

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

МАШИНОСТРОЕНИЯ

(ИНСТИТУТ)

«Нанотехнологии, материаловедение и механика»

(кафедра)

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Материаловедение и технологии наноматериалов и покрытий

(наименование профиля, специализации)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему **Кинетика и механизмы деформации магния и его сплавов**

Студент

Е.В. Васильев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Д.Л. Мерсон

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультант

А.Ю. Виноградов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Нормоконтроль

В.Г. Виткалов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель программы д.ф.-м.н., профессор Г.В. Клевцов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

<< >>

2017г.

Допустить к защите

И. о. заведующего кафедрой к.т.н., А. С. Селиванов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

<< >>

2017г.

Тольятти 2017

АННОТАЦИЯ

Пояснительная записка содержит 125 страниц, в том числе 81 рисунок, 6 таблиц, 63 источника.

Работа посвящена изучению структуры и свойств магниевых сплавов, а также установления фундаментальных основ их деформационного поведения, в частности, кинетики и механизмов деформации.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, приведены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость.

Первый раздел посвящен аналитическому обзору научно-технической литературы в области магниевых сплавов. Во втором разделе описываются материалы и методы проведения экспериментальных исследований. В третьем разделе приведена детальная информация о результатах исследования микроструктуры и текстуры. Четвертый раздел посвящен анализу акустической эмиссии и механизмов деформации в испытаниях на растяжение-сжатие и циклическую деформацию.

Содержание

Введение	4
1. Аналитический обзор	9
2. Материалы и методы проведения экспериментальных исследований.....	32
2.1. Изготовление образцов Mg-Zn-Re для проведения исследований микроструктуры и механических испытаний	32
2.2. Механическая подготовка и травление	32
2.3. Электролитическая полировка	34
2.4. Отжиг	35
3. Проведение исследования микроструктуры и текстуры	38
3.1. Исследование микроструктуры	38
3.2. Исследование текстуры	54
3.3. Выводы	63
4. Анализ кинетики и механизмов деформации сплавов в различном структурном состоянии.....	64
4.1. Анализ акустической эмиссии в испытаниях на растяжение	66
4.2. Анализ диаграмм нагружения циклических испытаний	77
4.3. Анализ кинетики и механизмов деформации сплава ZEK100.....	81
4.4. Анализ кинетики и механизмов деформации сплава ZE10.....	100
Заключение.....	118
Список использованных источников.....	121

Введение

Магний - самый легкий металлический металл: более чем в четыре раза легче стали, почти в три раза – титана и на 30% легче алюминия. При более высокой прочности, магний обладает жесткостью и плотностью сопоставимой с самыми прогрессивными полимерами и при этом, в отличие от полимеров и алюминия, легко утилизируется и относительно легко перерабатывается для вторичного использования.

С момента открытия почти двести лет назад магний привлекает к себе повышенный интерес конструкторов в связи с высочайшей структурной эффективностью, которая может быть выражена соотношением прочности к плотности. Несмотря на это, применение магния и его сплавов до сих пор было ограничено литейными сплавами в довольно узких областях машиностроения по причине низкой пластичности и проблем с его термомеханической обработкой. Однако в последнее время в мире наблюдается стремительный рост в развитии магниевых сплавов, вызванный потребностью авиа- и автомобилестроителей в новых сверхлегких материалах, с одной стороны, и развитием технологий обработки магния с другой. Широкое внедрение магниевых сплавов позволит резко сократить энергозатраты, повысить экологичность транспорта (как наземного, так и аэрокосмического), улучшить общую экономическую эффективность перевозок и повысить их безопасность. Спектр применения магниевых сплавов быстро расширяется с улучшением их технологичности и повышением свойств. Так высокотехнологичная компания Magnesium Elektron (UK) объявила недавно о начале производства сидений авиапассажиров целиком из магниевого сплава. 26 февраля Б. Обама объявил об открытии в США нового инновационного научно-производственного центра при участии Пентагона с целью развития высокотехнологичной индустрии обработки лёгких сплавов.

