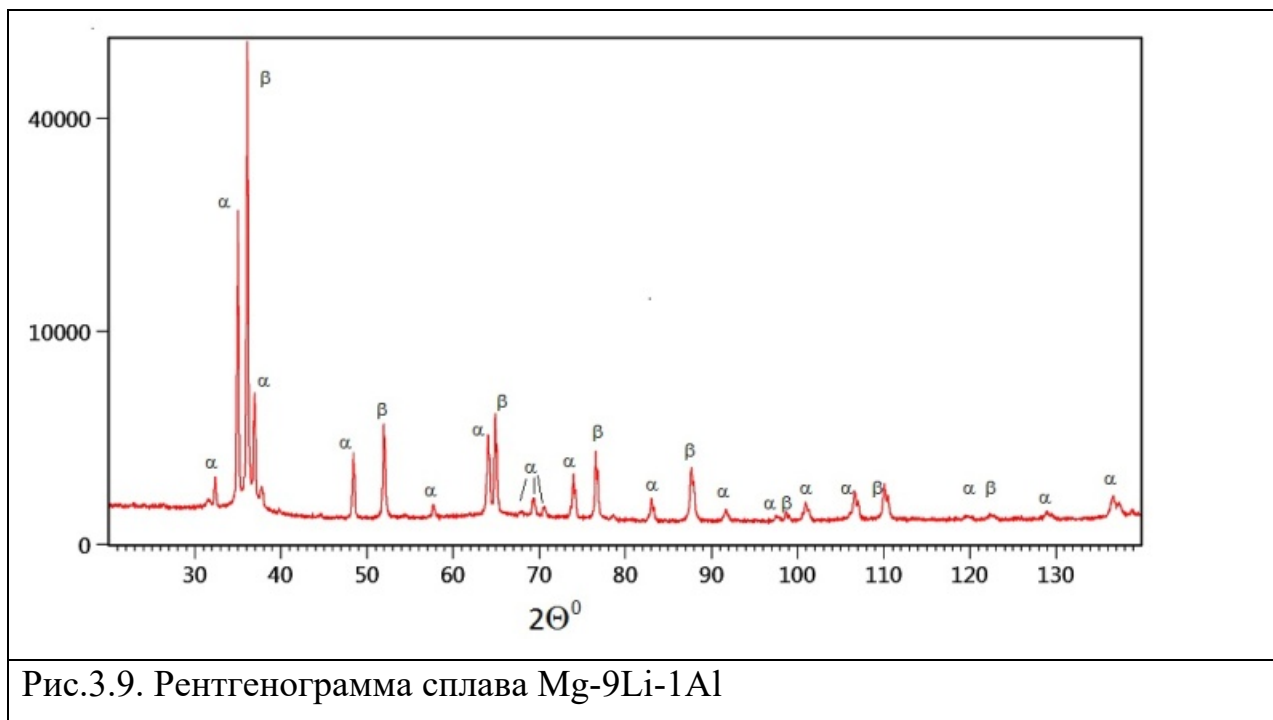


Рис. 3.8. Данные электронно – зондового микроанализа  $Mg_{17}Al_{12}$  интерметаллидов в образце из слитка сплава  $Mg - 7Li - 5Al$

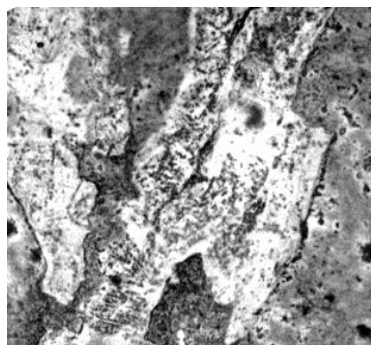
### *Сплав Mg-9Li-1Al*

На рис. 3.9. приведена рентгенограмма сплава и на рис.3.10 микроструктура, полученная оптической микроскопией. В структуре сплава обнаружены три фазовых составляющих, а именно  $\alpha$ -фаза на основе ГПУ решетки магния,  $\beta$  – фаза на основе ОЦК решётки лития, и незначительное количество интерметаллидов типа  $Al_{12}Mg_{17}$ . Количество  $\beta$  – фазы, оцененное на основании равновесной фазовой диаграммы составляет 64%. Микроструктура, полученная с помощью обратно отраженных электронов на СЭМ (рис.3.11) примерно соответствует этой оценке.

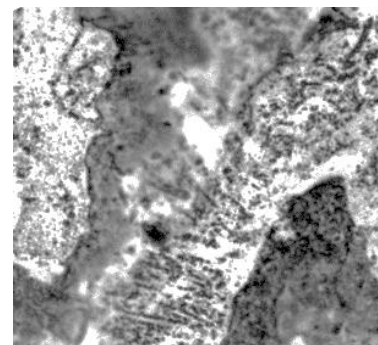




x100



x280



x600

Рис. 3.10. Микроструктура слитка сплава Mg-9Li-1Al полученная методом оптической металлографии

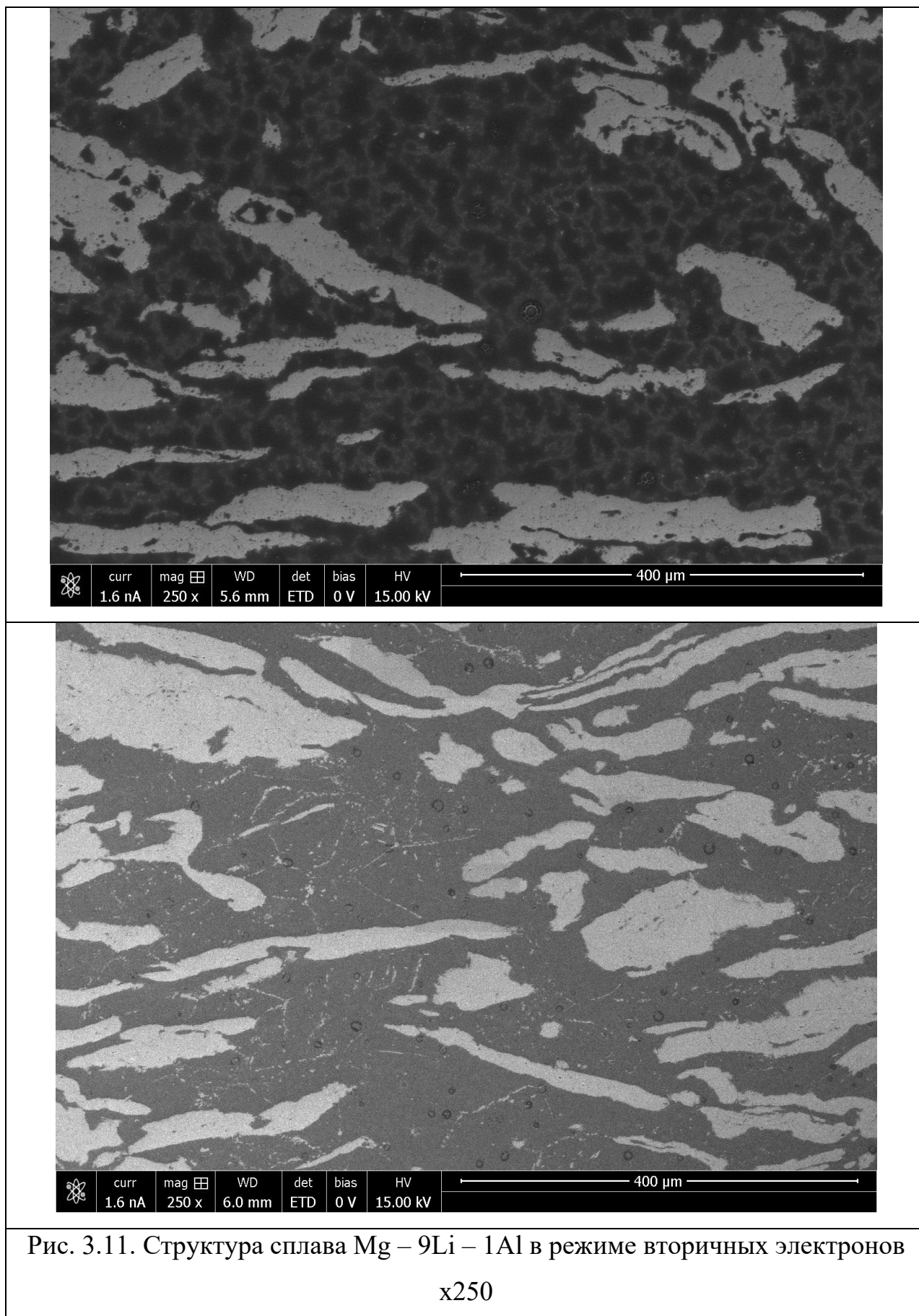
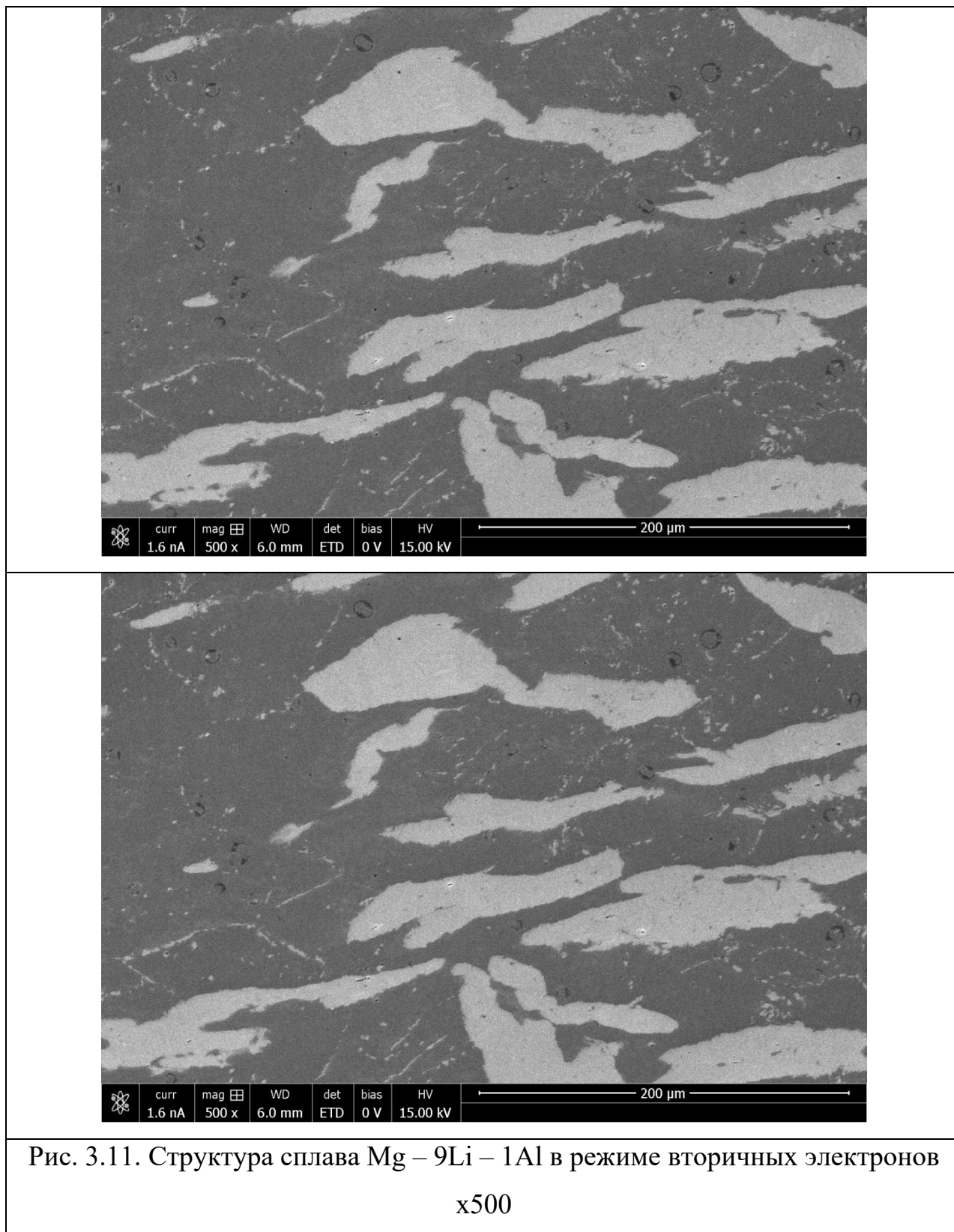


Рис. 3.11. Структура сплава Mg – 9Li – 1Al в режиме вторичных электронов  
x250



### 3.2. Текстура и анизотропия механических свойств 2 мм листов сплава Mg-9Li-1Al

На рис.3.12 (а – в) приведены рентгенограммы 2 мм листов сплава Mg-9Li-1Al, полученные от трех сечении, нормальных к НН, НП и ПН. В этом сплаве уже доминирует ОЦК твердый раствор на основе Li. На рентгенограммах заметны различия в соотношениях интенсивностей для разных рефлексов, что свидетельствует о наличии текстуры листа.

Анализ диффрактограмм позволил рассчитать полюсные плотности для 17 полюсов ГПУ  $\alpha$ -фазы и 6 полюсов ОЦК  $\beta$ -фазы и построить Согласно обратные полюсные фигуры для трех направлений для обеих фаз(рис. 3.9).

Анализ ОПФ показал, что в листах сплава Mg-9Li-1Al ГПУ твердый раствор характеризуется базисной текстурой с отклонением полюсов базиса в НП, а ОЦК твердый раствор текстурой  $\{110\}$ . Текстура ГПУ фазы соответствует текстуре прокатки магния, в то время как текстура ОЦК твердого раствора не соответствует текстуре прокатки ОЦК металлов, а полностью соответствует текстуре фазового превращения ГПУ фазы с базисной текстурой в ОЦК фазу с текстурой  $\{110\}$  в соответствии с ОС Бюргера:  $(0001)_{\text{ГПУ}} // (110)_{\text{ОЦК}}$ .

В листах сплава Mg-9Li-1Al обнаружена анизотропия пределов текучести и величины относительного удлинения (табл.3.1), характеризуемая более высоким пределом текучести (на 10%) в поперечном прокатке направлении и более высокой пластичностью в направлении прокатки (на 43%).

Для интерпретации взаимосвязи текстуры и анизотропии прочностных свойств рассчитали факторы Закса для базисного скольжения с помощью усреднения ориентационных факторов для трех ортогональных направлений листа (табл.3.1) в соответствии с уравнением (2.2).

Расчеты показали, что фактор Закса в ПН выше чем в НП на 36%. С учетом того, что количество  $\alpha$ -фазы составляет  $\sim 30\%$ , можно считать, что

анизотропия пределов текучести листов сплава (10%) полностью определяется текстурой  $\alpha$ -фазы.

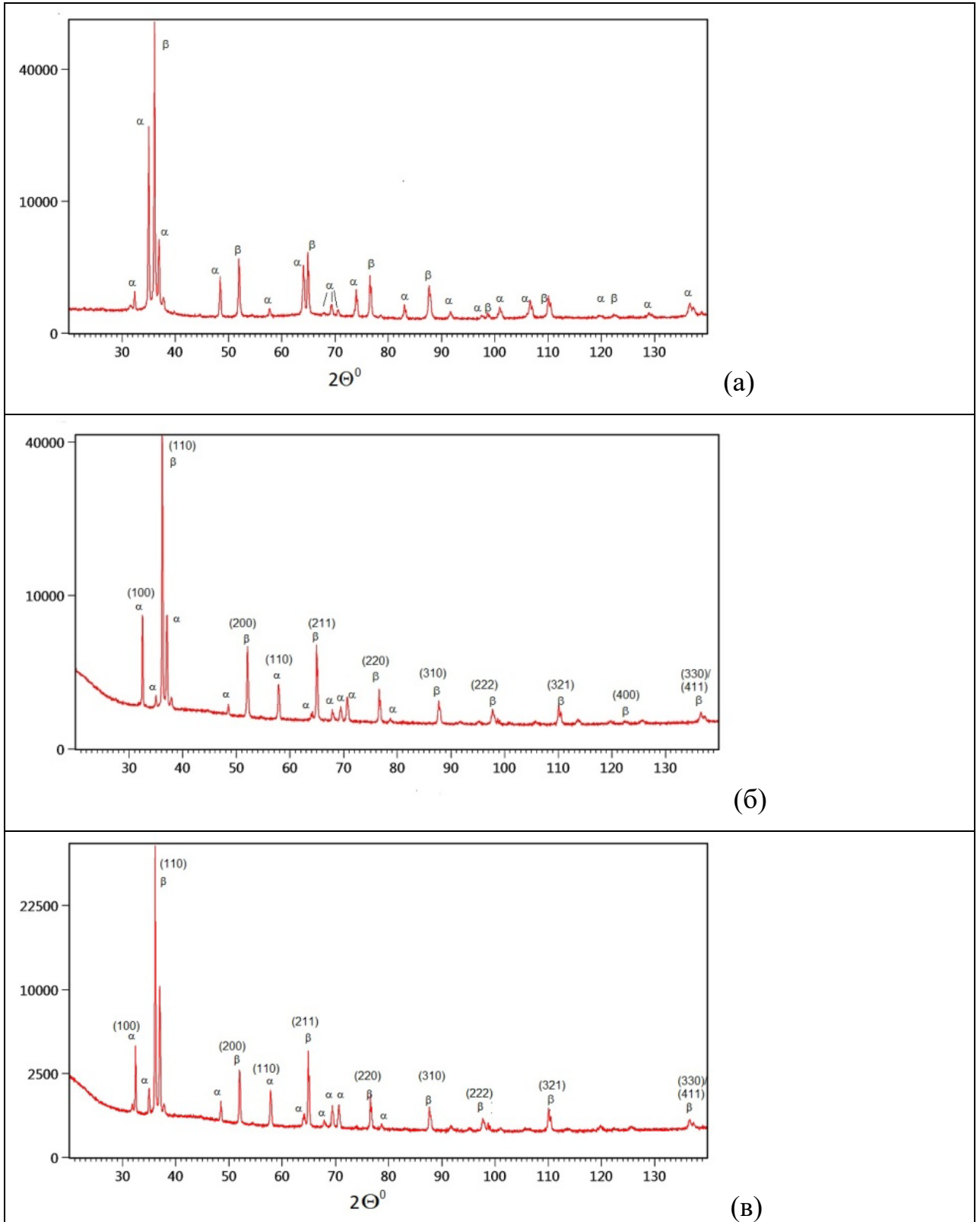


Рис.3.12.Рентгенограммы от 3-х сечений, нормальных направлениям НН, НП и ПН 2 мм листа сплава Mg-9Li-1Al: (а) НН; (б) НП; (в) ПН

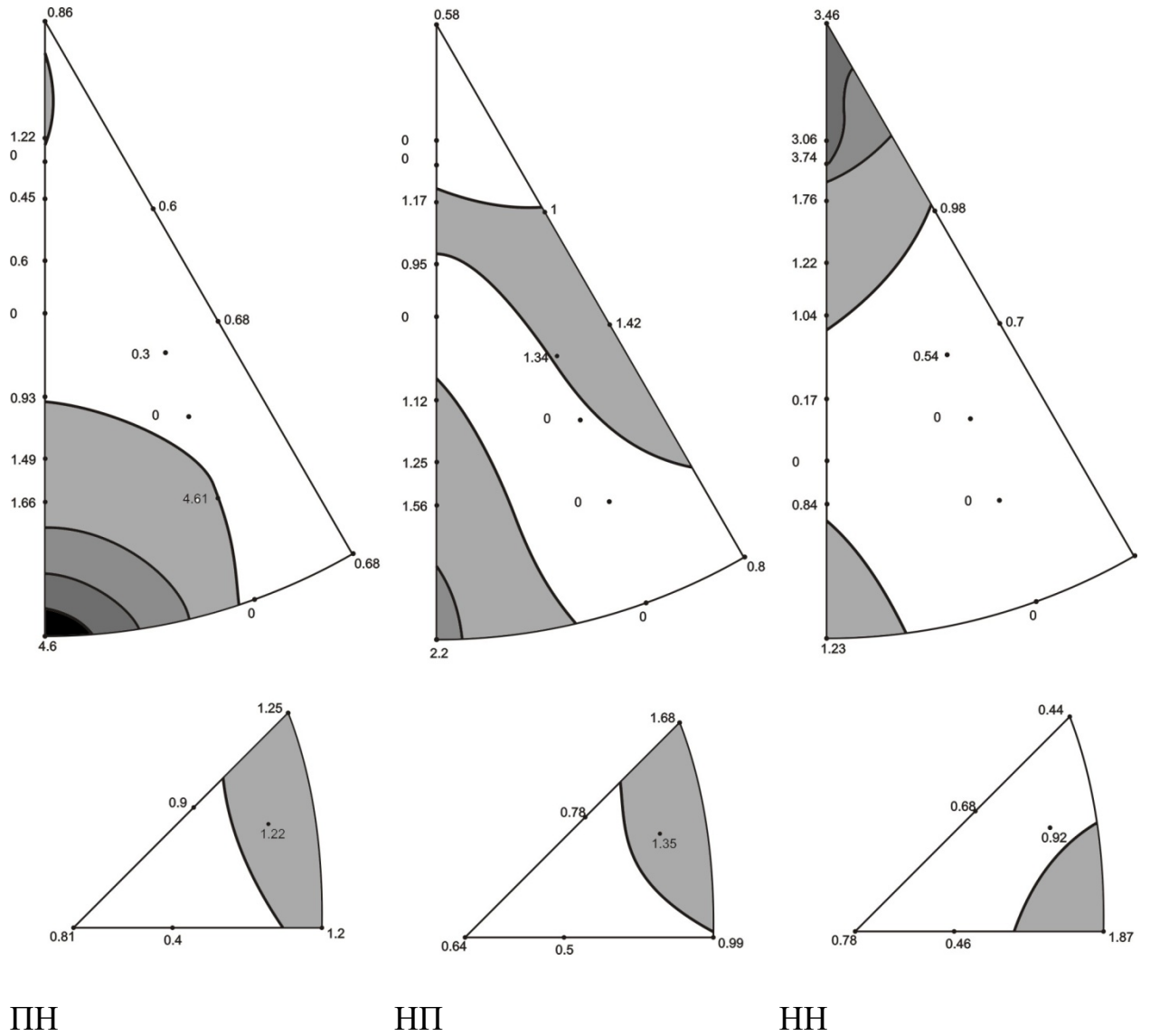


Рис. 3.13 Обратные полюсные фигуры для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз для трех ортогональных направлений 2 мм листа сплава Mg-9Li-1Al

Табл.3.1.

Результаты механических испытаний на растяжение для сплава Mg – 9Li – 1Al

	НП	ПН
$\sigma_{0,2}$ , [МПа]	176	195
$\sigma_B$ , [МПа]	215	220
$\delta$ , %	28,5	16,7
$\psi$ , %	42,3	26,6

Табл. 3.2.

Порядок расчета факторов Закса для трех ортогональных направлений листа сплава Mg – 9Li – 1Al.

	$\psi$	$P_{hkl}$			$\Phi_{\text{баз}}$	$\Phi_{\text{баз}}$		
		НП	ПН	НН		$P_{hkl}$	НП	ПН
2	0	0.58	0.9	3.5	0.000	0.000	0.000	0.000
1015	20.2	0.7	1.2	3	0.280	0.196	0.337	0.841
1014	24.7	0.7	0.6	2.7	0.329	0.230	0.197	0.887
1013	31.5	1.2	0.5	1.8	0.386	0.463	0.193	0.694
1012	42.6	1	0.6	1.2	0.431	0.431	0.259	0.518
2023	50.8	0.8	0.7	1	0.424	0.339	0.297	0.424
1011	61.5	1.1	0.9	0.2	0.364	0.400	0.327	0.073
3032	70.1	1.2	1.5	0.4	0.278	0.333	0.416	0.111
2021	74.8	1.6	1.7	0.8	0.219	0.351	0.373	0.175

1010	90	2.2	4.6	1.2	0.000	0.000	0.000	0.000	
1124	38.5	1	0.6	1	0.487	0.487	0.292	0.487	
1122	57.9	1.4	0.7	0.7	0.450	0.631	0.315	0.315	
1120	90	0.8	0.7	0.1	0.000	0.000	0.000	0.000	
1233	58.3	1.3	0.3	0.5	0.439	0.570	0.132	0.219	
1232	67.7	0.8	0.8	0.2	0.345	0.276	0.276	0.069	
1231	78.4	0.8	1.6	0.2	0.194	0.155	0.310	0.039	
1230	90	0.8	0.8	0.2	0.000	0.000	0.000	0.000	
						$\Phi_{\text{cp}}=$	0.270	0.199	0.260
						$M_{\text{cp}}=$	3.697	5.021	3.853

### Выводы по главе 3

1. Исследования сплавов магния с 5-9 % Li показали, что в сплаве Mg-5Li-3Al формируется твердый раствор лития в магнии с ГПУ решеткой с периодами решетки  $a=318,4$  нм и  $c=512,2$  нм; в сплавах Mg-7Li-5Al и Mg-9Li-1Al кроме ГПУ твердого раствора присутствует также твердый раствор магния в литии с ОЦК решеткой и периодом 351,4 нм
2. В листах сплава Mg-9Li-1Al ГПУ твердый раствор характеризуется базисной текстурой с отклонением полюсов базиса в НП, а ОЦК твердый раствор текстурой  $\{110\}$ . Текстура ГПУ фазы соответствует текстуре прокатки магния, в то время как текстура ОЦК твердого раствора соответствует не текстуре прокатки ОЦК металлов, а текстуре фазового превращения ГПУ фазы с базисной текстурой в ОЦК фазу с текстурой  $\{110\}$  в соответствии с ОС Бюргера для ГПУ→ОЦК превращения.
3. В листах сплава Mg-9Li-1Al обнаружена анизотропия пределов текучести и величины относительного удлинения, характеризуемая



более высоким пределом текучести (на 10%) в поперечном прокатке направлении и более высокой пластичностью в направлении прокатки (на 43%).

4. Показано, что анизотропия пределов текучести (10%) полностью определяется текстурой ГПУ фазы, поскольку фактор Закса в ПН выше чем в НП на 36%, при этом доля ГПУ фазы составляет ~ 30%.

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕФОРМАЦИИ И АНИЗОТРОПИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ МА14, ВМД7 И MG-5LI-3AL

### *4.1. Изменение текстуры прутков сплавов при испытании на сжатие*

В этой главе с помощью построения обратных полюсных фигур на последовательных стадиях испытания сжатием на 1-6% в долевом и поперечном направлениях пресованных прутков из сплавов МА2-1 (Mg-Al-Zn), МА14 (Mg-Zn-Zr), ВМД7-1 (Mg-Y-Nd-Zn-Zr) и Mg-5Li-3Al определяли влияние легирования на действующие механизмы деформации. Рассчитывали ориентационные факторы Закса для базисного скольжения и оценивали вклад текстуры и механизма деформации в анизотропию механических свойств при испытании на растяжение и сжатие.

**Сплав МА2-1.** На рис.4.1-4.4 приведены ОПФ для прутка из сплава МА2-1 в исходном состоянии (рис. 4.1) и испытанных на сжатие в ОН со степенью деформации 2% (рис.4.2), 4% (рис.4.3) и 5,6% (рис.4.4). В исходном состоянии текстура прутка имеет типичную для текстуры пресования ГПУ сплавов выраженную призматическую текстуру (рис.4.1). С увеличением степени деформации происходит переориентация зерен призматической текстуры в базисную ориентировку, что однозначно свидетельствует об активности «растягивающего» двойникования (РД), которое действует при растяжении вдоль оси «с» и сжатии вдоль оси «а» ГПУ решетки. Это двойникование дает переориентировку на  $86,5^{\circ}$ , что почти точно соответствует переориентации от призмы к базису. На рис. 4.5, 4.6 приведены ОПФ для образцов сплава, испытанных на сжатие вдоль ПН. Видно, что для них текстура практически не меняется, что свидетельствует об активности базисного скольжения. Это соответствует текстуре исходного прутка, в котором присутствует большая доля зерен, ориентированных

благоприятно для базисного скольжения. Естественно, что для любого вида скольжения деформация менее 10% практически не влияет на текстуру.

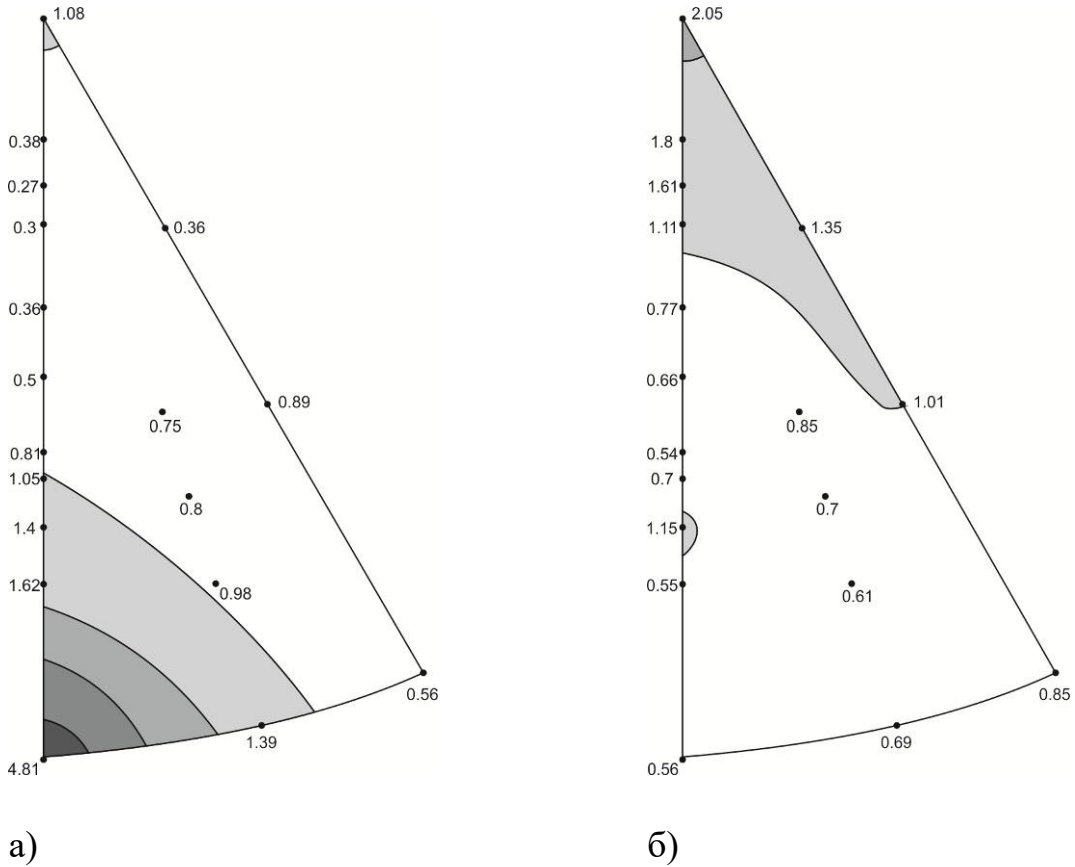


Рис 4.1. ОПФ для прутка сплава МА2-1 в исходном состоянии: а) для направления ОН, б) для направления ПН

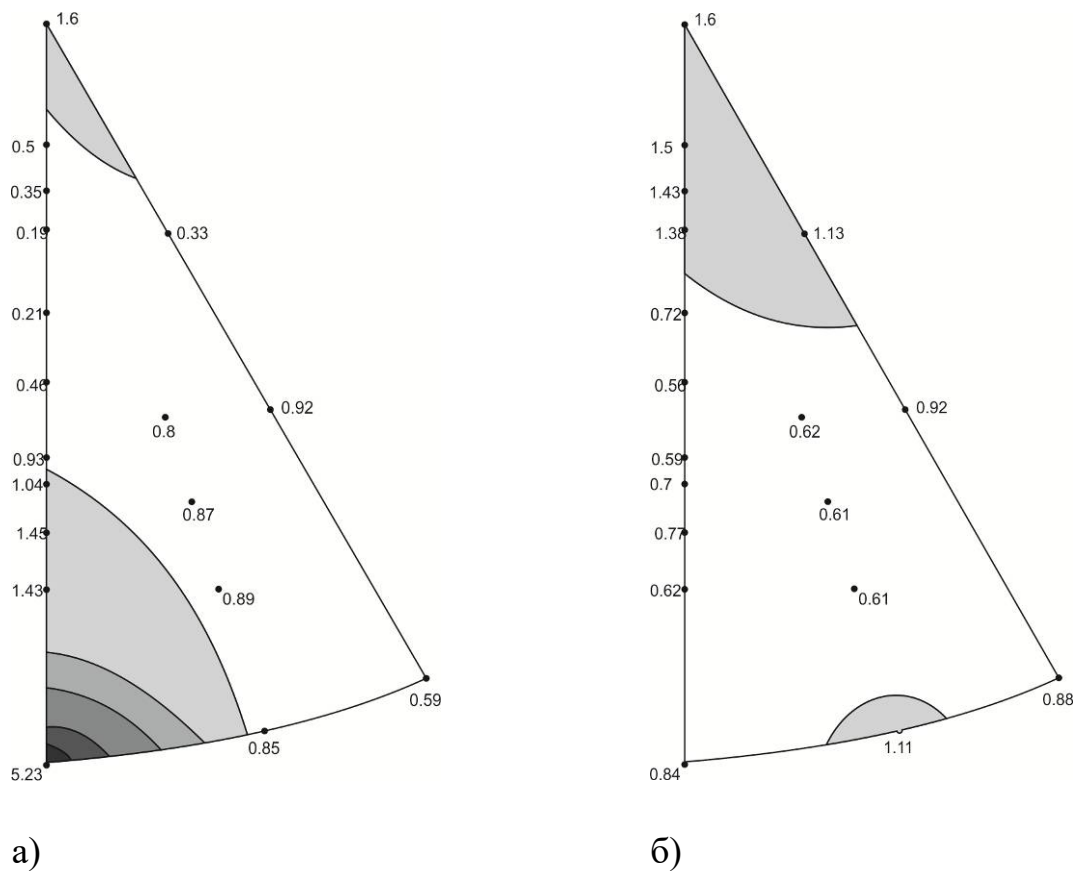
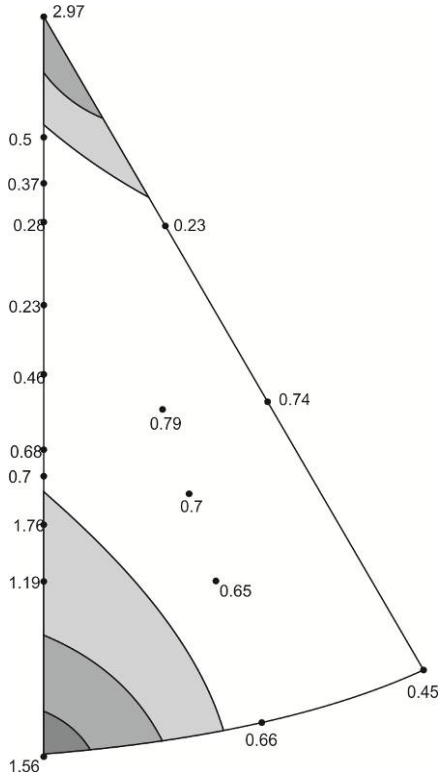
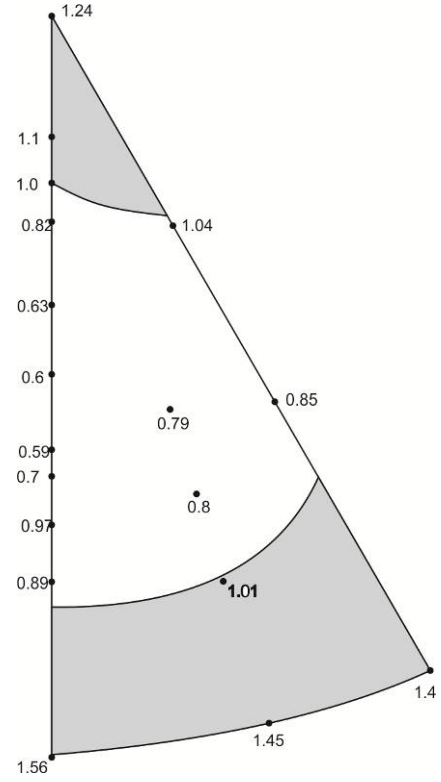


Рис 4.2 ОПФ для прутка сплава МА2-1 при деформации  $\epsilon=2,0\%$  по оси ОН:  
 а) для направления ОН, б) для направления ПН

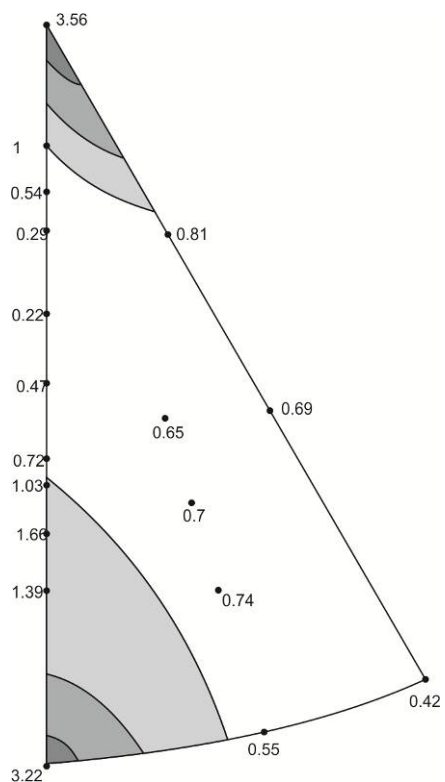


a)

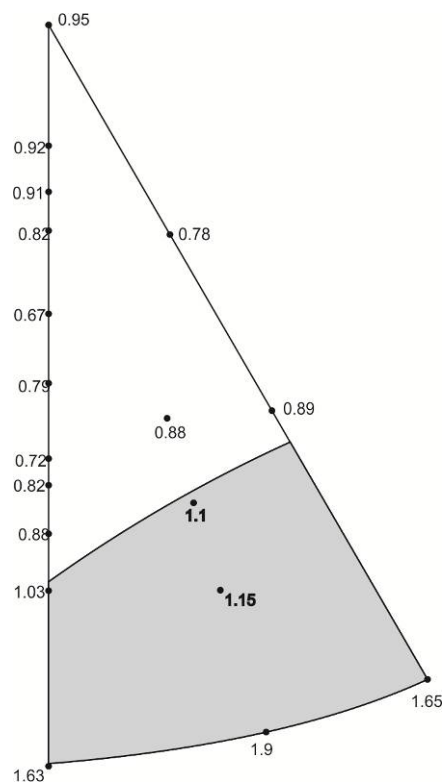


б)

Рис 4.3. ОПФ для прутка сплава МА2-1 при деформации  $\varepsilon=4,0\%$  по оси ОН:  
 а) для направления ОН, б) для направления ПН



а)



б)

Рис 4.4. ОПФ для прутка сплава МА2-1 при деформации  $\epsilon=5,6\%$  по оси ОН: а) для направления ОН, б) для направления ПН

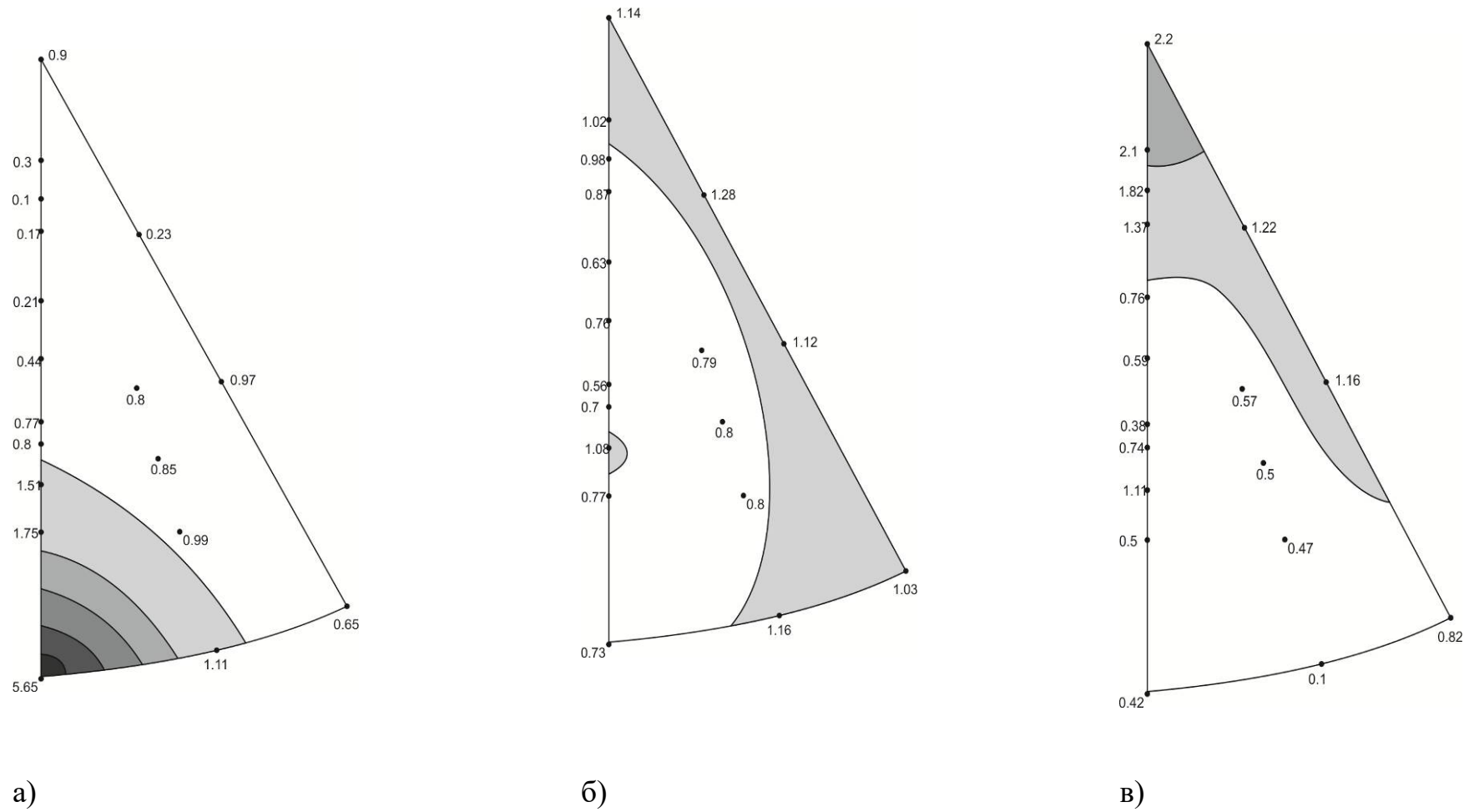


Рис 4.5 ОПФ прутка МА2-1 при  $\varepsilon=1,6\%$  по оси ПН: а) для ОН, б) для ПН, в) для оси сжатия (ПН2)

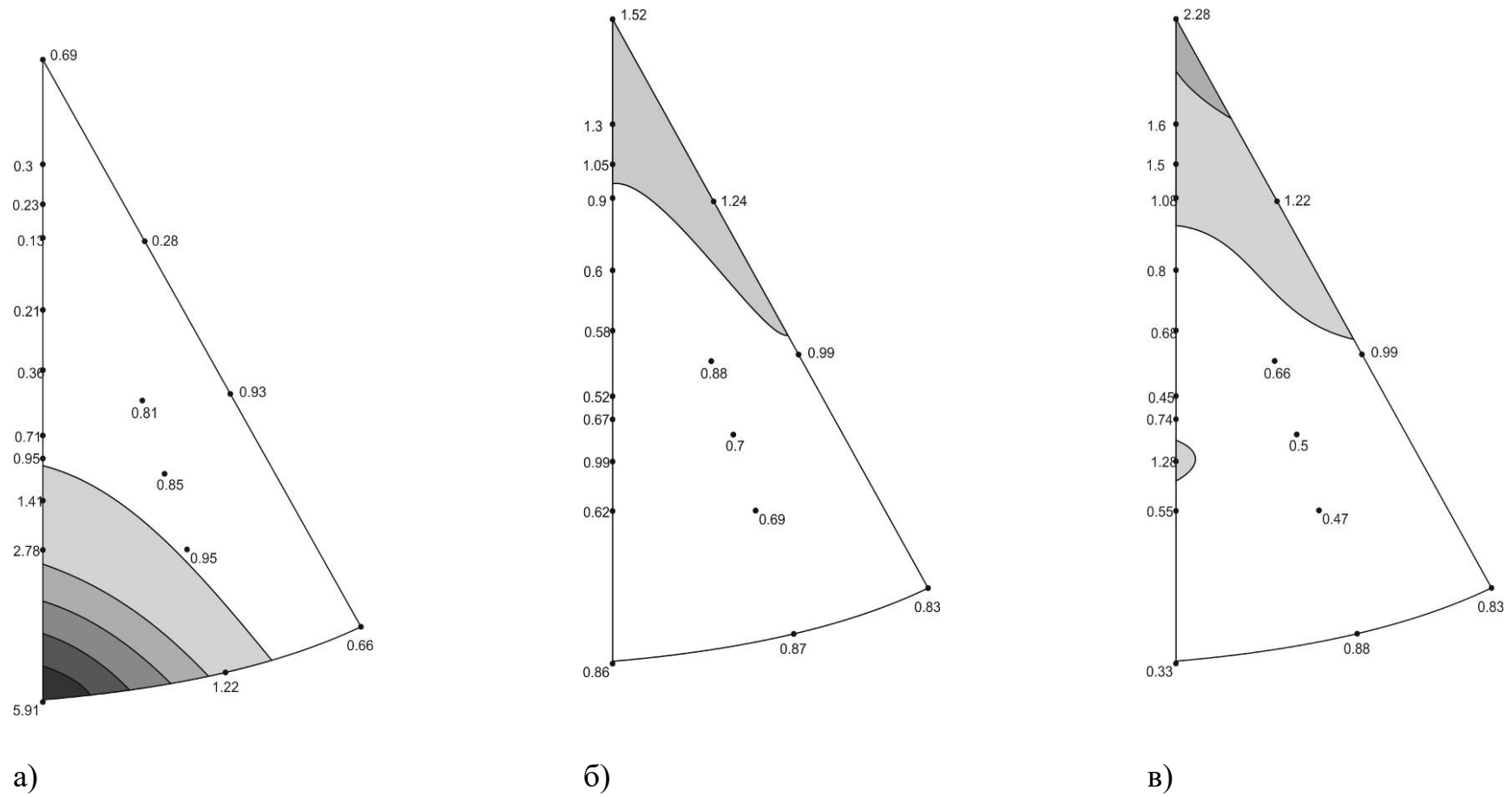
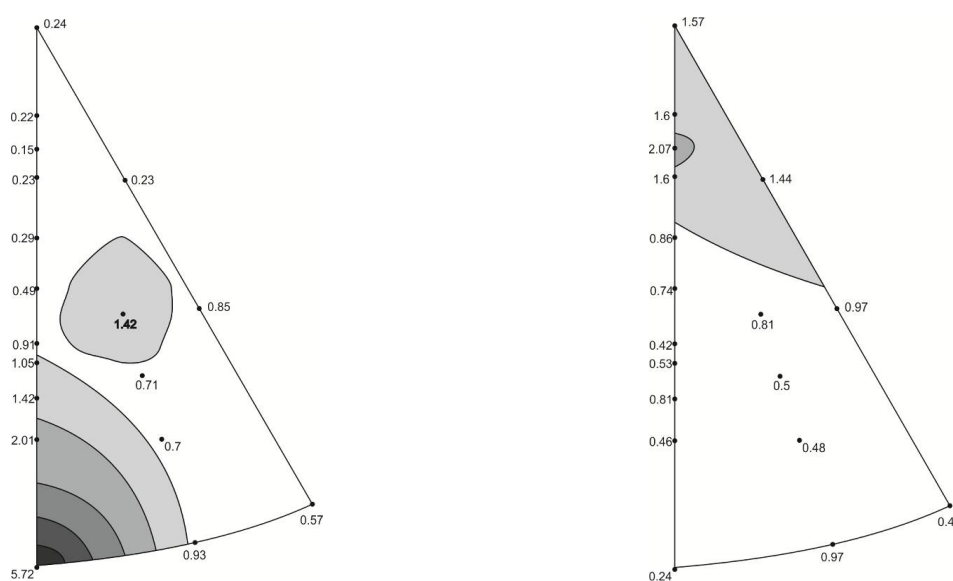


Рис 4.6. ОПФ прутка МА2-1 при  $\epsilon=3,6\%$  по оси ПН: а) для ОН, б) для ПН, в) для оси сжатия (ПН2)



**Сплав МА-14.** На рис.4.7-4.10 приведены ОПФ для прутка из сплава МА14 в исходном состоянии (рис. 4.7) и испытанных на сжатие в ОН со степенью деформации 1,6% (рис.4.8), 3,2% (рис.4.9) и 5,7% (рис.4.10). В исходном состоянии текстура прутка имеет типичную для текстуры прессования ГПУ сплавов выраженную призматическую текстуру (рис.4.7), которая даже более интенсивная по сравнению со сплавом МА2-1 (рис.4.1). С увеличением степени деформации также как и для МА2-1, происходит переориентация зерен призматической текстуры в базисную ориентировку, что также однозначно свидетельствует об активности «растягивающего» двойникования (РД),

На рис. 4.11, 4.12 приведены ОПФ для образцов сплава, испытанных на сжатие вдоль ПН. Видно, что для них текстура также как и для МА2-1 практически не меняется, что свидетельствует об активности базисного скольжения. Это соответствует текстуре исходного прутка, в котором присутствует большая доля зерен, ориентированных благоприятно для базисного скольжения.