Упомянутый выше новый виток интереса к магниевым сплавам поддержан как специализированными национальными научными программами (например, в Канаде, США и Германии), так и отраслевыми проектами сотрудничества между промышленностью и академическими и научно-исследовательскими организациями (страны Евросоюза, Япония, Австралия, Китай). Известны специальные инвестиционные программы Air Force США и другие, евро-американо-азиатские программы, направленные на развитие данного направления. Уже сейчас это привело к разработке весьма перспективных деформируемых сплавов, резко превосходящих устаревающие литейные марки, практически по всем характеристикам (например, японский сплав Kumadaï с LPSO структурой); развиваются технологии термомеханической обработки этих сплавов для экономически обоснованного высокотехнологичного производства коммерческих

продуктов. Бурно растет как количество публикаций, так и обмен научной информацией на международных форумах (Рисунок 1).

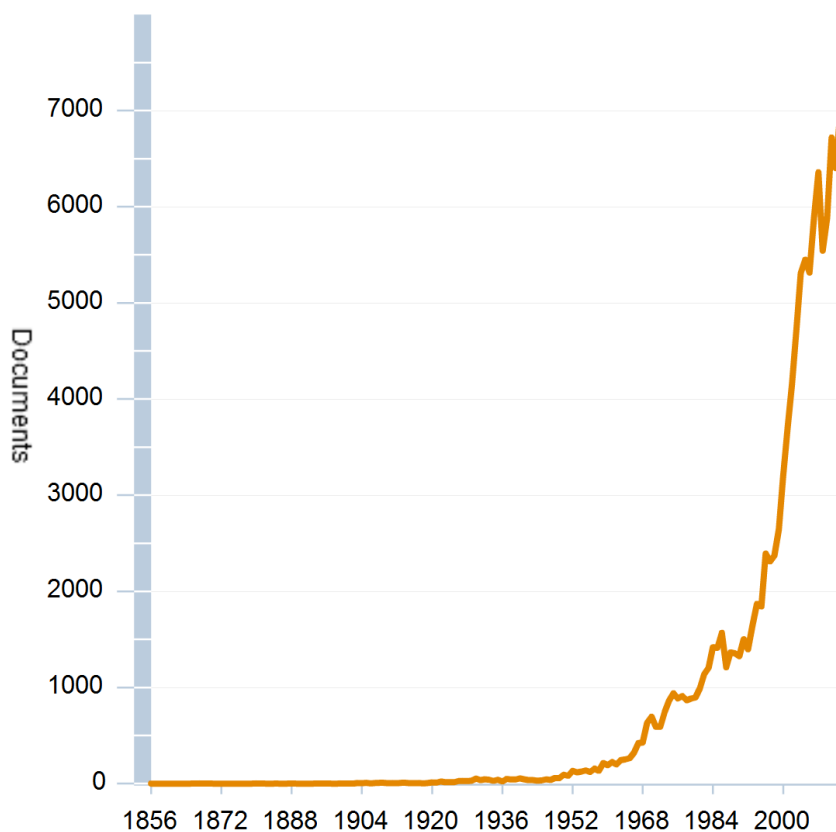


Рисунок 1 - Анализ общей публикационной активности в области магния и его сплавов по данным Scopus

Однако Россия в этом быстро растущем высокотехнологичном секторе науки и экономики представлена недопустимо мало, достаточно посмотреть на публикационную активность российских ученых по данной тематике в Scopus (Рисунок 2). Россия колоссально проигрывает всем основным конкурентам в данном направлении, несмотря на то, что является сейчас вторым по величине в мире производителем первичного магния после Китая, и многие идеи развития магниевых сплавов закладывались именно в России.

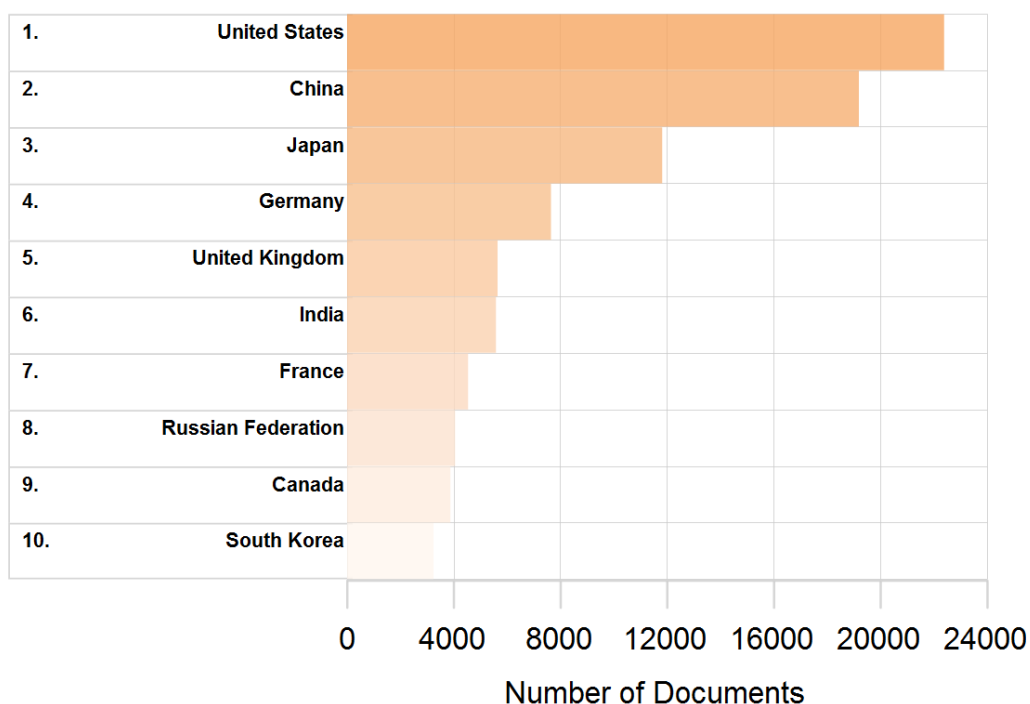


Рисунок 2 - Анализ публикационной активности в области магния и его сплавов в разных странах по данным Scopus

Крайне низко представительство российских ученых на крупнейших конференциях, посвященных магниевой тематике, несмотря на отдельные прогрессивные разработки в данной области, ведущиеся в России (например, в ИПС РАН, Уфа, в Белгородском государственном университете, в НИТУ МИСИС, ИМЕТ РАН).

Последние достижения в области технологий обработки стимулировали быстрый рост разработок в сфере проектирования и использования деформируемых сплавов на основе Mg. Однако, несмотря на эту тенденцию, физико-механические характеристики Mg сплавов по-прежнему оставляют желать лучшего - главным образом, из-за пробелов в понимании механизмов деформации. За последние годы появились методы интенсивной пластической деформации (ИПД), как эффективное средство для упрочнения металлических материалов и повышения их прочности, как с низкой, так и высокой степенью измельчения зерна.

С учетом этих соображений, данная работа направлена изучение структуры и свойств магниевых сплавов и их улучшение за счет достижения контролируемой ультрадисперсной структуры зерна методами интенсивной пластической деформации. Управление микроструктурой будет основано на таких металловедческих факторах, как размер и морфология зерен, кристаллографическая текстура, морфологии и распределения

интерметаллических фаз. Фундаментальное понимание сложных механизмов деформации является ключом для конструирования магниевых сплавов с заданными свойствами. Таким образом, ключевой задачей является понимание этих механизмов в связи с состоянием микроструктуры и условиями нагружения.

На основе вышесказанного в работе была поставлена цель – расширить представления о деформационном поведении магния и его сплавов

Также были поставлены и решены следующие задачи:

1. Провести анализ литературно-патентных источников.
2. Разработать методику проведения экспериментальных исследований и подготовить опытные образцы.
3. Изучить микроструктуру сплавов магния в различном структурном состоянии.
4. Установить зависимость между структурой и получаемыми механическими свойствами.
5. Определить кинетику и механизмы деформации магния и его сплавов.