а) б)  
Рис, 4,7 ОПФ для прутка сплава МА14 в исходном состоянии: а) для направления ОН, б) для направления ПН

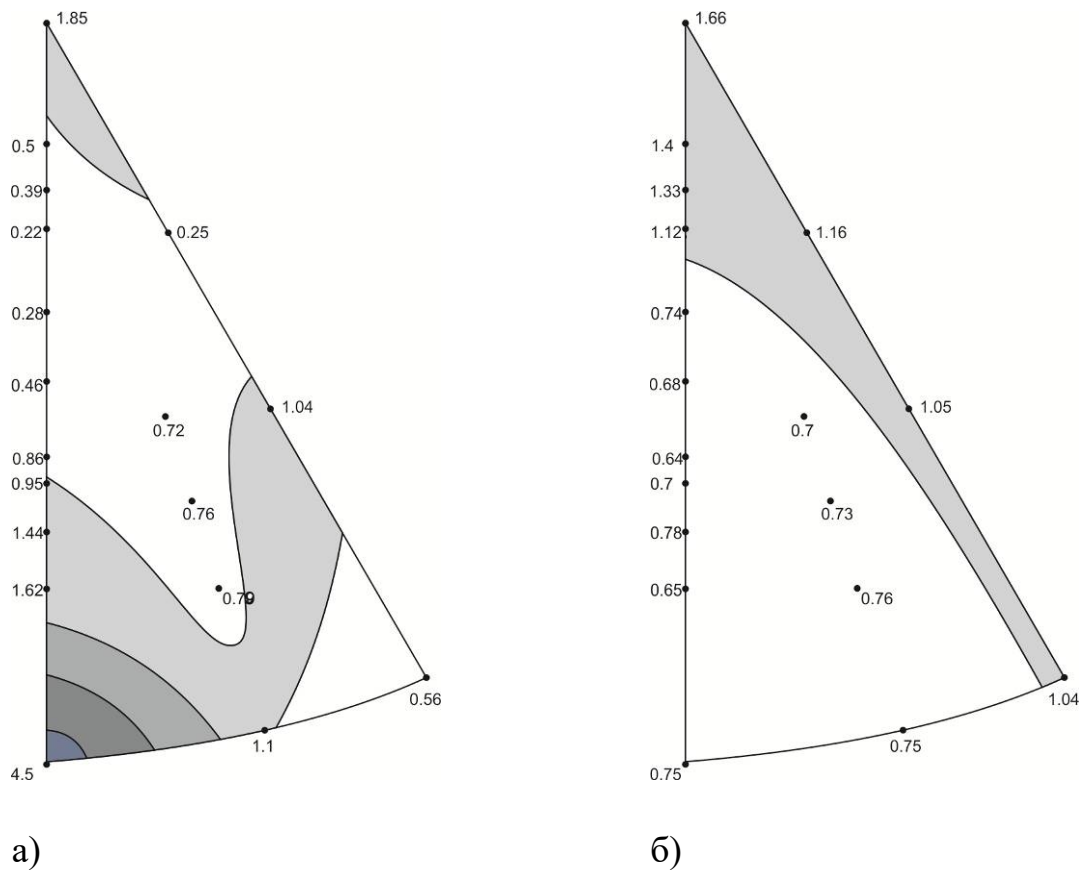
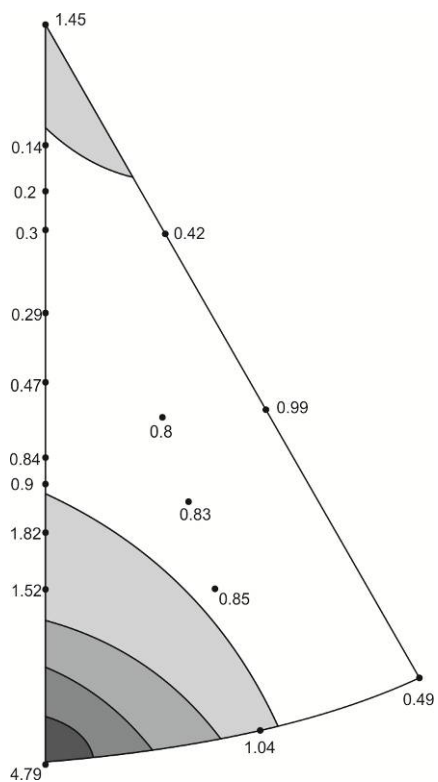
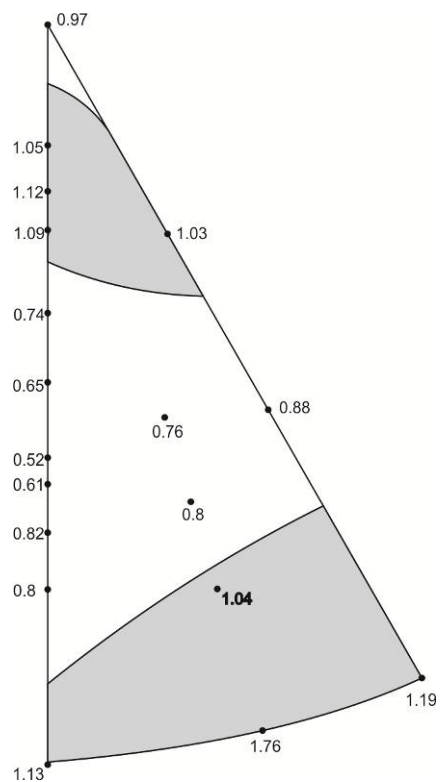


Рис 4.8. ОПФ для прутка сплава МА14 при деформации  $\varepsilon=1,6\%$  по оси ОН:  
а) для направления ОН, б) для направления ПН

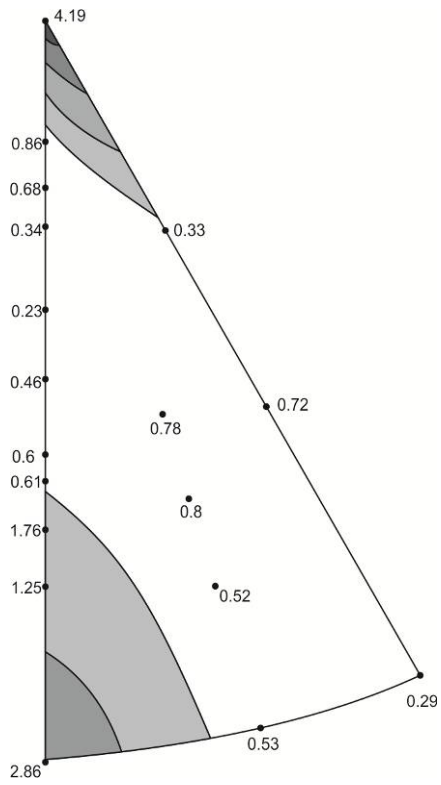


a)

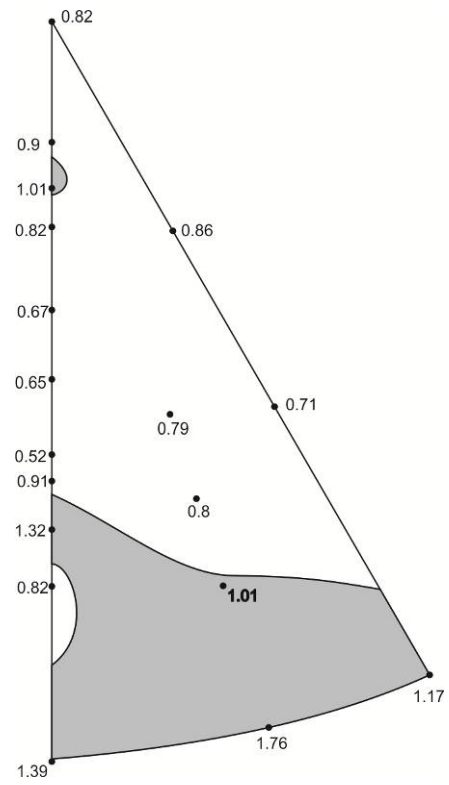


б)

Рис 4.9 ОПФ для прутка сплава МА14 при деформации  $\varepsilon=3,2\%$  по оси ОН:  
 а) для направления ОН, б) для направления ПН



а)



б)

Рис 4.10 ОПФ для прутка сплава МА14 при деформации  $\varepsilon=5,7\%$  по оси ОН:  
 а) для направления ОН, б) для направления ПН

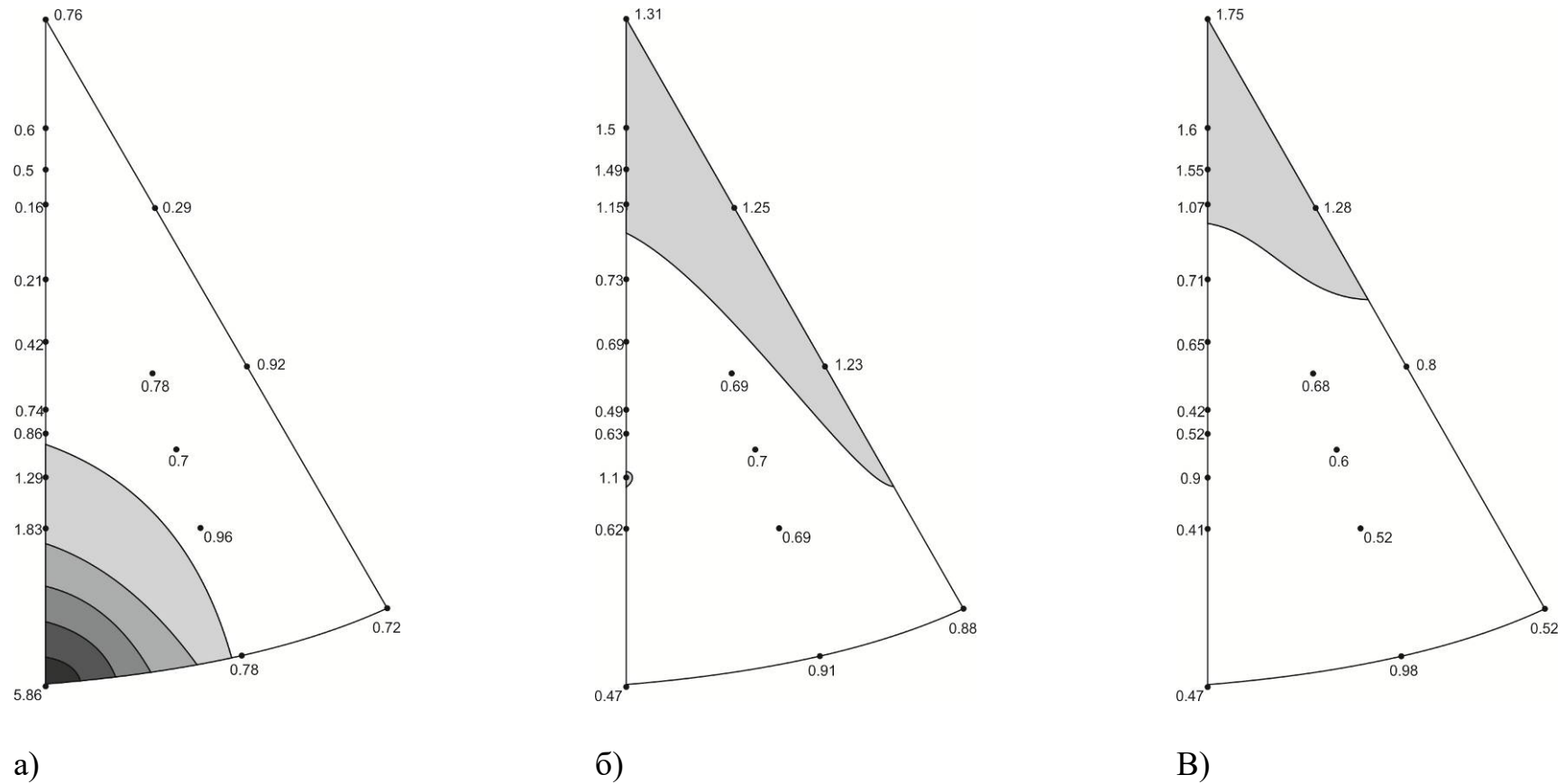
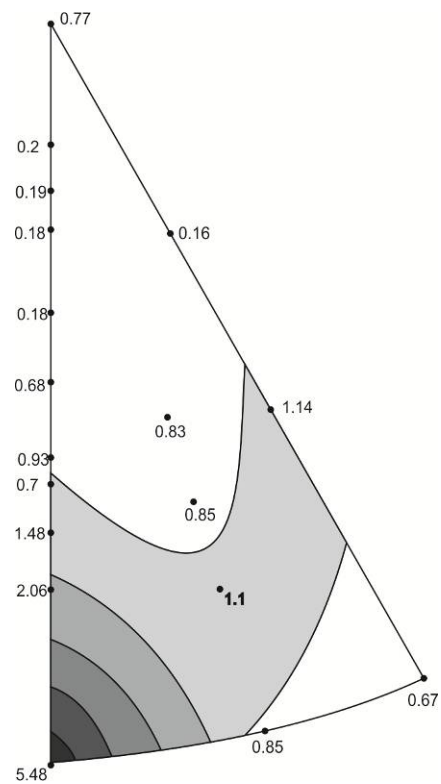
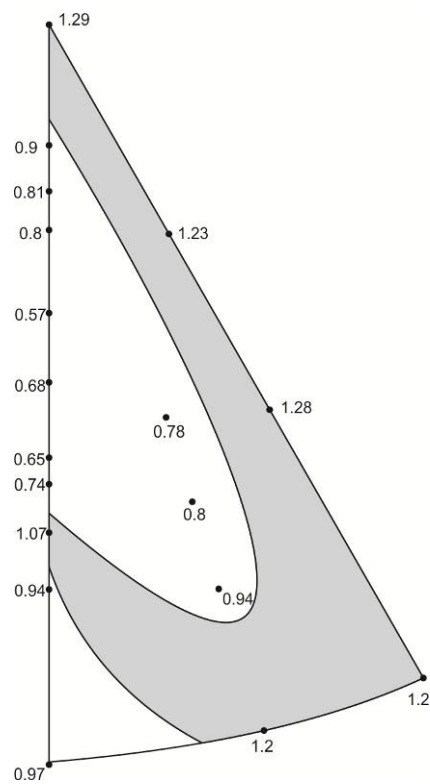


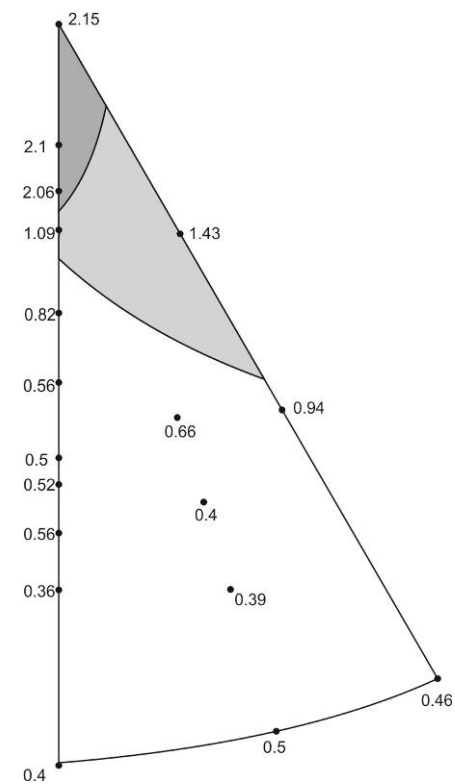
Рис 4.11 ОПФ прутка МА14 при  $\epsilon=1\%$  по оси ПН: а) для ОН, б) для ПН, в) для оси сжатия (ПН2)



а)



б)



в)

Рис 4.12 ОПФ прутка МА14 при  $\varepsilon=4,2\%$  по оси ПН: а) для ОН, б) для ПН, в) для оси сжатия (ПН2)

**Сплав ВМД7-1.** На рис.4.13-4.16 приведены ОПФ для прутка из сплава МА14 в исходном состоянии (рис.4.13) и испытанных на сжатие в ОН со степенью деформации 1,1% (рис.4.14), 3,2% (рис.4.15) и 5,2% (рис.4.16). В исходном состоянии текстура прутка имеет текстуру прессования призматического типа, но менее выраженную (рис.4.13), чем для сплавов МА2-1 (рис.4.1) и МА14 (рис.4.7). С увеличением степени деформации в отличие от МА2-1 и МА14 не происходит переориентации зерен призматической текстуры в базисную ориентировку, что свидетельствует о блокировке РД. Это результат легирования иттрием, который приводит к упорядочению твердого раствора, что препятствует двойникованию, которое нарушает «порядок» решетки. В результате при растяжении и сжатии действует призматическое скольжение. В результате сплав проявляет аномальную для магниевых сплавов анизотропию, когда прочность на сжатие выше, чем на растяжение, что свойственно большинству металлов. И только для магниевых сплавов характерно, что вдоль оси прутка прочность на растяжение превосходит прочность на сжатие из-за легкости РД.

Текстура сплава при испытании в ПН не меняется (рис. 4.17, 4.18), что свидетельствует об активности базисного скольжения. Таким образом, сплав ВМД7-1 существенно отличается от сплавов МА2-1 и МА14 как по интенсивности текстуры, так и по характеру анизотропии свойств, которая определяется спецификой механизма деформации, связанного с легированием иттрием.