	Обозначения на рисунках
Stress, MPa	Напряжение, МПа
Strain	Деформация
Engineering strain, %	Деформация, %
Engineering stress, MPa	Напряжение, МПа
Tension	Растяжение
Compression	Сжатие
Time, sec	Время, сек
Number of elements, N_{Σ}	Количество элементов кластера
Cluster	Кластер
E_{Σ} /(arb. units)	Суммарная энергия элементов кластера
Maximum amplitude	Максимальная амплитуда
Frequency	Частота
Normalized psd	Нормализованная мощность спектральной плотности
Median frequency	Медианная частота
Σ energy	Суммарная энергия
Amp.	Амплитуда
f(KHz)	Частота, кГц
Sigma, MPa	Напряжение, МПа
M_{tilda}	Ориентационный фактор двойникования
Model	Разработанная модель
data	Экспериментальные данные

1. Аналитический обзор

Магний — металл серебристо-белого цвета с гексагональной решёткой, обладает металлическим блеском; пространственная группа $P 63/mmc$, параметры решётки $a = 0,32029$ нм, $c = 0,52000$ нм, $Z = 2$. При обычных условиях поверхность магния покрыта прочной защитной плёнкой оксида магния MgO , которая разрушается при нагреве на воздухе до примерно $600^\circ C$, после чего металл сгорает с образованием оксида и нитрида магния Mg_3N_2 . Плотность магния при $20^\circ C$ — $1,738$ г/см³, температура плавления металла $t_{пл} = 650^\circ C$, температура кипения $t_{кип} = 1090^\circ C$, теплопроводность при $20^\circ C$ — 156 Вт/(м·К). Магний высокой чистоты пластичен, хорошо прессуется, прокатывается и поддаётся обработке резанием.

Магниевые сплавы широко применяют в авиастроении, ракетной технике, при изготовлении различных транспортных машин, так как при малой объемной массе они имеют высокую удельную прочность, что позволяет снизить массу двигателей и агрегатов и других узлов машин. Ценным свойством магниевых сплавов является то, что они хорошо поглощают механические вибрации. Вместе с тем магниевые сплавы обладают рядом недостатков. Они значительно уступают алюминиевым сплавам по пластичности и коррозионной стойкости, отличаются очень высокой окисленостью в жидком состоянии, способны воспламеняться при температуре $400-500^\circ C$, что затрудняет изготовление отливок. Литейные свойства у магниевых сплавов низкие: плохая жидкотекучесть, большая линейная усадка, склонность к образованию усадочных рыхлот и горячих трещин.

В последнее десятилетие большое внимание специалистов, занимающихся созданием и исследованием новых материалов — физиков, материаловедов, механиков, — вызвали наноструктурные материалы. Эти материалы обладают уникальной структурой и свойствами, многие из которых имеют непосредственный практический интерес. В наноструктурных материалах часто изменяются фундаментальные, обычно структурно-нечувствительные характеристики, такие как упругие модули, температуры Кюри и Дебая, намагниченность насыщения и др. Это открывает перспективы улучшения существующих и создания принципиально новых конструкционных и функциональных материалов.

Задачей исследования является анализ существующих технических решений, устройств, способов получения ультрамелкозернистых магниевых сплавов с целью выявления достигнутого уровня и целесообразности развития техники в данном

направлении, определения наиболее оптимальных и перспективных путей дальнейшего развития.

Анализ тематической направленности показал, что технические решения, направленные на получение изделий из магниевых сплавов с заданными технологическими параметрами можно разбить на три группы

- создание многокомпонентной композиции применительно к основной конструкционной характеристике сплава («магниевые сплавы»);
- предварительное изготовление ультрадисперсных порошков («ультрадисперсные металлические порошки»);
- механическая обработка («деформационные технологии»).

В результате патентного поиска, проведённого по теме «Перспективные магниевые сплавы», отобрано 180 охранных документов. Из них 34 по многокомпонентным композициям, 52 по ультрадисперсным металлическим порошкам, 94 по деформационным технологиям.

Влияние легирующих элементов на механические и коррозионные свойства магниевых сплавов в двухкомпонентных системах хорошо изучено, но в многокомпонентных сплавах их влияние может оказаться сложным и непредсказуемым. Следовательно, выбор основных легирующих элементов и их взаимосвязь в сплаве имеют определяющее влияние на его свойства.