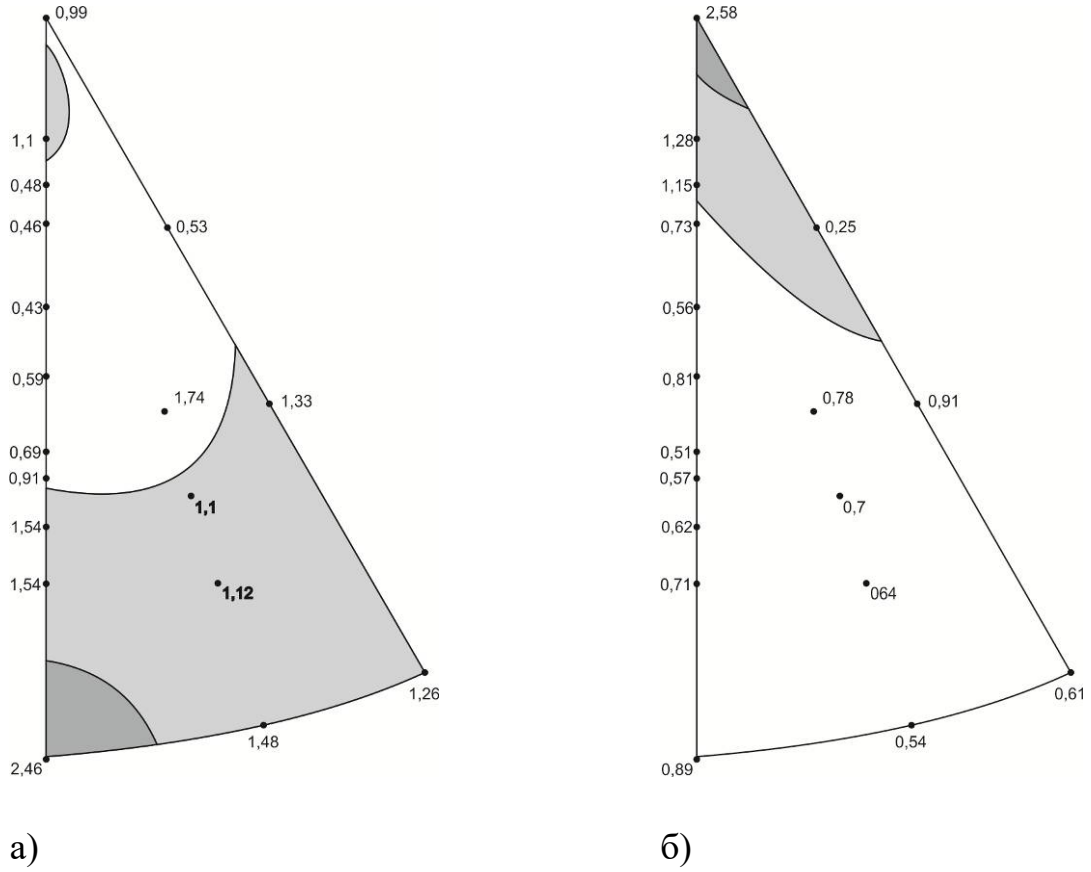
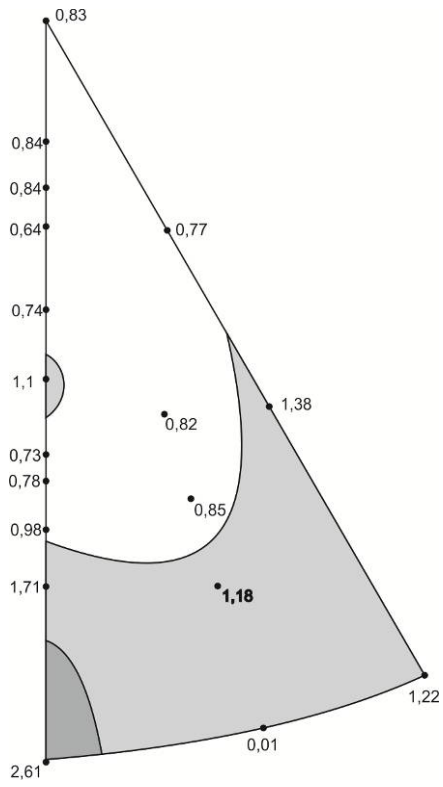
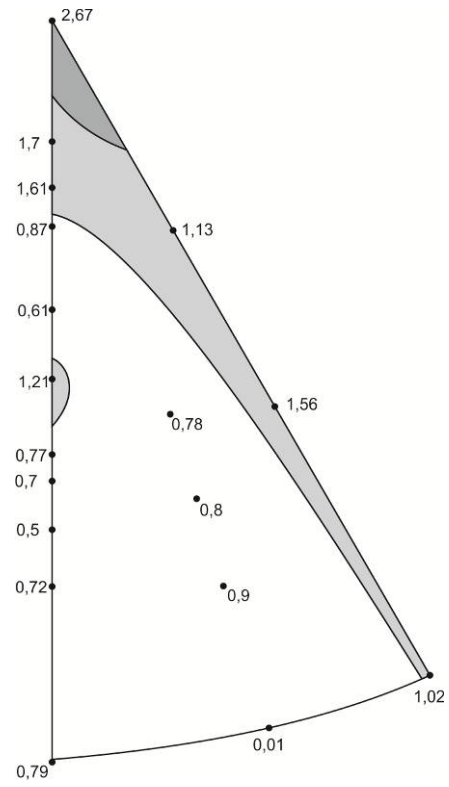


Рис 4.13 ОПФ для прутка сплава ВМД7-1 в исходном состоянии: а) для направления ОН, б) для направления ПН



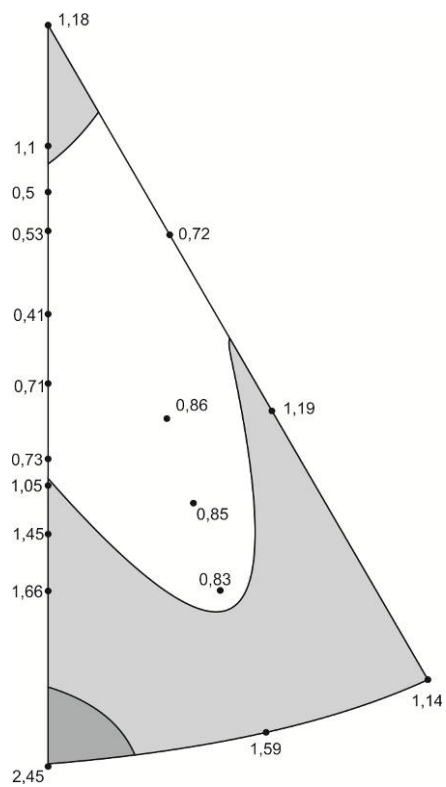


а)

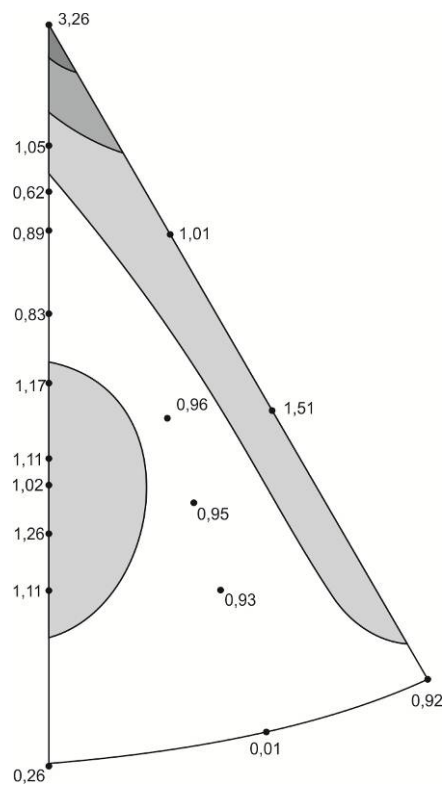


б)

Рис 4.14. ОПФ для прутка сплава ВМД7-1 при деформации  $\varepsilon=1,1\%$  по оси ОН: а) для направления ОН, б) для направления ПН

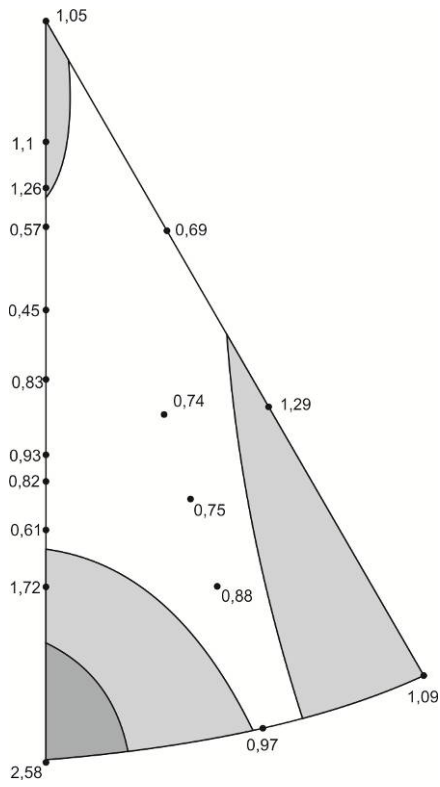


а)

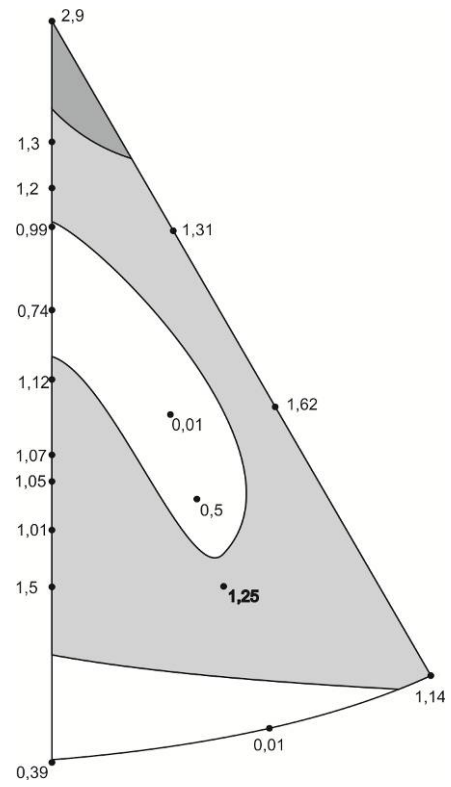


б)

Рис 4.15 ОПФ для прутка сплава ВМД7-1 при деформации  $\varepsilon=3,2\%$  по оси ОН: а) для направления ОН, б) для направления ПН



а)



б)

Рис 4.16. ОПФ для прутка сплава ВМД7-1 при деформации  $\varepsilon=5,2\%$  по оси ОН: а) для направления ОН, б) для направления ПН

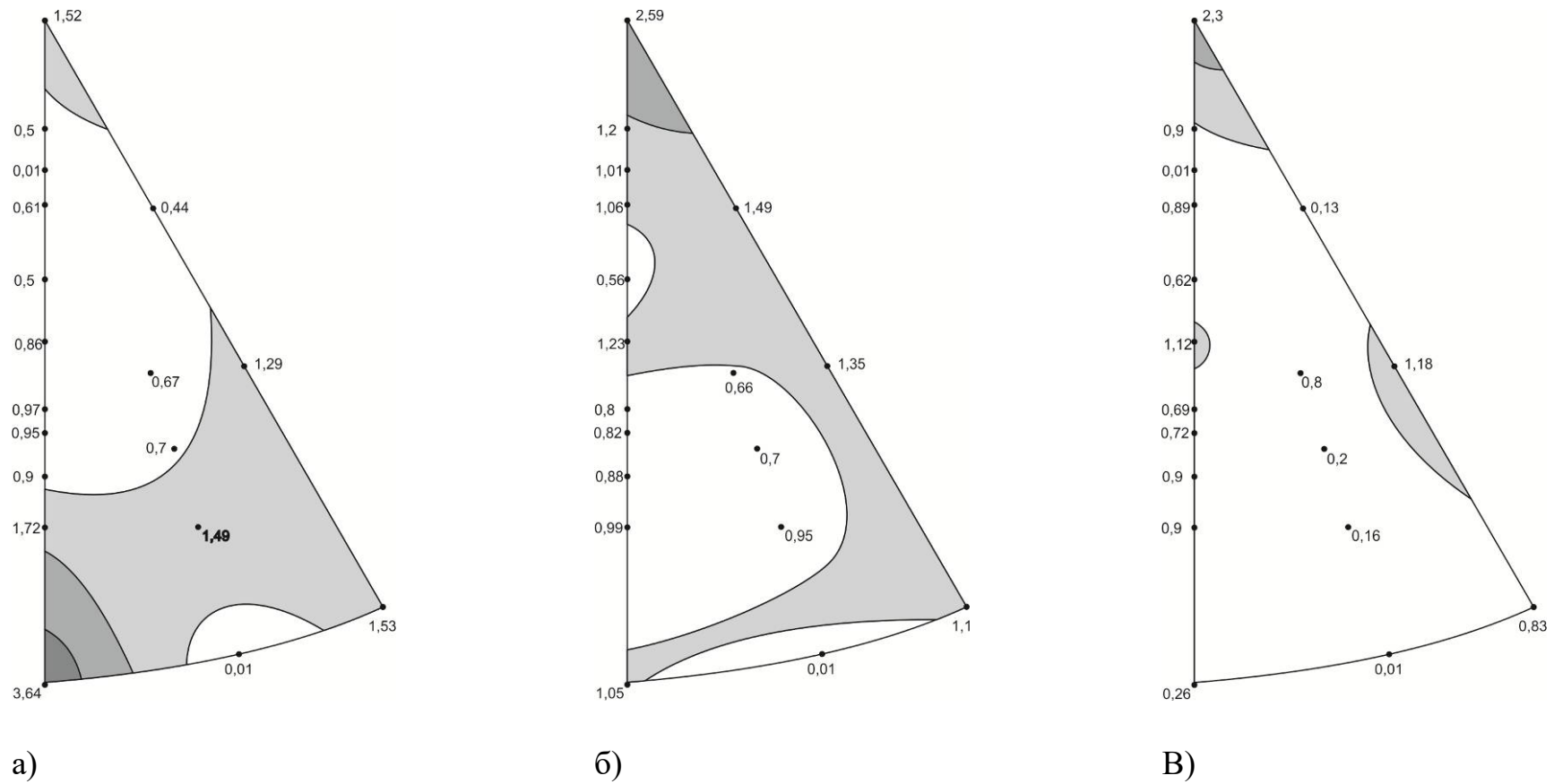


Рис 4.17 ОПФ прутка ВМД7-1 при  $\epsilon=1,5\%$  по оси ПН: а) для ОН, б) для ПН, в) для оси сжатия (ПН2)

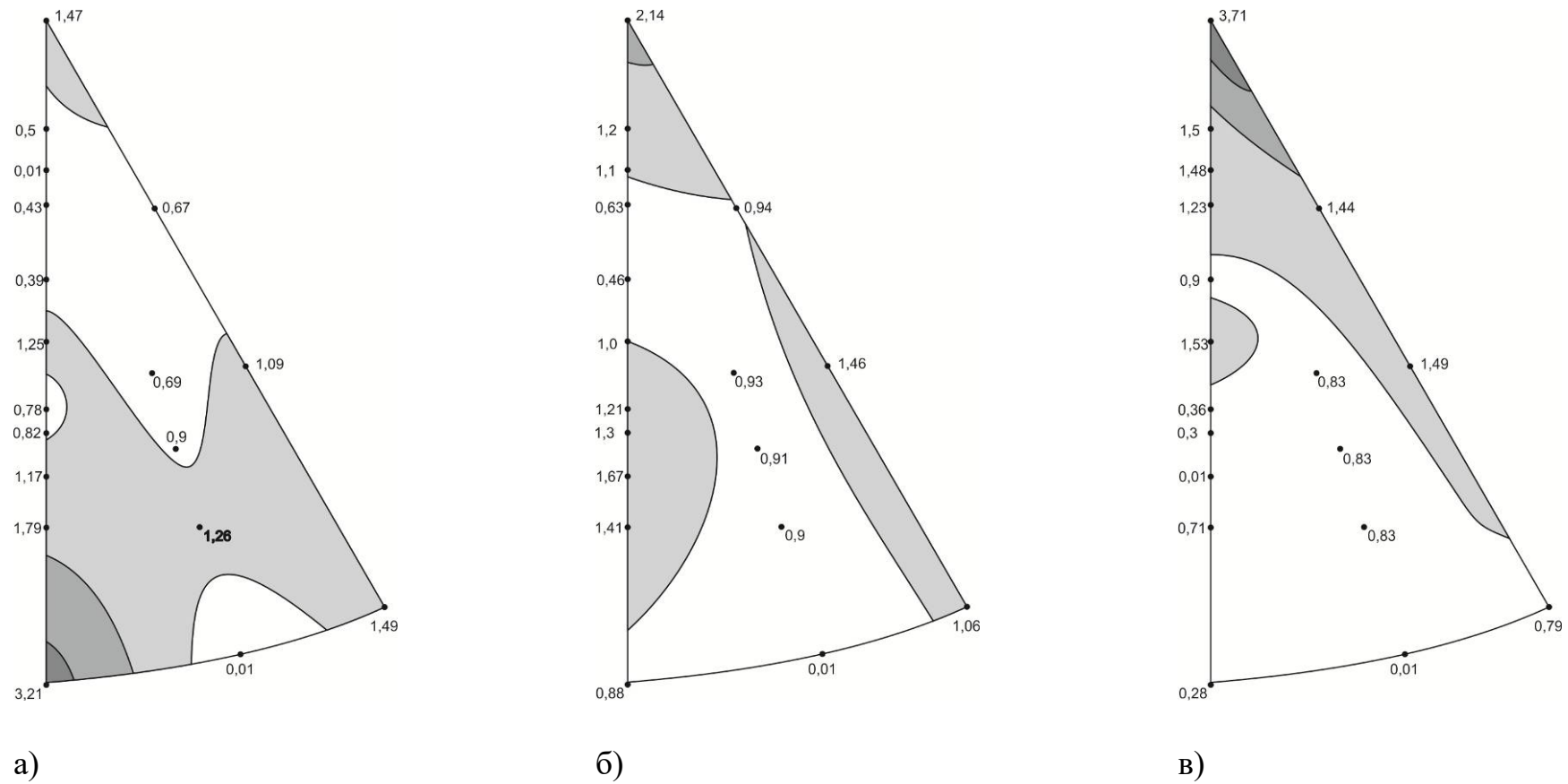


Рис 4.18. ОПФ прутка ВМД7-1 при  $\varepsilon=4,4\%$  по оси ПН: а) для ОН, б) для ПН, в) для оси сжатия (ПН2)

**Сплав Mg -5Li-3Al.** На рис.4.19-4.22 приведены ОПФ для прутка из сплава Mg -5Li-3Al в исходном состоянии (рис. 4.19) и испытанных на сжатие в ОН со степенью деформации 1,7% (рис.4.20), 3,6% (рис.4.21) и 5,5% (рис.4.22). В исходном состоянии текстура прутка имеет текстуру прессования призматического типа, но менее выраженную (рис.4.19), чем для сплавов МА2-1 (рис.4.1) и МА14 (рис.4.7) и близкую к текстуре сплава ВМД7-1 (рис.4.13). С увеличением степени деформации в отличие от МА2-1, МА14 и аналогично сплаву ВМД7-1 не происходит переориентации зерен призматической текстуры в базисную ориентировку, что свидетельствует о блокировке РД и активности призматического скольжения.

Текстура сплава при испытании в ПН не меняется (рис. 4.23, 4.24), что свидетельствует об активности базисного скольжения.

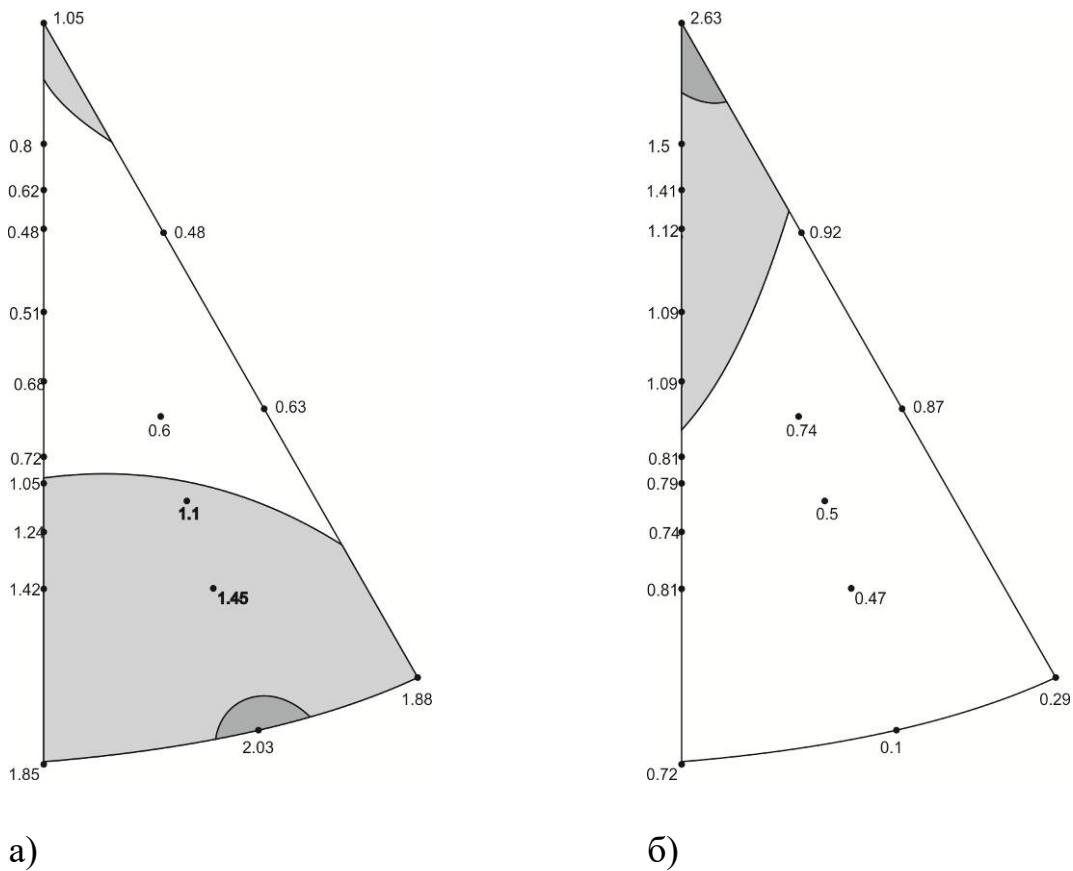
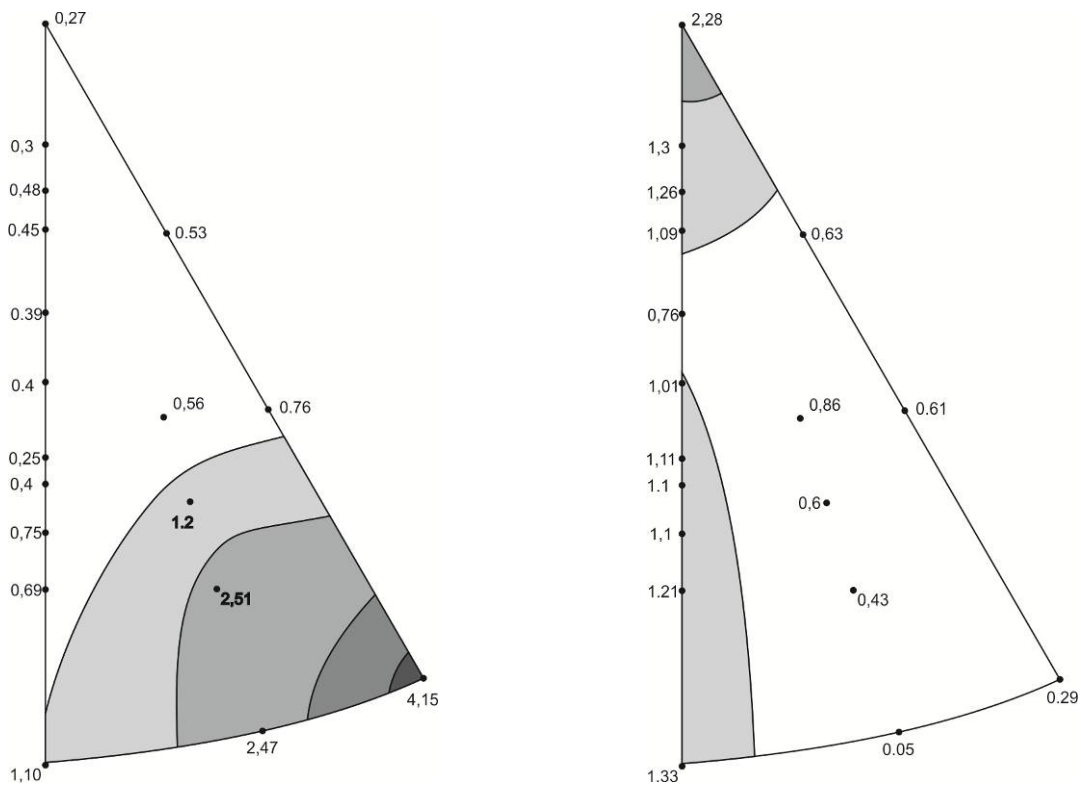


Рис 4.19 ОПФ для прутка сплава Mg-Li в исходном состоянии: а) для направления ОН, б) для направления ПН



а)

б)

Рис 4.20. ОПФ для прутка сплава Mg-Li при деформации  $\varepsilon=1,7\%$  по оси ОН:

а) для направления ОН, б) для направления ПН

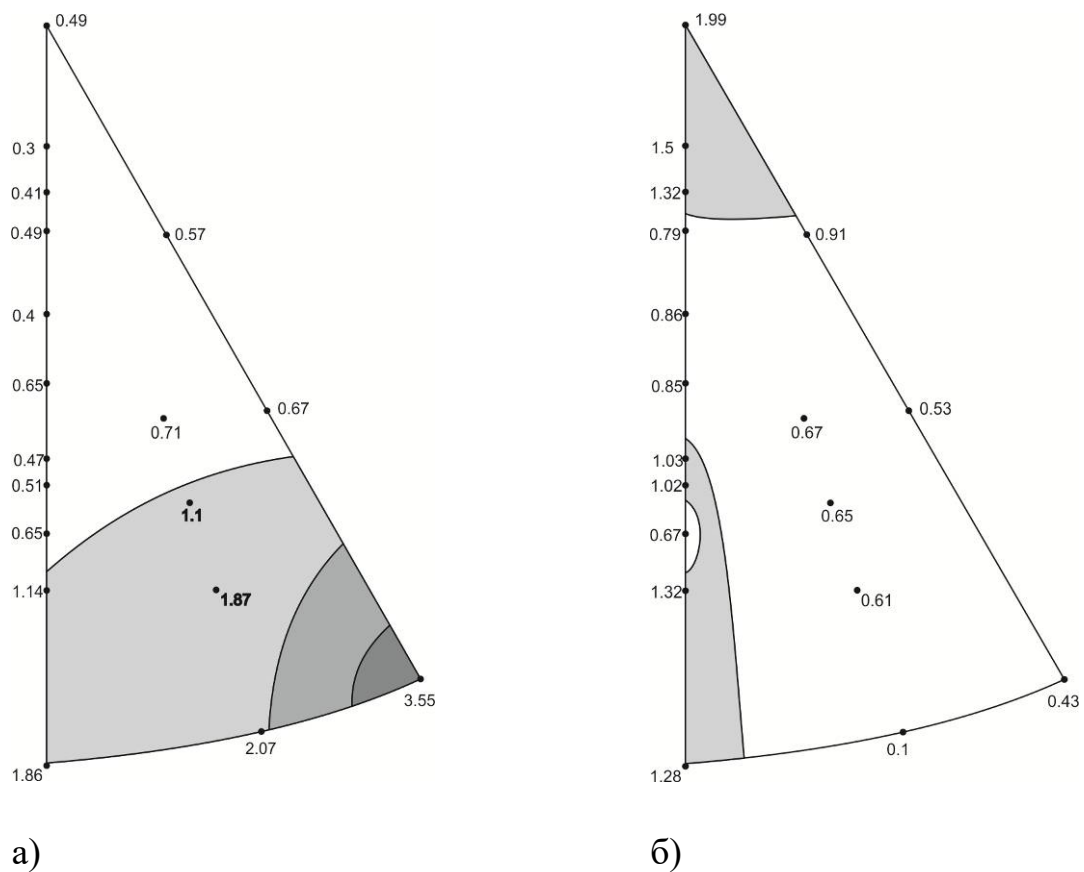
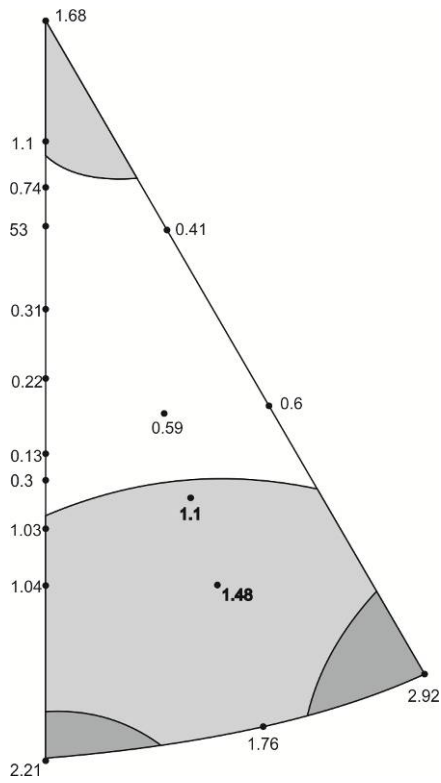
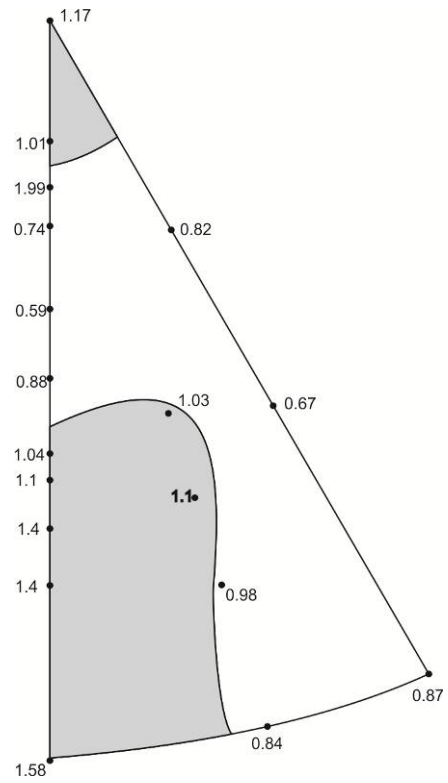


Рис 4.21. ОПФ для прутка сплава Mg-Li при деформации  $\epsilon=3,6\%$  по оси ОН:  
 а) для направления ОН, б) для направления ПН





а)



б)

Рис 4.22. ОПФ для прутка сплава Mg-Li при деформации  $\epsilon=5,5\%$  по оси ОН: а) для направления ОН, б) для направления ПН

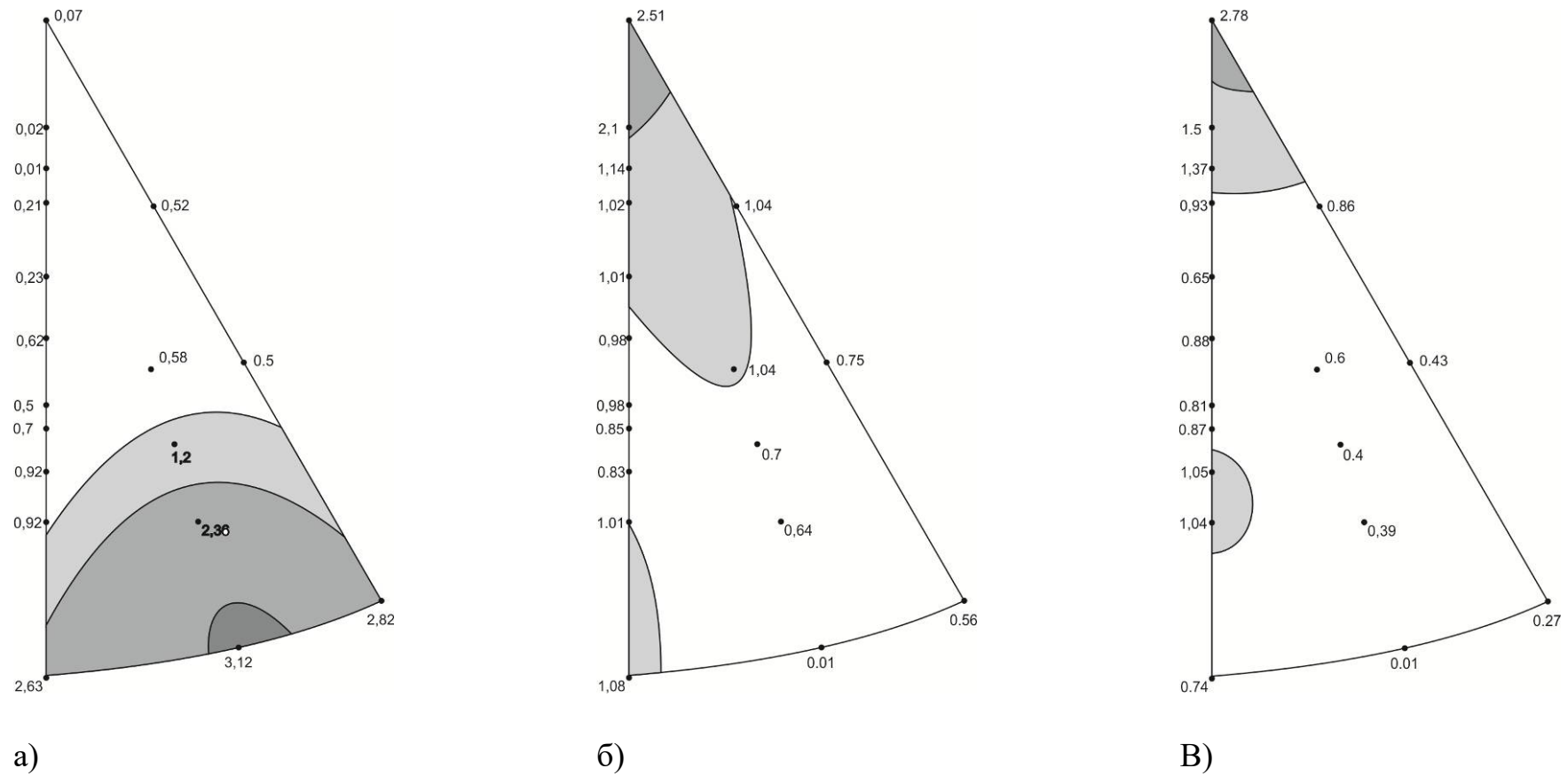


Рис 4.23 ОПФ прутка Mg-Li при  $\epsilon=2,0\%$  по оси ПН: а) для ОН, б) для ПН, в) для оси сжатия (ПН2)

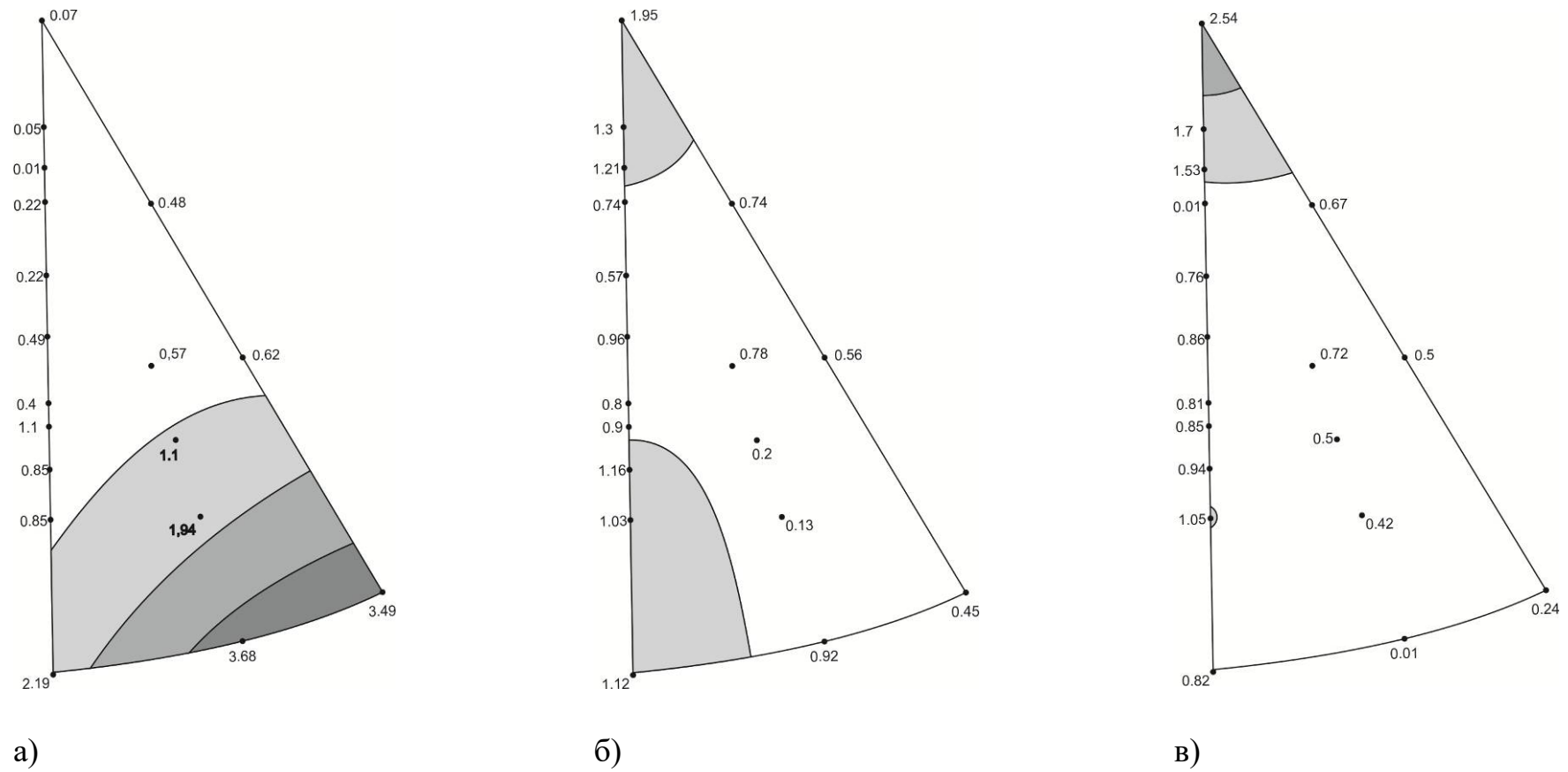
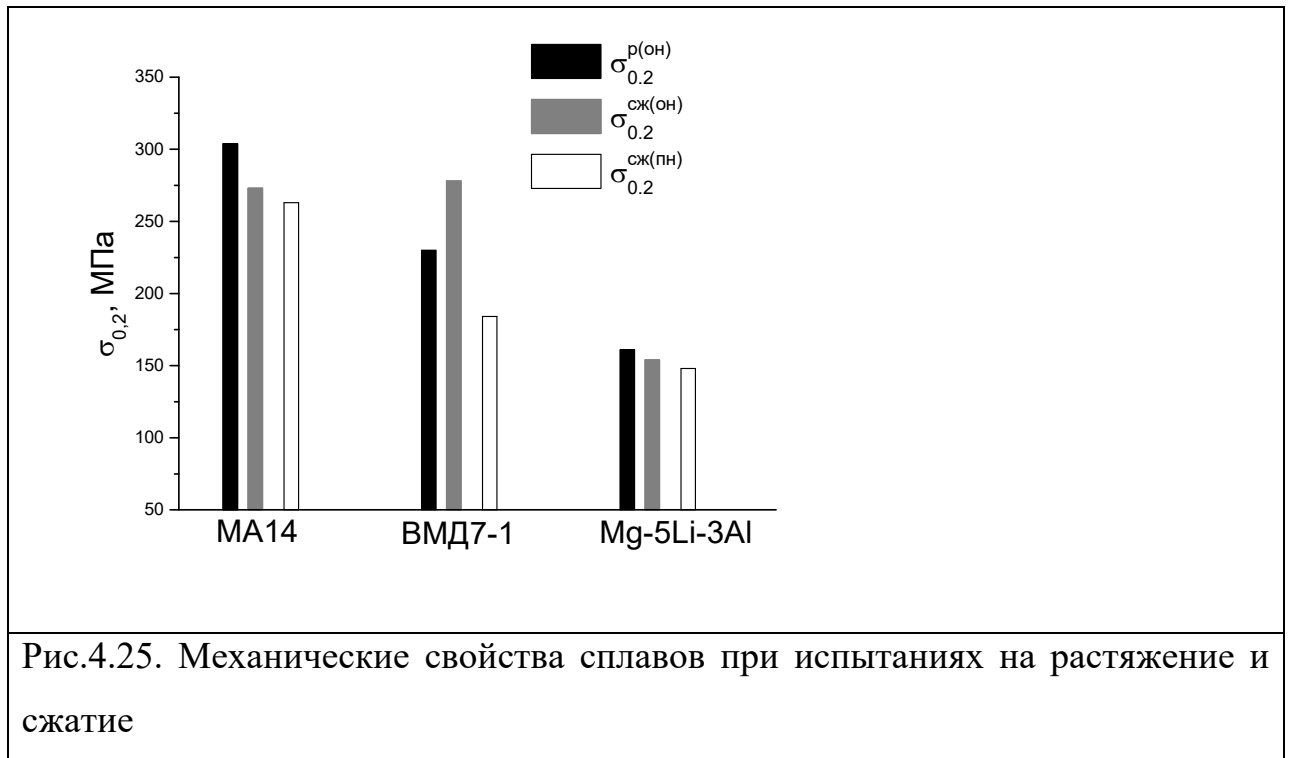


Рис 4.24 ОПФ прутка Mg-Li при  $\epsilon=4,7\%$  по оси ПН: а) для ОН, б) для ПН, в) для оси сжатия (ПН2)

#### 4.2 Анализ влияния особенностей механизма деформации на анизотропию механических свойств магниевых сплавов МА14, ВМД7-1 и Mg-5Li-3Al

На рис. 4.25 приведены результаты испытаний на растяжение в ОН и на сжатие в ОН и ПН образцов сплавов. Размеры прутков исследуемых сплавов (диам. 20-50 мм) не позволяют проводить испытания на растяжение в ПН, однако на массивных прутках показано [114], что прочностные свойства в ПН на растяжение и сжатие практически не отличаются. Это является естественным следствием того факта, что это направление прутков характеризуется ориентациями зерен близкими к бестекстурному состоянию, для которого основным механизмом деформации является базисное скольжение, для которого знак нагружения не существен. Для сплава МА14 имеет место два типа анизотропии. Первый тип характеризуется разницей пределов текучести на растяжение в НП (304 МПа) и на сжатие в ПН (263 МПа) и второй тип это разница пределов текучести в НП при растяжении и сжатии (273 МПа). Переориентация зерен при испытании на сжатие в НП (рис.4.7-4.10) показали, что при этом действует РД, которое характеризуется более низкими значениями критических приведенных напряжений сдвига (КПНС) по сравнению с КПНС, действующими при растяжении вдоль НП, которое осуществляется «сжимающим» двойникованием  $\{10\bar{1}1\} <10\bar{1}2>$  (СД) или  $<\bar{c} + \bar{a}>$  скольжением. Термин «растягивающее» или «сжимающее» двойникование означает, что они действуют только при соответственно растяжении или сжатии вдоль оси «с» или при сжатии или растяжении вдоль оси «а» или любого другого направления в плоскости базиса.

При испытании на сжатие в НП прутков сплава ВМД7-1 (рис.4.13-4.16) показано, что в результате легирования иттрием в этом сплаве устраняется двойникование, что приводит к активации призматического скольжения и как следствие к повышению предела текучести на сжатие в НП, величина которого даже превышает предел текучести на растяжение (рис.4.25).



Важно отметить, что для сплавов с иттрием в большинстве случаев прочностные характеристики при сжатии и растяжении в ОН близки [114], поскольку в случае выраженной призматической текстуры практически все зерна деформируются призматическим скольжением, которое не зависит от знака деформации. В нашем случае разница в пределах текучести на сжатие и растяжение обусловлена пониженной интенсивностью призматической текстуры, когда значительная часть зерен имеет близкую к оси «с» ориентировку и вынуждена деформироваться двойникованием, поскольку фактор Шмида для призматического скольжения равен нулю для оси «с» и близок к нулю для соседних с ним ориентировок. При этом сжатие вдоль оси «с» реализуется за счет СД, а растяжение за счет более легкого РД. В результате получаем непривычный результат, когда менее выраженная призматическая текстура прутков дает большую разницу в прочности при

сжатии и растяжении в долевом направлении прутков. Фактически снижение интенсивности текстуры увеличивает анизотропию свойств.

Сходный эффект получен в [115], где при исследовании анизотропии механических свойств прессованных полуфабрикатов из сплава MA19 системы Mg–Zn–Zr–Nd и сплава MA22 системы Mg–Zn–Zr–Y показано, что в сплаве с Y (MA22) предел текучести на сжатие в долевом направлении выше, чем на растяжение. Отметим, что в сплаве без Y (MA19) предел текучести на растяжение в долевом направлении на 40% выше, чем на сжатие, что характерно для практически всех сплавов магния. Легирование иттрием устраняет свойственный магниевым сплавам эффект пониженной прочности на сжатие в долевом направлении прессованных профилей и даже меняет этот эффект на противоположный, когда прочность на сжатие выше, чем на растяжение.

На рис.4.25 приведены значения пределов текучести на растяжение в долевом, а также на сжатие вдоль ОН и ПН прутка сплава Mg-5Li-3Al. Видно, что предел текучести на растяжение (161 МПа), на сжатие в том же направлении (154 МПа) и на сжатие в ПН (148 МПа) близки по величине, что свидетельствует о специфике механизма деформации сплава, который демонстрирует деформационное поведение близкое к изотропному состоянию. Исследование переориентации зерен при испытании на сжатие (рис.4.19-4.22) показало, что в сплаве с литием также как в сплаве с иттрием деформация осуществляется призматическим скольжением. Однако деформационное поведение сплава с литием принципиально отличается от сплава с иттрием существенно более низким уровнем свойств и практическим отсутствием их анизотропии.

Сплав ВМД7-1 имеет более высокую анизотропию не только по сравнению со сплавом с литием, но и по сравнению со сплавом MA14. Для интерпретации достаточно сложных закономерностей анизотропии

механических свойств исследованных магниевых сплавов необходимо количественно оценить вклад текстуры в анизотропию свойств. В [114] применительно к магниевым сплавам предложено оценивать анизотропию прочностных свойств двумя характеристиками, первая из которых ( $K_a^\sigma = \sigma_{ОН}^{p(сж)} / \sigma_{ПН}^{p(сж)}$ ) это отношение пределов текучести на растяжение (сжатие) в НП к ПН, которую можно обозначить как коэффициент прочностной анизотропии.

Вторая характеристика это коэффициент текстурной анизотропии  $K_a^T = M_{\text{баз}}^{ОН} / M_{\text{баз}}^{ПН}$ , который равен отношению факторов Закса (обратных факторов Шмида) для базисного скольжения (рис.4). Этот коэффициент определяет вклад текстуры в анизотропию прочностных свойств. Формально этот коэффициент соответствует максимальной величине отношения пределов текучести в долевом и поперечном направлениях в том случае, когда базисное скольжение было бы единственной системой сдвига. В этом случае  $K_a^T$  целиком определяется интенсивностью призматической текстуры, поскольку величина  $M_{\text{баз}}^{ПН}$  почти во всех случаях соответствует бестекстурному состоянию ( $\approx 3,2$ ), а  $M_{\text{баз}}^{ОН}$  стремится к бесконечности при приближении ОН к плоскости базиса. При этом коэффициент анизотропии ( $K_a^\sigma$ ) всегда меньше, чем  $K_a^T$ , поскольку реально для ориентаций, для которых фактор Закса для базисного скольжения превышает определенную величину начинает действовать какая-то небазисная система, что снижает фактор Закса для этой ориентации и соответственно прочность в ОН и величину анизотропии.

С этих позиций максимальный потенциал для анизотропии свойств прутков имеет сплав МА14 ( $K_a^T=1,79$ ), а сплав ВМД7-1 характеризуется минимальной величиной  $K_a^T=1,3$  (рис.4.26). При этом реальное отношение пределов текучести в долевом и поперечном направлении для сплава ВМД7-

1 имеет самую высокую величину. Этот эффект можно объяснить только тем, что для сплава ВМД7-1 базисное скольжение является более легкой системой сдвига по сравнению со сплавом МА14.

Таким образом, для сплава ВМД7-1 анизотропия значительно отличается от остальных сплавов магния тем, что в результате легирования иттрием в нем устраняется отрицательный эффект легкого РД, которое ослабляет сопротивление деформации при сжатии вдоль оси прутков, а с другой стороны еще больше снижает прочность в поперечном направлении прутков из-за того, что снижает величину КПНС для и без того сверхлегкого базисного скольжения.

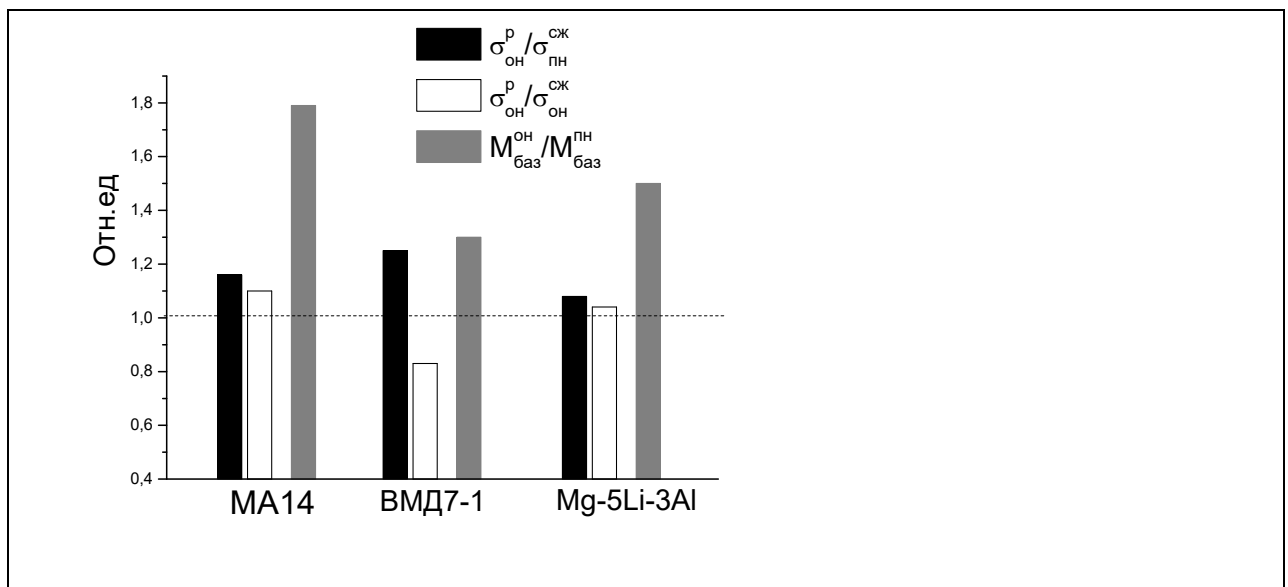


Рис.4.26. Показатели анизотропии механических свойств сплавов

Это одна из причин, почему не получили распространение двухкомпонентные Mg-Y сплавы, в которых анизотропия была сильнее, чем в других сплавах во-первых из-за сверхлегкого базисного скольжения, а во-вторых, из-за того, что отсутствие двойникования приводит к усилению текстуры. Введение в сплавы дополнительных легирующих элементов способствует ослаблению негативного эффекта иттрия, при этом не



устраняет его положительного эффекта - повышения прочности при сжатии в долевом направлении прутков из-за подавления легкого РД.

Особое место занимают сплавы с литием, которые являются не только самыми легкими магниевыми сплавами, но и самыми технологичными и пластичными. Принято считать, что более высокая пластичность и технологичность сплавов с литием обусловлена снижением анизотропии из-за наличия твердого раствора на основе лития с ОЦК решеткой, однако приведенные нами результаты демонстрируют, что в сплаве с 5% лития, в котором еще отсутствует ОЦК фаза, анизотропия свойств, несмотря на выраженную призматическую текстуру практически отсутствует. В сплаве Mg-5Li-3Al эта разница минимальна (рис.4.25, 4.26), поскольку является следствием сближения величин КПНС для базисного и призматического скольжения.

На рис.4.27 приведены значения осевого отношения для исследованных сплавов, а также для сравнения величины этого отношения для магния и титана.

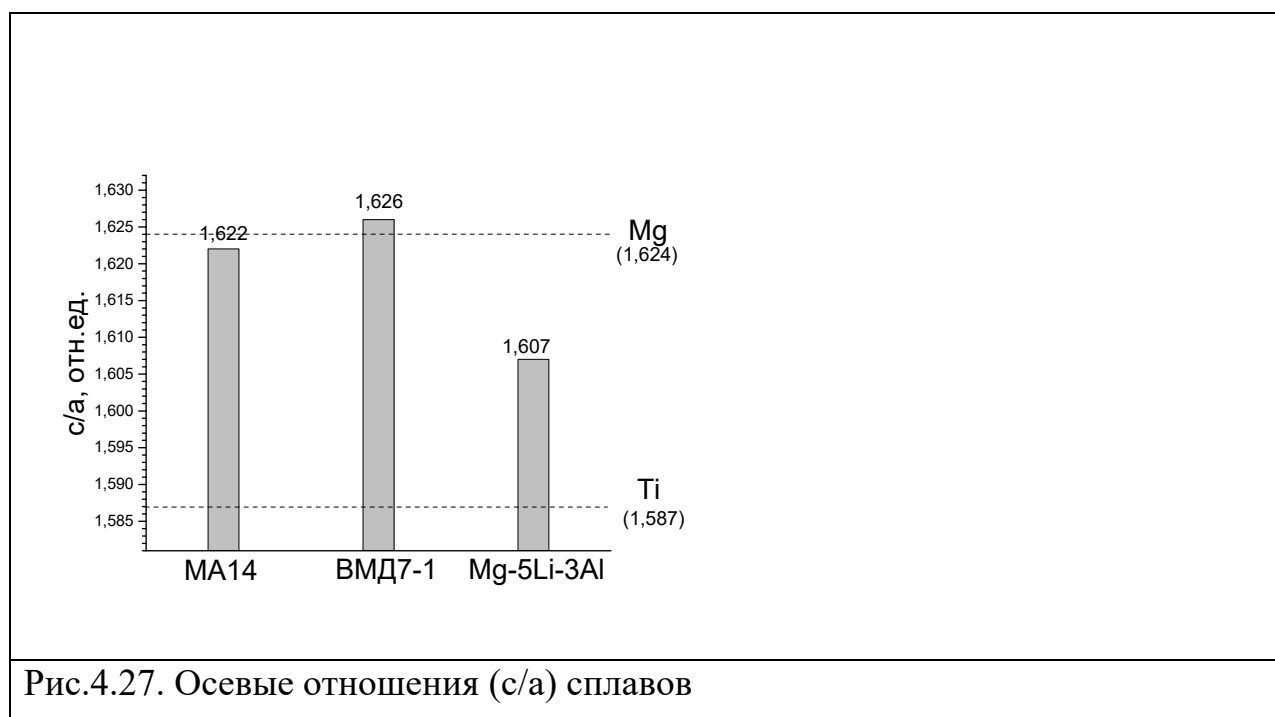


Рис.4.27. Осевые отношения (с/а) сплавов

Известно, что для ГПУ металлов и сплавов осевое отношение «с/а» определяет действующие механизмы деформации. Для титана ( $c/a=1,587$ ) наиболее легкой системой сдвига является призматическое скольжение, а для магния ( $c/a=1,624$ ) наиболее легкой системой сдвига является базисное скольжение. При этом КПНС для базисного скольжения в титане в 2-3 раза превышают КПНС для призматического скольжения, в магнии ситуация аналогичная, величина КПНС для призматического скольжения также значительно выше, чем для базисного скольжения. В сплавах ВМД7-1 и МА14 легирующие элементы оказывают влияние на периоды решетки, но их отношения практически не отличается от магния, у сплава ВМД7-1 это отношение немного выше, а у сплава МА14 немного ниже, чем у магния (рис.4.27).

Легирование литием снижает величину периодов «а» и «с» ГПУ решетки, но период «с» снижается значительно сильнее, что свидетельствует об относительном усилении сил межатомной связи вдоль оси «с» по сравнению с осью «а», что сопровождается сближением значений КПНС для базисного и призматического скольжения. На рис.4.27 видно, что осевое отношение сплава Mg-5Li-3Al уменьшается от 1,624 для чистого магния до 1,607 и практически оказывается между магнием с легким базисным скольжением и титаном с легким призматическим скольжением. Поэтому в сплаве Mg-5Li-3Al обе эти системы сдвига равноценны, что является уникальной особенностью для сплавов с ГПУ решеткой, для которых пониженная пластичность по отношению к сплавам с кубической решеткой объяснялась дефицитом легких систем сдвига.

#### **Выводы по главе 4**

1. На основе анализа изменения ориентации зерен при испытании на сжатие сплавов МА14 (Mg-Zn-Zr), ВМД7-1 (Mg-Y-Nd-Zn-Zr) и Mg-5Li-

3Al определяли влияние легирующих элементов на механизм деформации и анизотропию механических свойств в сплавах.

2. Показано, что в сплаве системы MA14 при сжатии в призматических направлениях действует легкое  $\{10\bar{1}1\}\langle 10\bar{1}2\rangle$  «растягивающее» двойникование, что обуславливает более низкую величину сопротивления деформации при сжатии по сравнению с растяжением, когда действуют системы деформации с более высокими критическими напряжениями сдвига.

3. В сплаве ВМД7-1 (Mg-Y-Nd-Zn-Zr) иттрий приводит к упорядочению твердого раствора, что блокирует легкое «растягивающее» двойникование и увеличивает предел текучести при сжатии в ОН, которое осуществляется призматическим скольжением с более высокими критическими напряжениями сдвига.

4. В сплаве Mg-5Li-3Al литий приводит к относительному ослаблению сил межатомной связи в направлении оси «а» ГПУ решетки, что приводит к уменьшению осевого отношения «с/а», активации призматического скольжения и устранению анизотропии механических свойств текстурированных полуфабрикатов.

## ГЛАВА 5. ПАРАМЕТРЫ АНИЗОТРОПИИ ПРЕССОВАННЫХ ТРУБ ИЗ СПЛАВА МА14, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ГРАНУЛЬНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ [105]

В этой главе применительно к интерпретации анизотропии свойств экструдированных труб из гранул сплава МА14 описана процедура расчета контуров текучести анизотропных текстурированных полуфабрикатов, позволяющая оценить напряжения течения при любом виде напряженного состояния на основе анизотропного критерия текучести Хилла.

Высокие скорости охлаждения, применяемые в технологиях гранульной металлургии является эффективным способом повышения прочностных свойств, а также снижения интенсивности текстуры магниевых сплавов [106,107]. Известно, 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.

Несмотря на то, что исследованию текстуры и влиянию ее на анизотропию механических свойств магниевых сплавов посвящено много работ, нам не удалось обнаружить ни одной работы, в которой бы исследовали текстуры труб из магниевых сплавов. При этом, формирование текстуры при получении труб относится к наиболее сложным процессам текстурообразования, важность которых особенно очевидна применительно к использованию циркониевых труб в активной зоне ядерных реакторов [108].

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, который обозначается как коэффициент  $Q$  для циркониевых труб:

$$Q = \ln(t/t_0) / \ln(D/D_0)$$

Где:  $t_0$ ,  $D_0$  - исходная толщина стенки и диаметр трубы;  $t$ ,  $D$  – конечная толщина стенки и диаметр трубы

Изменение параметров процесса деформации, меняющие величину  $Q$ , позволяет соответственно варьировать расположение оси «с» ГПУ решетки в материале трубы, которая является не только направлением с максимальной прочностью для всех ГПУ сплавов, но также определяет анизотропию большинства свойств. 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 ГПУ 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 [109-111], в магниевых сплавах также обнаружена анизотропия скорости коррозионных процессов [41-51].

Для получения гранул [106, 107] расплав распыляли центробежным методом в среде жидкого азота (скорость охлаждения  $10^3$ - $10^4$ ) и газообразного гелия (скорость охлаждения  $10^4$ - $10^5$ ). Компактирование магниевых гранул производили методом горячего формования в контейнере  $\varnothing 280$  мм на прессе усилием 120 мН. Компактированные заготовки прошивали пробойником диаметром 50 мм и получали прессованные трубы  $\varnothing 105$  мм и толщиной стенки 5 мм, при этом варьировали скорость деформирования 0,7-1,2 м/мин. и температуру 270-340<sup>0</sup>С, табл.5.1. 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.

Текстуру оценивали на образцах 4-х типов: долевого (нормального долевого направлению -ДН), тангенциальных (нормальных тангенциальному направлению ТН) и образцов, нормальных радиальному направлению, для двух сечений примыкающих к внешней (РН-1) и внутренней (РН-2) поверхностям трубы.

Для количественной оценки вклада текстуры полуфабрикатов из магниевых сплавов в анизотропию прочностных свойств использовали расчетные значения факторов Закса (М) для базисного скольжения.

Усреднение производили по факторам Шмида для всех ориентировок (n=17) на обратных полюсных фигурах для всех четырех типов образцов с учетом полюсной плотности рефлексов ( $P_{hkil}$ ) и доли этой ориентировки  $A_{hkil}$ , а затем определяли среднюю величину  $\bar{M}$  как обратную среднему значению  $\bar{\Phi}$  (2.2)

### 5.1. Текстуры труб

На Рис. 5.1-5.4 приведены ОПФ для четырех вариантов прессования труб (2, 4, 5 и 7 - табл.5.1).

Табл.5.1. Параметры прессования и механические свойства труб из сплава МА14

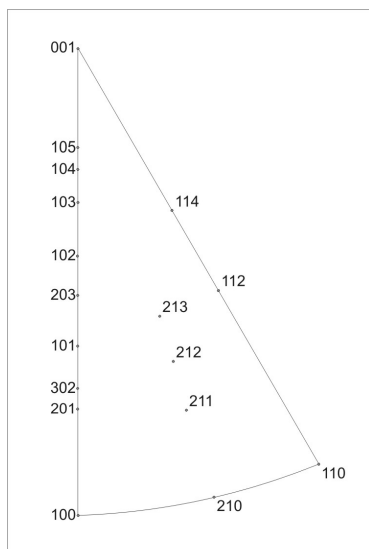
№трубы	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Относ.удлин. %	V, м/мин	Т-ра брикета °С

1	260,0	192,5	13,8	0,9	320
<b>2</b>	<b>245,0</b>	<b>200,0</b>	<b>12,0</b>	<b>0,95</b>	<b>300</b>
3	255,0	220,0	11,5	0,9	320
<b>4</b>	<b>242,5</b>	<b>195,0</b>	<b>12,0</b>	<b>0,8</b>	<b>340</b>
<b>5</b>	<b>235,0</b>	<b>202,5</b>	<b>11,5</b>	<b>1,2</b>	<b>300</b>
6	252,0	215,0	12,0	0,9	280
<b>7</b>	<b>250,0</b>	<b>217,5</b>	<b>12,0</b>	<b>0,7</b>	<b>270</b>

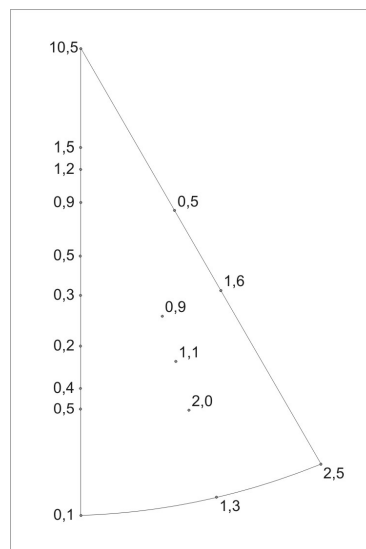
Видно, что тип текстуры не меняется при варьировании условий прессования, однако небольшие изменения в текстуре труб имеют место. Для всех 4-х исследованных труб текстура характеризуется расположением призматических полюсов  $\langle hk0 \rangle$  параллельно осевому направлению (Рис.5.1-5.4г), что соответствует текстуре вытяжки, в частности для прессованных прутков. При этом текстура в тангенциальном (Рис.5.1-5.4 в) и радиальном направлениях (Рис.5.1-5.4 а и б) 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» ГПУ решетки располагается предпочтительно в том направлении, в котором деформация сжатия выше. В нашем случае коэффициент  $Q > 1$  и поэтому ось «с» располагается предпочтительно в радиальном направлении. Следует обратить внимание на то, что характер текстуры в радиальном направлении для внешней поверхности (Рис.5.1-5.4 а) отличается от текстуры для внутренней поверхности трубы (Рис.5.1-5.4 б).

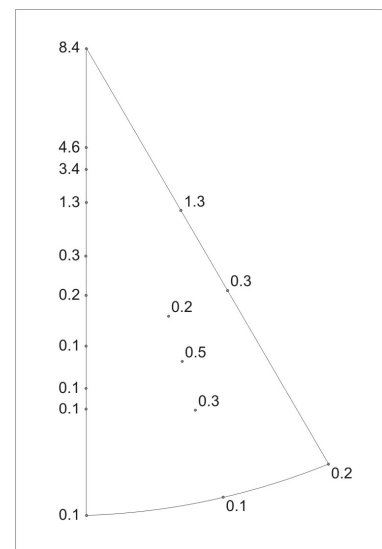
Отметим, что эти отличия характерны только для температур прессования 270-300<sup>0</sup>С (Рис. 5.1а и 5.1б, 5.3а и 5.3б, 5.4а и 5.4б), в то время как после прессования при 340<sup>0</sup>С текстура для обеих поверхностей однокомпонентная базисная (Рис. 5.2а и 5.2б). Возможно, что это различие является 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» ГПУ 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 340<sup>0</sup>С однокомпонентная базисная текстура формируется с обеих сторон трубы (рис.5.2 а и б).



(а)

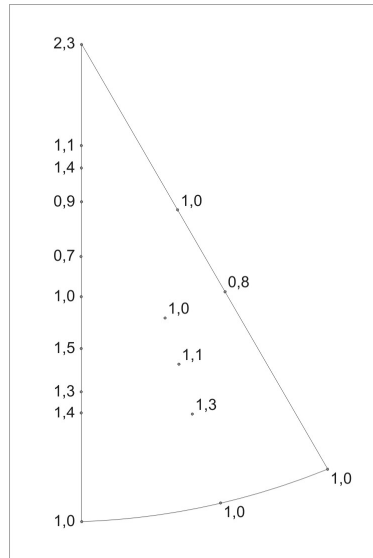


(б)

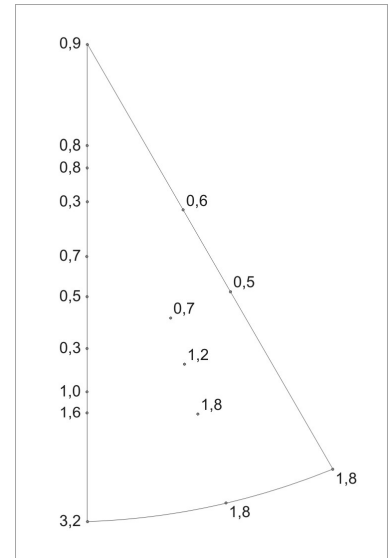


(в)



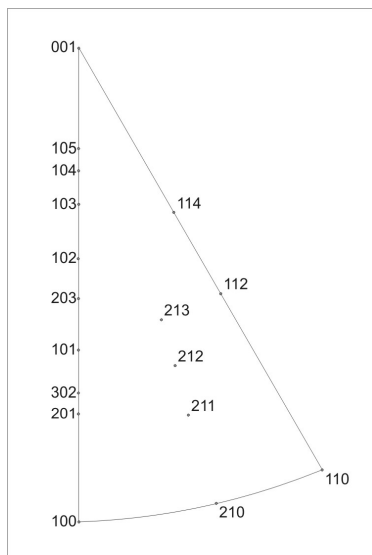


(Г)

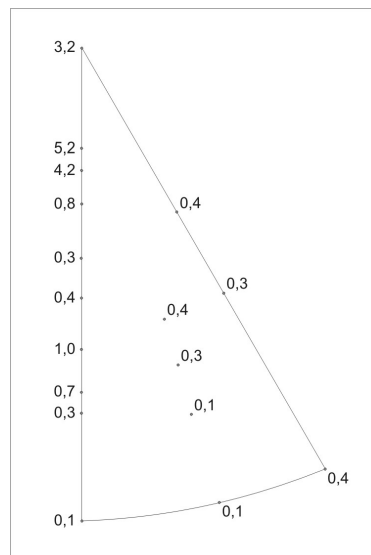


(Д)

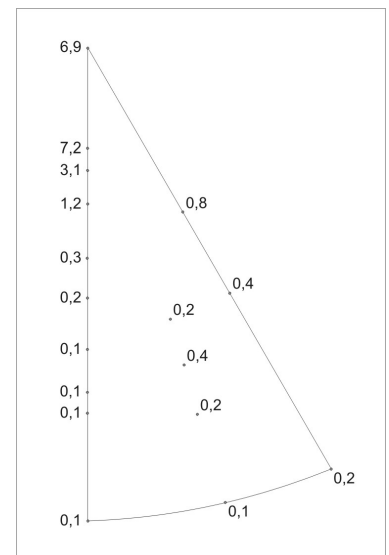
Рис.5.1. Индексы атомных плоскостей ГП решетки магния (а) и ОПФ для направлений трубы №2: РН-1(б), РН-2 (в), ТН (г) и ДН (д)



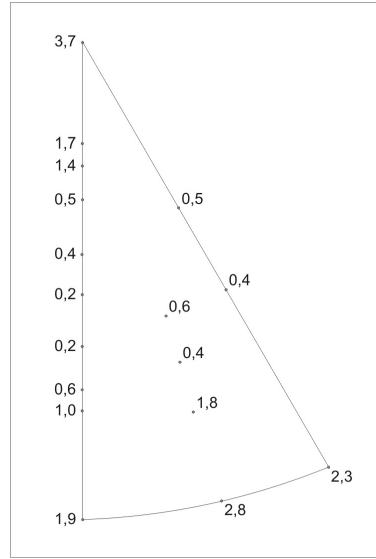
(а)



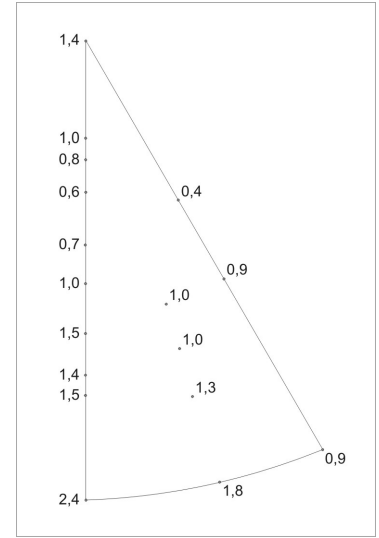
(б)



(в)

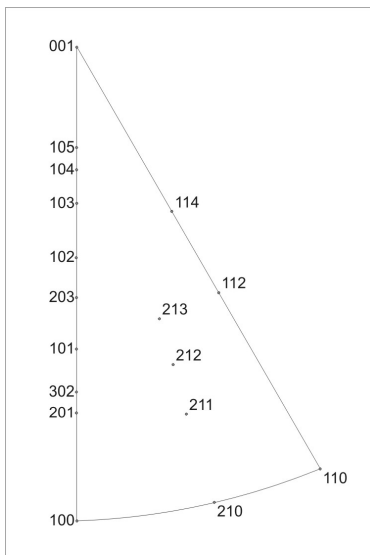


(Г)

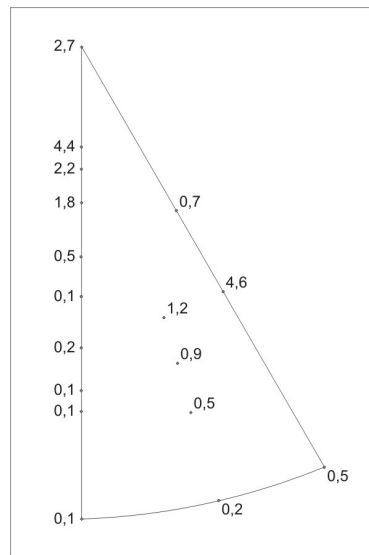


(Д)

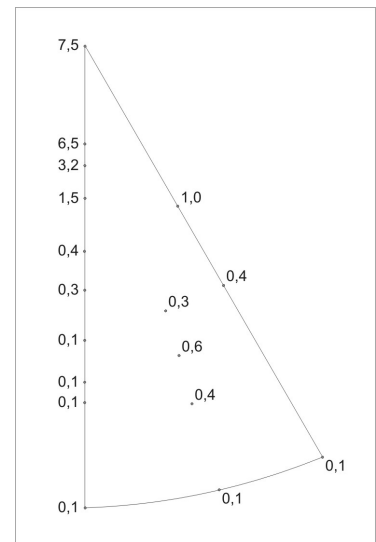
Рис.5.2. Индексы атомных плоскостей ГПУ решетки магния (а) и ОПФ для направлений трубы №4: РН-1(б), РН-2 (в), ТН (г) и ДН (д)



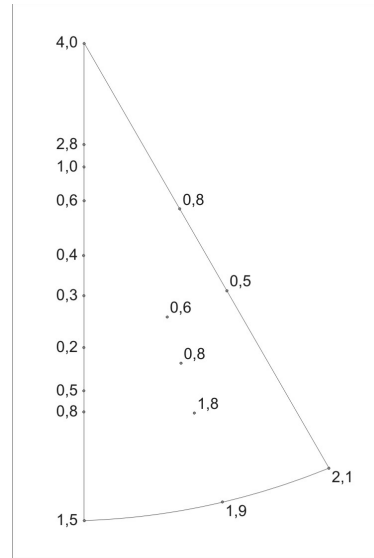
(а)



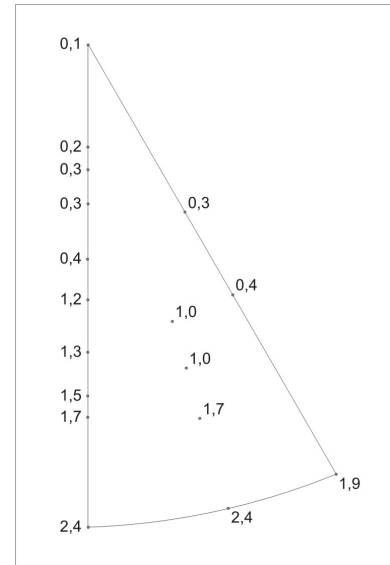
(б)



(в)

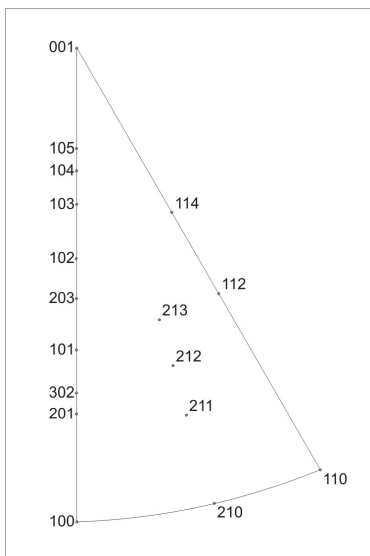


(Г)

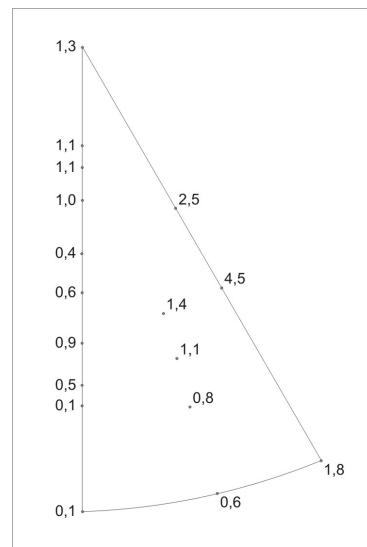


(Д)

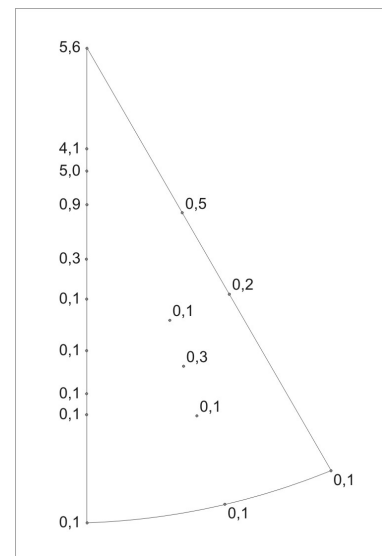
Рис.5.3. Индексы атомных плоскостей ГПУ решетки магния (а) и ОПФ для направлений трубы №5: РН-1(б), РН-2 (в), ТН (г) и ДН (д)



(а)



(б)



(в)

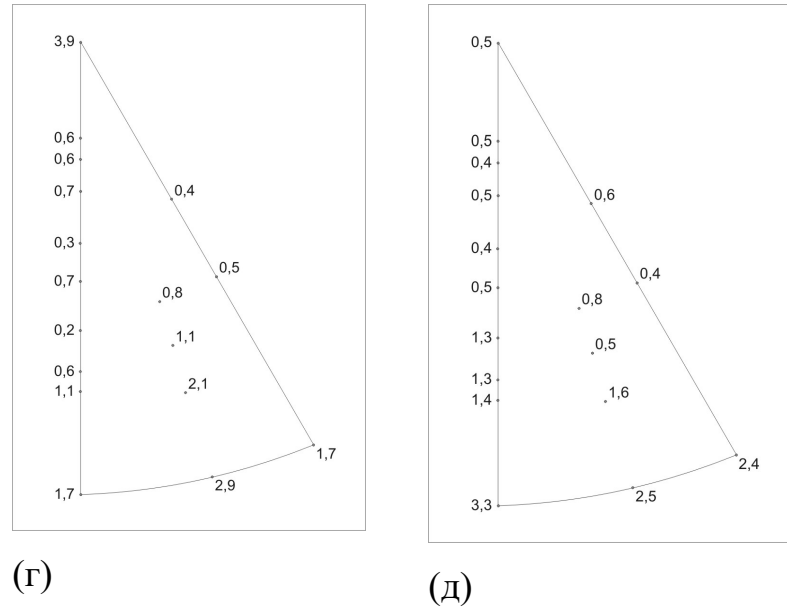


Рис.5.4. Индексы атомных плоскостей ГПУ решетки магния (а) и ОПФ для направлений трубы №7: РН-1(б), РН-2 (в), ТН (г) и ДН (д)

### 5.2. Параметры анизотропии текучести при двухосном нагружении: критерий Хилла

Для описания деформационного поведения текстурированных труб из циркониевых сплавов в условиях сложнапряженного состояния используют критерий текучести Хилла [108]. Аналогичный подход может быть использован для любых текстурированных труб, в том числе и для труб из магниевых сплавов. Для случая плоского напряженного состояния ( $\sigma_3 = 0$ ) в координатах главных напряжений  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  критерий Хилла имеет вид [112]:

$$P(R+1)\sigma_1^2 - 2RP\sigma_1\sigma_2 + R(P+1)\sigma_2^2 = P(R+1)\sigma_{OH}^2 \quad (5.1)$$

где:  $R = d\varepsilon_2/d\varepsilon_3$ ;  $P = d\varepsilon_1/d\varepsilon_3$  – коэффициенты анизотропии,  $\sigma_{OH}$  – предел текучести в осевом направлении трубы (направление 1//ОН);

Уравнение (5.1) позволяет определить отношение предела текучести при сложнапряженном состоянии ( $\sigma_2$ ), характеризуемом отношением  $m=\sigma_2/\sigma_1$ , к пределу текучести при одноосном растяжении ( $\sigma_{OH}$ ).

$$\sigma_2/\sigma_{OH} = \sqrt{\frac{4R(P+1)}{m^2RP+m^2R-2mPR+PR+P}} \quad (5.2)$$

Большинство труб работают в условиях внутреннего давления, которому соответствует напряженное состояние несбалансированного двухосного растяжения ( $\sigma_2 = 2\sigma_1$ ). Подставив в (5.2)  $m=2$  получим:

$$\sigma_2/\sigma_{OH} = \sqrt{\frac{4P(R+1)}{RP+4R+P}} \quad (5.3)$$

В данном случае  $\sigma_2$  это величина приложенного напряжения вдоль тангенциального направления трубы, при котором начнется пластическая деформация трубы в условиях внутреннего давления. Величина этого напряжения в зависимости от величин параметров анизотропии  $P$  и  $R$  может быть как больше, так и меньше предела текучести при одноосном растяжении вдоль тангенциального направления трубы ( $\sigma_{TH}$ ). Поскольку допустимые значения прочности трубы устанавливают на основе результатов одноосных испытаний, то для обеспечения надежной эксплуатации этих труб важно оценить разницу между результатами одноосных испытаний и прочностью при двухосном напряженном состоянии, соответствующем условиям работы трубы.

Для бестекстурного материала  $R=P=1$  и уравнение (5.3) дает:  $\sigma_2/\sigma_{TH} = 1,155$ , т.е. такую же величину, как и изотропный критерий Мизеса [112], что подтверждает универсальный характер квадратичного критерия Хилла, который для изотропного материала эквивалентен критерию Мизеса. Для

оценки отношения  $\sigma_2/\sigma_{\text{ТН}}$  для анизотропного текстурированного материала необходимо определить параметры анизотропии  $P$  и  $R$ . Для этого можно использовать специальные испытания [113], а также рассчитать их на основе текстурных данных с помощью усреднения ориентационных факторов Шмида в соответствии с уравнением (2.2).

Отношение пределов текучести для двух произвольных направлений листа можно оценить с помощью предложенного нами в [114] соотношения между прочностной и текстурной анизотропией. С помощью этого соотношения можно рассчитать отношение пределов текучести для двух направлений магниевого полуфабриката ( $K_{\sigma}^{i/j} = \sigma_i/\sigma_j$ ) на основе рассчитанных из текстурных данных для этих направлений факторов Закса ( $M_i/M_j$ ):

$$K_{\sigma}^{i/j} = 0,34 \frac{M_i}{M_j} + 0,59 \quad (5.4)$$

Параметры анизотропии можно получить в виде решения уравнения (5.3), для двух произвольных напряженных состояний. Для случая одноосного растяжения в осевом направлении трубы  $\sigma_2=0$  и  $\sigma_1=\sigma_{\text{ОН}}$  и подставив эти значения в (5.3) получим:

$$\sigma_{\text{ОН}}/\sigma_{\text{ТН}} = \sqrt{\frac{R(P+1)}{P(R+1)}} = K_{\sigma}^{\text{ОН/ТН}} \quad (5.5)$$

Для случая сбалансированного двухосного растяжения  $\sigma_1=\sigma_2$  и оба этих напряжения равны  $\sigma_{\text{РН}}$ , поскольку это напряженное состояние эквивалентно с точностью до гидростатической компоненты сжатию в НН. Тогда из уравнения (5.3) следует:

$$\sigma_{\text{РН}}/\sigma_{\text{ТН}} = \sqrt{\frac{R(P+1)}{R+P}} = K_{\sigma}^{\text{РН/ТН}} \quad (5.6)$$

Решая совместно уравнения (5.5) и (5.6) получим значения параметров анизотропии:

$$P = \frac{K_{\sigma}^{RH/TH} - K_{\sigma}^{OH/TH} + K_{\sigma}^{OH/TH} \cdot K_{\sigma}^{RH/TH}}{K_{\sigma}^{OH/TH} - K_{\sigma}^{RH/TH} + K_{\sigma}^{OH/TH} \cdot K_{\sigma}^{RH/TH}}$$

$$R = \frac{K_{\sigma}^{RH/TH}}{P - K_{\sigma}^{RH/TH} + 1} \cdot P \quad (5.7)$$

Рассчитанные значения параметров анизотропии для 4х труб приведены в табл.5.2.

Табл. 5.2.

Расчетные данные для определения параметров анизотропии труб

№	$M_{OH}$	$M_{TH}$	$M_{RH}$	$M_{OH}/M_{TH}$ н	$M_{RH}/M_{TH}$ н	$K_{\sigma}^{OH/TH}$ $\sigma_{OH}/\sigma_{TH}$ н	$K_{\sigma}^{RH/TH}$ $\sigma_{OH}/\sigma_{TH}$	P	R
2	3,905	2,884	3,576	1,354	1,240	1,103	1,023	0,868	1,052
4	3,357	4,728	3,382	0,710	0,715	0,691	0,694	1,013	0,533
5	4,137	3,866	2,836	1,070	0,734	0,910	0,705	0,515	0,448
7	4,624	4,342	3,291	1,065	0,758	0,906	0,719	0,552	0,476

Определив значения параметров анизотропии можно с помощью уравнения (5.3) оценить значения пределов текучести для каждой из труб для любого напряженного состояния, т.е. построить контур текучести. В табл.5.3. приведены рассчитанные с помощью уравнения (5.3) значения пределов текучести для 4-х труб в тангенциальном ( $\sigma_{TH}$ ), радиальном ( $\sigma_{RH}$ )

направлениях и величина напряжения текучести в тангенциальном направлении трубы в условиях внутреннего давления ( $\sigma_2$ ):

Табл.5.3.

Рассчитанные из критерия Хилла пределы текучести в направлениях ТН ( $\sigma_{ТН}$ ), РН ( $\sigma_{РН}$ ) и при двухосном растяжении ( $\sigma_2$ )

№	Т-ра	$\sigma_{ОН}$ , МПа	P	R	$\sigma_2/\sigma_{ОН}$	$\sigma_2$ ,МПа	$\sigma_{ТН}$	$\sigma_{РН}$
2	300	200	0,868	1,052	1,091	218,1	190,4	192,6
4	340	195	1,013	0,533	1,298	253,1	234,5	195,4
5	300	202,5	0,515	0,448	1,084	219,6	212,3	178,2
7	270	217,5	0,552	0,476	1,095	238,2	228,4	193,7

На рис. 5.5 приведены контуры текучести для исследования 4-х труб, которые наглядно демонстрируют как меняется величина напряжений в зависимости от вида напряженного состояния. Важно отметить, что труба 4 показала минимальную величину предела текучести при растяжении в осевом напряжении (195 МПа), но при этом для траекторий текучести в диапазоне  $m=0,9 \div \infty$ , включая трубу под внутренним давлением ( $m=2$ ) напряжения текучести для этой трубы максимальны (253 МПа). Это показывает, что для изделий из магниевых сплавов, которые эксплуатируют при сложнапряженном состоянии необходимо учитывать фактор анизотропии, обусловленный текстурой при оценке работоспособности изделия при конкретном виде напряженного состояния.



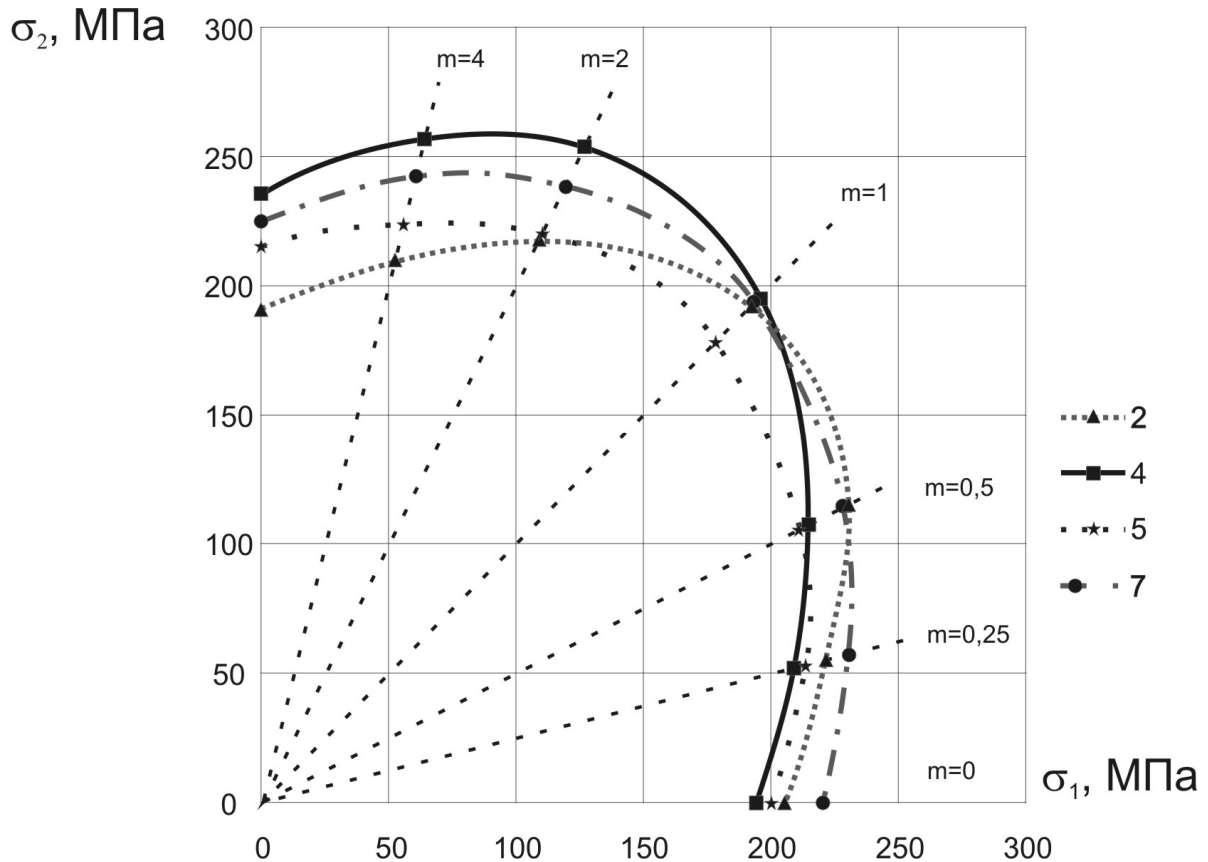


Рис.5. Контуры текучести в координатах главных напряжений для 4-х труб, рассчитанных из экспериментальных величин пределов текучести в ДН ( $m=0$ ) и рассчитанных из уравнения (7) для траекторий нагружения  $m=0,25$ ;  $0,5$ ;  $1$ ;  $2$ ;  $4$ ;  $\infty$

*Выводы по Главе 5.*

1. Экструдированные трубы из сплава МА14, полученные гранульной технологией, характеризуются аналогичной пресованных профилей с расположением полюсов призмы в направлении вытяжки.
2. Деформация труб осуществляется с большим обжатием по толщине трубы по сравнению с обжатием по диаметру ( $Q>1$ ), в

результате чего в стенке трубы формируется базисная текстура, аналогичная текстуре магниевых листов, что отличает текстуру труб от прессованных прутков, в которых деформация в тангенциальном и радиальном направлениях эквивалентна ( $Q=1$ ) и формируется аксиальная текстура.

3. На основе критерия текучести Хилла разработана процедура расчета контуров текучести, позволяющая оценить напряжения течения при любом виде напряженного состояния.
4. Величину параметров анизотропии  $P$  и  $R$  в критерии Хилла оценивали на основе результатов испытаний на растяжение в осевом направлении трубы, текстурных данных в виде факторов Закса для трех ортогональных направлений трубы и найденного ранее соотношения между прочностной и текстурной анизотропией.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Показано, что в сплаве Mg-5Li-3Al формируется твердый раствор лития в магнии с ГПУ решеткой и с периодами  $a=318,4$  нм и  $c=512,2$  нм; в сплаве Mg-9Li-1Al кроме ГПУ твердого раствора присутствует также твердый раствор магния в литии с ОЦК решеткой и периодом 351,4 нм.
2. В экструдированных прутках сплава Mg-5Li-3Al диаметром 15 и 25 мм формируется практически одинаковая аксиальная призматическая текстура с преобладанием ориентировки  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  в осевом направлении (ОН) прутка.
3. В листах сплава Mg-9Li-1Al твердый раствор на основе Mg с ГПУ решеткой характеризуется свойственной текстуре прокатки магния базисной текстурой, а ОЦК твердый раствор на основе лития имеет текстуру  $\{110\}$ , которая соответствует не текстуре прокатки ОЦК металлов, а текстуре фазового превращения ГПУ $\rightarrow$ ОЦК в соответствии с ориентационными соотношениями Бюргерса.
4. Обнаружена анизотропия пределов текучести и величины относительного удлинения, характеризуемая более высоким пределом текучести (на 10%) в поперечном прокатке направлении и более высокой пластичностью в направлении прокатки (на 43%).
5. С помощью рассчитанных из текстурных данных ориентационных факторов Закса показано, что анизотропия пределов текучести в листах сплава Mg-9Li-1Al полностью определяется текстурой ГПУ фазы, характеризуемой большей интенсивностью призматических полюсов и соответственно большей прочностью в поперечном относительно прокатки направлении (ПН) по сравнению с направлением прокатки (НП).
6. Анализ изменения ориентации зерен при испытании на сжатие образцов с исходной призматической ориентацией сплавов Mg-Zn-Zr, Mg-Y-Nd-Zn-Zr и Mg-5Li-3Al позволил установить важные закономерности влияния легирующих элементов на механизм их пластической деформации.

7. Показано, что в сплаве системы Mg-Zn-Zr (МА14) также как в чистом магнии и сплавах Mg-Al-Zn (МА2-1, МА5) при сжатии в призматических направлениях действует легкое  $\{10-12\}\langle 10-11\rangle$  «растягивающее» двойникование, что обуславливает более низкую величину сопротивления деформации при сжатии по сравнению с растяжением, когда действуют системы с более высокими напряжениями сдвига.
8. В сплавах магния с иттрием (ВМД7-1) и литием деформация в призматических направлениях осуществляется с помощью призматического скольжения, при этом иттрий блокирует легкое «растягивающее» двойникование из-за эффекта упорядочения твердого раствора, а литий увеличивает предпочтительность призматического скольжения за счет относительного ослабления сил связи вдоль оси «а», что проявляется также в уменьшении осевого отношения «с/а».
9. Для сплавов с иттрием (ВМД7) характерна одинаковая или даже большая, чем при растяжении прочность при сжатии в долевом направлении, а для всех остальных сплавов (кроме сплавов с литием) прочность на сжатие в долевом направлении существенно ниже, чем при растяжении.
10. В отличие от аксиальной текстуры прутков в стенке трубы из сплава МА14 формируется базисная текстура аналогичная текстуре магниевых листов, что является следствием значительно большего обжатия по толщине трубы по сравнению с обжатием по диаметру.
11. Обнаружено, что текстура внутренней и внешней сторон трубы различаются, что является следствием несимметричной деформации по толщине стенки относительно ее среднего диаметра.
12. На основе критерия текучести Хилла разработана процедура расчета контуров текучести для трубных заготовок из магниевых сплавов, позволяющая оценить напряжение течения при любом виде напряженного

состояния на основании испытаний на растяжение долевых образцов и количественных текстурных данных.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машиностроение. Энциклопедия. Цветные металлы и сплавы. Конструкционные металлические материалы. Под общ. ред. И.Н. Фридляндера. М.: Машиностроение.2001. 880с
2. 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
3. Эмли. Основы технологии производства и обработки магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1972, 488с
4. Каблов. Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России. Вопросы материаловедения. 2006. №1. С.64-67
5. 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.
6. М.Е. Дриц, Л.Л. Рохлин. Магниеые сплавы с особыми акустическими свойствами. М.: Металлургия. 1983.128с.
7. А.М. Скундин, Багацкий. В.С. Химические источники тока. М.: Наука 1992. 125с.
8. Рохлин, Л.Л. Металловедение и обработка цветных сплавов: Сб. научн. Статей. М.: Наука. 1992. 125 с.
9. Волкова,Е.Ф. Перспективы развития технологии производства магния и его сплавов: итоги международной конференции «Магний – новые горизонты». МиТОМ. 2006. №11. С3-11.
10. Волкова, Е.Ф. Современные деформированные сплавы и композиционные материалы. МиТОМ. 2006. №11. С.5-9.
- 11.Волкова Е.Ф., Дуюнова В.А., О современных тенденциях развития магниевых сплавов. ТЛС. 2016. №3. С.94-105.

12. 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.
13. Volkova E.F Evolution of wrought Magnesium Alloys Aerospace Application. In Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Conference on Magnesium Alloys and Their Application. Mg. 2015, P.10-24.
14. Волкова Е.Ф., Антипов В.В. Магниевые деформируемые сплавы. ВИАМ. 2001-205926, ноябрь 2011. С. 2-13
15. Dmitry Merson, Alexander Brilevsky, Pavel Myagkikh, Alexandra Tarkova, Alexei Prokhorikhin, Evgeny Kretov, Tatiana Frolova, Alexei Vinogradov. The Functional Properties of Mg–Zn–X Biodegradable Magnesium Alloys. Materials. 2020. V.1. P 544-548.
16. Фролова Т.С., Бойков А.А., Таркова А.Р., Орищенко К.Е., Прохорихин А.А., Малаев Д.У., Синицина О.И., Байструков В.И., Кретов Е.И., Прямов М.В., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИТОТОКСИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ НА КЛЕТОЧНЫЕ КУЛЬТУРЫ. Патология кровообращения и кардиохирургия. 2019. Т. 23. № 3. С. 22-29.
17. Radha. R, Sreekanth D., Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review. Journal of Magnesium and Alloys. 2017. V. 5. P. 286–312.
18. Zheng Y.F., Gu X.N., Witte F., Biodegradable metals, Mater. Sci. Eng. R. 2014 Rep. 77. 1-34.
19. Chen X.B., Nisbet D.R., Li R.W., Smith P.N., Abbott T.B., Easton M.A., Zhang D.H., Magnesium alloys, Mater. Sci. Eng. R. 2014 Rep. 77. 35-51.
20. Birbilis N., Controlling initial biodegradation of magnesium by a biocompatible strontium phosphate conversion coating, Acta Biomater. 2014. V. 10 (3). 1463-1474.

21. Ding Y., Wen C., Hodgson P., Li Y., Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review, *J. Mater. Chem. B*. 2014. V. 2 (14). 1912-1933.
22. Wang H.X., Guan S.K., Wang X., Ren C.X., Wang L.G., In vitro degradation and mechanical integrity of Mg-Zn-Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process, *Acta Biomater.* 6 (5) (2010). P. 1743-1748.
23. Zhang S., Bi Y., Li J., Wang Z., Yan J., Song J., Sheng H., Guo H., Li Y., Biodegradation behavior of magnesium and ZK60 alloy in artificial urine and rat models, *Bioact. Mater.* 2 (2) (2017) 53-62.
24. Chen J., Tan L., Yang K., Effect of heat treatment on mechanical and biodegradable properties of an extruded ZK60 alloy, *Bioact. Mater.* 2 (1) (2017). P. 19-26.
25. Shadanbaz S., Dias G.J., Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: a review, *Acta Biomater.* 8 (1) (2012) P. 20-30.
26. Chen X.B., Birbilis N., Abbott T.B., Review of corrosion-resistant conversion coatings for magnesium and its alloys, *Corrosion* 67 (3) (2011), 035005-1-035005-16.
27. Chen X.B., Birbilis N., Abbott T.B., A simple route towards a hydroxyapatite-Mg(OH)<sub>2</sub> conversion coating for magnesium, *Corros. Sci.* 53 (6) (2011). P. 2263-2268.
28. Tang J., Wang J., Xie X., Zhang P., Lai Y., Li Y., Qin L., Surface coating reduces degradation rate of magnesium alloy developed for orthopaedic applications, *J. Orthop. Trans.* 1 (1) (2013) P.41-48.
29. Chen X.B., Kirkland N.T., Krebs H., Thiriat M.A., Virtanen S., Nisbet D., Birbilis N., Corrosion survey of Mg-xCa and Mg-3Zn-yCa alloys with and without calcium phosphate conversion coatings, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 47 (5) (2012) P.365-373.



30. Wang J.L., Mukherjee S., Nisbet D.R., Birbilis N., Chen X.B., In vitro evaluation of biodegradable magnesium alloys containing micro-alloying additions of strontium, with and without zinc, *J. Mater. Chem. B* 3 (45) (2015) P.8874-8883.
31. Clement-Lacroix, M. Ai, F. Morvan, S. Roman-Roman, B. Vayssi ere, C. Belleville, K. Estrera, M.L. Warman, R. Baron, G. Rawadi, Lrp5-independent activation of Wnt signaling by lithium chloride increases bone formation and bone mass in mice, *PNAS* 102 (48) (2005) P.17406-17411.
32. Zamani A., Omrani G.R., Nasab M.M., Lithium's effect on bone mineral density, *Bone* 44 (2) (2009) P.331-334.
33. Khorami M., Hesarakı S., Behnamghader A., Nazarian H., Shahrabi S., In vitro bioactivity and biocompatibility of lithium substituted 45S5 bioglass, *Mater. Sci. Eng. C* 31 (7) (2011) P.1584-1592.
34. Wu R., Yan Y., Wang G., Murr L.E., Han W., Zhang Z., Zhang M., Recent progress in magnesium-lithium alloys, *Int. Mater. Rev.* 60 (2) (2015) P.65-100.
35. Li C.Q., Xu D.K., Yu S., Sheng L.Y., Han E.H., Effect of icosahedral phase on crystallographic texture and mechanical anisotropy of Mg-4%Li based alloys, *J. Mater. Sci. Technol.* 33 (5) (2017) P.475-480.
36. Li C.Q., Xu D.K., Yu S., Sheng L.Y., Han E.H., Suppressing effect of heat treatment on the Portevin-Le Chatelier phenomenon of Mg-4%Li-6%Zn-1.2%Y alloy, *J. Mater. Sci. Technol.* 32 (12) (2016) P.1232-1238.
37. Yfantis C.D., Yfantis D.K., Anastassopoulou J., Theophanides T., Staiger M.P., New magnesium alloys for bone tissue engineering: in vitro corrosion testing, *WSEAS Trans. Environ. Dev.* 2 (8) (2006) P.1110-1115.
38. Xu W., Birbilis N., Sha G., Wang Y., Daniels J.E., Xiao Y., Ferry M., A high-specific-strength and corrosion-resistant magnesium alloy, *Nat. Mater.* 14 (12) (2015) P.1229-1235.
39. Hou L., Raveggi M., Chen X.-B., Xu W., Laws K.J., Wei Y., Ferry M., Birbilis N., Investigating the passivity and dissolution of a corrosion resistant Mg-

- 33at.%Li alloy in aqueous chloride using online ICP-MS, J. Electrochem. Soc. 163 (6) (2016) C324-C329.
40. Chen Xiao-Bo, Li Chuanqiang, Xu Daokui. Biodegradation of Mg-14Li alloy in simulated body fluid: A proof-of-concept study Bioactive Materials. 2018. V. 3. P.110-117.
- 41.Pawar S., Slater T.J.A., Burnett T.L., Zhou X., Scamans G.M., Fan Z., Thompson G.E., Withers P.J.. Crystallographic effects on the corrosion of twin roll cast AZ31 Mg alloy sheet. Acta Materialia. . 2017. V. 133. C. 90-99.
- 42.Sabbaghian M., Mahmudia R., Shin K.S.. Effect of texture and twinning mechanical properties and corrosion behavior of an extruded biodegradable Mg–4Zn alloy. Journal of Magnesium and Alloys. 2019. V. 7. P. 707–716
- 43.Song G.L., Mishra R., Xu Z.Q., Crystallographic orientation and electrochemical activity of AZ31 Mg alloy. Electrochemistry Communications . 2010. V.12 . P.1009–1012.
- 44.Jiang Bin, Xiang Qing, Atrens Andrej, Song Jiangfeng, Pan Fusheng. Influence of crystallographic *texture* and grain size on the *corrosion* behaviour of as-extruded Mg alloy AZ31 sheets. *Corrosion Science*. 2017. V. 126. P. 374-380.
- 45.Xin Renlong, Li Bo, Li Ling, Liu Qing. Influence of *texture* on *corrosion* rate of AZ31 Mg alloy in 3.5wt.% NaCl. Materials & Design. 2011.Vol.32. P. 4548-4552
- 46.Pu Z., Song G. -L., Yang S., Outeiro J. C., Jawahir I. S., Grain refined and basal *textured* surface produced by burnishing for improved *corrosion* performance of AZ31B Mg alloy. *Corrosion Science*. 2012. V. 57. P.192-201.
- 47.Wang Baojie, Xu Kai, Xu Daokui, Cai Xiang, Sheng Liyuan. Anisotropic *corrosion* behavior of hot-rolled Mg-8 wt.%Li alloy. Journal of Materials Science & Technology 15 September 2020 Volume 53 Pages 102-111
- 48.Huabao Yang, Liang Wu, Bin Jiang, Wenjun Liu, Fusheng Pan. Clarifying the roles of grain boundary and grain orientation on the *corrosion* and discharge

- processes of  $\alpha$ -Mg based Mg-Li alloys for primary Mg-air batteries. *Journal of Materials Science & Technology*. 2021. V. 62. P. 128-138.
49. Junjie He, Bin Jiang, Jun Xu, Jianyue Zhang, Fusheng Pan. Effect of *texture* symmetry on mechanical performance and *corrosion* resistance of magnesium alloy sheet. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 723. P. 213-224.
50. Luo Yaofeng, Deng Yunlai, Guan Liqun, Ye Lingying, Luo An. Effect of grain size and crystal orientation on the *corrosion* behavior of as-extruded Mg-6Gd-2Y-0.2Zr alloy. *Corrosion Science*. 2020. V. 164. Article 108338.
51. Fu B.Q., Liu W., Li Z.L., Calculation of the surface energy of hcp-metals with the empirical electron theory. *Applied Surface Science* 2009. V.255. P.9348–9357.
52. Liu Debao, Liu Yichi, Huang Yan, Song Rong, Chen Minfang. Effects of solidification cooling rate on the corrosion resistance of Mg–Zn–Ca alloy *Progress in Natural Science: Materials International* 24 (2014) 452–457
53. Gao Lili, Zhang Chunhong, Zhang Milin, Huang Xiaomei, Sheng Nan. The corrosion of a novel Mg–11Li–3Al–0.5RE alloy in alkaline NaCl solution. *Journal of Alloys and Compounds* 468 (2009) 285–289.
54. Волкова Е.Ф., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Бецофен С.Я., Влияние деформации и термической обработки на структуру и свойства магниевых сплавов МА5, *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2012, №10, С.55-59.
55. Божко С.А., Манохин С.С., Токмачева-Колобова А.Ю., Карлагина Ю.Ю., Лигачев А.Е.. Влияние импульсного наносекундного лазерного излучения на коррозионную стойкость магниевых сплавов системы Mg-Al-Zn. *Физика и химия обработки материалов*. 2019. № 6. с. 28-35.
56. Мерсон Е. Д., Полуянов В. А., Мягих П. Н., Мерсон Д. Л., Виноградов А. Ю. Влияние размера зерна на механические свойства и способность чистого магния и сплава МА14 поглощать водород при коррозионном

- растрескивании под напряжением. *Letters on Materials* 10 (1), 2020 С. 94-99.
57. Hirsch J., Al-Samman T.. Superior light metals by texture engineering: Optimized aluminum and magnesium alloys for automotive applications. *Acta Materialia*. 2013. V. 61. P.818–843.
58. Бецофен С.Я., Осинцев О.Е., Грушин И.А., Петров А.А., Сперанский К.А. Влияние легирующих элементов на механизм деформации и текстуру магниевых сплавов// *Деформация и разрушение материалов*. 2018. № 8. С. 2–17.
59. Kelley E., Hosford W. The deformation characteristics of textured magnesium// *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1968, V.242, April, pp.654-660.
60. Barnett M.R. Twinning and the ductility of magnesium alloys. Part II. “Contraction” twins // *Materials Science and Engineering*. 2007. V. A 464. P. 8–16.
61. Koike J., Fujiyama N., Ando D., Sutou Y., 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, 2010, Pages 747-750*.
62. Ando D., Koike J. and Sutou Y.. Relationship between deformation twinning and surface step formation in AZ31 magnesium alloys // *Acta Materialia*, Volume 58, Issue 13, 2010, Pages 4316-4324
63. Muránsky O., Carr D.G., Šittner P., Oliver E.C.. *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, 2009, Pages 1107-1127*
64. Knezevic Marko, Levinson Amanda, Harris Ryan, Mishra Raja K., Doherty Roger D. and Kalidindi Surya R., Deformation twinning in AZ31: Influence on strain hardening and texture evolution // *Acta Materialia*, Volume 58, Issue 19, 2010, Pages 6230-6242

65. Martin É., Capolungo L., Jiang L. and Jonas J.J., Variant selection during secondary twinning in Mg–3%Al//*Acta Materialia*, Volume 58, Issue 11, 2010, Pages 3970-3983.
66. Barnett M.R., Keshavarz Z., Beer A.G., Ma X., Non-Schmid behaviour during secondary twinning in a polycrystalline magnesium alloy, *Acta Materialia*, Volume 56, Issue 1, 2008, Pages 5-15.
67. Bozhko S.A., Betsofen S.Ya., Kolobov Yu.R., Vershinina T. N., Formation of the Structure and Properties of an Mg–Al–Zn–Mn Alloy during Plastic Deformation by Rolling, *Russian Metallurgy (Metally)*, Vol. 2015, No. 3, pp. 205–210.
68. 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.
69. Бецофен С.Я., Волкова Е.Ф., Колобов Ю.Р., Божко С.А., Воскресенская И.И. Исследование текстуры и анизотропии механических свойств сплавов магния с РЗМ // *Технология легких сплавов*. 2012. №1. С. 31-38.
70. Liu X. B., Chen R. S., Han. E. H., Effects of ageing treatment on microstructures and properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys with and without Zn additions [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 465: 232–238.
71. Gao L., Chen R. S., Han E. H., Effects of rare-earth elements Gd and Y on the solid solution strengthening of Mg alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481: 379–384.
72. Hang Kui, Li Xing-gang, Li Yong-jun, Ma Ming-long., Effect of Gd content on microstructure and mechanical properties of Mg-Y-RE-Zr alloys [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18: s12–s16.
73. Sun Ming, Wu Guo-hua, Wang Wei, Ding Wen-jiang. Effect of Zr on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of Mg-10Gd-3Y magnesium alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 523: 145–151.

74. Peng Qiu-ming, Wang Li-dong, Wu Yao-ming, Wang Li-min. Structure stability and strengthening mechanism of die-cast Mg-Gd-Dy based alloy [J]. Journal of Alloy and Compounds, 2009, 469: 587–592.
75. Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В., Никитина Н.И., Тарытина И.Е., Лукьянова Е.А., Поведение при отжиге высокопрочного магниевого сплава ИМВ7-1 системы Mg–Y–Gd–Zr, Перспективные материалы. 2011. № 6. С. 53-58.
76. Лукьянова Е.А., Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В., Королькова И.Г., Исследование растворимости самария в твердом растворе на основе магния, содержащем иттрий и гадолиний // Металлы. –2012. –№ 4. –С. 85-89.
77. Рохлин Л.Л., Лукьянова Е.А., Добаткина Т.В., Аладьев Н.А., Королькова И.Г., Фазовые равновесия в сплавах системы Mg–Y–Gd–Sm, Металлы. – 2012. –№ 5. –С. 71-77.
78. Rokhlin L.L., Magnesium Alloys Containing rare Earth Metals Taylor and Francis. 2003, p.245
79. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л., Падегинова Е.М., Гурьев И.И., Миклин Н.В., Добаткина Т.В., Орешкина А.П., Магниево-иттриевые сплавы с иттрием. М.: Наука, 1979, - 164с
80. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л., Никитина Н.И. Исследование сплавов магний-скандий, ТЛС, 1976, №1, с.22-26
81. Рохлин Л.Л. Структура и свойства сплавов системы Mg-PЗМ. МиТОМ, №11, 2006, с.18-22
82. 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
83. Добаткин С.В., Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В., Никитина Н.И., Тарытина И.Е. Исследование магниево-иттриевых сплавов системы Mg-Sm-Y, подвергнутых

- интенсивной пластической деформации и последующей термической обработке, *Металлы*, 2011, №4, С. 32-37.
- 84.Рохлин Л.Л., Добаткин С.В., Добаткина Т.В., Никитина Н.И., Тарытина И.Е., Татьянан Е.В., Попов М.В. Исследование стареющих сплавов Mg-Sm, подвергнутых интенсивной пластической деформации. *Металлы*, 2006, №1, С. 89-95.
- 85.Бецофен С.Я., Волкова Е.Ф., Колобов Ю.Р. , Божко С.А., Воскресенская И.И. Исследование текстуры и анизотропии механических свойств сплавов магния с РЗМ // *Технология легких сплавов*. 2012. №1. С. 31-38.
- 86.Lin Ying-Nan , Wu Horng-Yu, Zhou Geng-Zhong, Chiu Chui-Hung, Lee Shyong . Mechanical and anisotropic behaviors of Mg–Li–Zn alloy thin sheets. *Materials & Design*, 2008, V.29, Issue 10, P. 2061-2065.
- 87.Бецофен С.Я., Осинцев О.Е., Грушин И.А., Петров А.А., Сперанский К.А. Закономерности формирования текстуры и анизотропии механических свойств магниевых сплавов. *Деформация и разрушение материалов*. 2018. № 9. С. 2–15.
- 88.Sihang You, Yuanding Huang, Karl Ulrich Kainer, Norbert Hort. Recent research and developments on wrought magnesium alloys. *Journal of Magnesium and Alloys* 5 (2017) 239–253
- 89.Ruihong Li, Fusheng Pan, Bin Jiang, Hanwu Dong, Qingshan Yang. Effect of Li addition on the mechanical behavior and texture of the as-extruded AZ31 magnesium alloy. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 562, 1 February 2013, Pages 33-38.
- 90.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. С.83-90
- 91.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

92. Haferkamp H., Boehm R., Holzkamp U., Jachik C., Kaese V., Niemeyer M. Alloy development, processing and applications in magnesium lithium alloys. *Materials Transactions*. 2001.V.42. No.7. P. 1160-1166.
93. 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. V.24. P. 14-34.
94. Wang Tao, Zhang Milin, Niu Zhngyi, 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.
95. Wu R. Z., Deng Y. S., Zhang M. L. Microstructure and mechanical properties of Mg-5Li-3Al-2Zn-xRE alloys//*J. Mater. Sci.*, 2009, V. 44, P. 4132-4139
96. Al-Samman T. Comparative study of the deformation behavior of hexagonal magnesium-lithium alloys and a conventional magnesium AZ31 alloy// *Acta Materialia*, 2009, V. 57, 2229-2242
97. Ying-Nan Lin, Horng-Yu Wu, Geng-Zhong Zhou, Chui-Hung Chiu, Shyong Lee. Mechanical and anisotropic behaviors of Mg-Li-Zn alloy thin sheets//*Materials & Design*, 2008, V.29, Issue 10, P. 2061-2065.
98. Ruihong Li, Fusheng Pan, Bin Jiang, Hanwu Dong, Qingshan Yang. Effect of Li addition on the mechanical behavior and texture of the as-extruded AZ31 magnesium alloy// *Materials Science and Engineering: A*, Volume 562, 1 February 2013, Pages 33-38.
99. 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. P. 245-249.
100. 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, pp.1111-1117. (0.675)



101. Дзунович Д.А., Бецофен С.Я., Панин П.В.. Методические аспекты количественного текстурного анализа листовых полуфабрикатов из ГПУ-сплавов (Ti, Zr). Деформация и разрушение материалов. 2016. №11. С.8-16.
102. Агеев Н.В., Бабарэко А.А., Бецофен С.Я. Описание текстуры методом обратных полюсных фигур. Изв. АН СССР. Металлы. 1974. №1. С. 94 – 103.
103. Betsofen S. Ya., Grushin I. A., Petrov A. A. and Speransky K. A.. Texture and anisotropy of the mechanical properties of 2 mm sheets of Mg-9Li-3Al-0.4Ce alloy, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 889 (2020)
104. Бецофен С.Я., Wu R., Грушин И.А., Петров А.А., Сперанский К.А., Исследование механизма деформации, текстуры и анизотропии механических свойств сплавов МА14, ВМД7 и Mg-5Li-3Al. Деформация и разрушение материалов. 2020. №10. С.22-28.
105. Бецофен С.Я., Конкевич В.Ю., Осинцев О.Е., Грушин И.А., Петров А.А., Авдюхина А.А., Воскресенская И.И., Текстура и параметры анизотропии прессованных труб из сплава МА14, полученных методами гранульной металлургии, Физика и химия обработки материалов. 2017. № 6. с. 63-71.
106. 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.
107. 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.32-39.

108. Murty K L, Charit I Texture development and anisotropic deformation of zircalloys (Review). *Progress in Nuclear Energy*. 2006. Vol.48. P. 325–359.
109. 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.
110. 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.
111. 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.
112. Бэкофен В. Процессы деформации. М.: Metallurgiya. 1977, 288 с.
113. Motoki Terano, Kazuhiko Kitamura, Shusaku Miyata, Masahiko Yoshino. Distribution of plastic anisotropy in thickness direction for plate. *Procedia Engineering*, 2014, Vol. 81. pp 419-424.
114. Бецофен С.Я., Рохлин Л.Л., Лозован А.А., Wu R., Воскресенская И.И.. Влияние легирующих элементов на текстуру и анизотропию механических свойств магниевых сплавов: сплавы Mg-Li, Mg-PЗМ, Mg-Al, *Металлы*. 2014. №6, 80-88.
115. Волкова Е.Ф., Мостяев И.В., Акинина М.В. Сравнительный анализ анизотропии механических свойств и микроструктуры деформированных полуфабрикатов из высокопрочных магниевых сплавов с РЗЭ, *ТРУДЫ ВИАМ*. 2018. №5 (65). С.24-33.