Промышленные сплавы магния подразделяют на группы в соответствии с дополнительными легирующими элементами, такими как литий, алюминий, цинк, иттрий и т.д. Например, согласно спецификации Американского общества по испытанию материалов (ASTM) существуют следующие группы магниевых сплавов: на основе лития - LA (магний-литий-алюминий Mg-Li-Al), LAE (магний-литий-алюминий-редкоземельные металлы Mg-Li-Al-PЗМ); на основе алюминия - AM (магний-алюминий-марганец Mg-Al-Mn), AZ (магний-алюминий-цинк Mg-Al-Zn), AE (магний-алюминий-редкоземельные металлы Mg-Al-PЗМ), где аббревиатурой ПЗМ обозначены редкоземельные металлы; на основе цинка - ZK (магний-цинк-цирконий Mg-Zn-Zr), ZE (магний-цинк-редкоземельные металлы Mg-Zn-PЗМ) и ZH (магний-цинк-торий Mg-Zn-Th); или на основе иттрия - WE (магний-иттрий-неодим-цирконий Mg-Y-Nd-Zr) и т.д.

Во многих патентах описаны сплавы, которые имеют более сложные составы и которые не могут быть четко причислены к какому-либо классу согласно спецификации Американского общества по испытанию материалов (ASTM). Основной целью разработки этих сплавов является усовершенствование определенных свойств магния, который может

использоваться в различных областях техники. Управление механическими свойствами магниевых сплавов осуществляют путем изменения разработанного сочетания механизмов упрочнения и пластической деформации. Последние, в свою очередь, могут быть изменены как вследствие изменения структурного состояния сплава, так и вследствие использования специальных видов термической обработки.

Скорость коррозии магния сильно зависит от его чистоты. Например, в четырехпроцентном (4%) водном растворе хлорида натрия скорость коррозии магния со степенью чистоты 99,9% является в сотни раз большей, чем магния со степенью чистоты 99,99%.

Легирующие элементы сплава, их распределение, а также состав образуемых ими химических соединений, также влияют на коррозионную стойкость. Скорость коррозии магниевых сплавов зависит от структурного состояния сплава и способов его изготовления. Кроме того, некоторые примеси могут изменять требования к значениям предельно допустимого содержания других легирующих элементов. Таким образом, введение некоторого количества алюминия в сплав на основе магния может усилить влияние других легирующих элементов на скорость коррозии сплава.

Сплавы магния с литием (Mg-Li) являются наиболее пластичными сплавами магния, но главной проблемой, связанной с ними, является их низкая коррозионная стойкость и прочность. Например, при комнатной температуре относительное удлинение при разрыве для сплава магния с литием, содержание которого составляет 11%, достигает 39% при пределе прочности 104 МПа (см. патент США 2005/6838049). Однако скорость коррозии сплавов магния с литием (Mg-Li) является весьма высокой даже в чистой воде.

Сплавы магния с литием (Mg-Li) дополнительно легируют для повышения их прочности и коррозионной стойкости. Чаще всего в сплав добавляют алюминий и цинк для повышения прочности и коррозионной стойкости. Добавление алюминия и цинка (соответственно, 4% и 2%) приводит к удовлетворительному сочетанию прочности и деформируемости сплавов Mg-Li-Al-Zn. Продемонстрировано, что добавление на 0,6% алюминия (Al) в сплав магния с литием, содержание которого составляет 9%, приводит к существенному повышению прочности при температурах ниже 200°C в широком диапазоне коэффициентов деформации. Также увеличивается коррозионная стойкость сплавов с таким составом.

Существуют некоторые другие сочетания легирующих элементов для сплавов системы магний-литий (Mg-Li). В патенте США 2005/6838049 описан "магниевый сплав, обладающий хорошими формовочными свойствами при комнатной температуре, с

превосходной коррозионной стойкостью". Его состав содержит от 8,0% до 11,0% лития, от 0,1% до 4,0% цинка, от 0,1% до 4,5% бария, от 0,1% до 0,5% алюминия (Al) и от 0,1% до 2,5% Ln (общая сумма одного или большего количества лантанидов) и от 0,1% до 1,2% кальция (Ca), а остатком являются магний (Mg) и неизбежные примеси (остаток не был создан с добавлением магния, он был взят в качестве основы (или состоял из магния и неизбежных примесей), и к нему были добавлены легирующие элементы). В настоящем изобретении основное внимание уделено образованию фазы $Mg_{17}Ba_2$ ($Mg_{17}Ba_2$ представляет собой химическое соединение, которое в кристаллографии именуют "фазой"), что обеспечивает измельчение и равномерное рассредоточение альфа-фазы и бета-фазы легированной матрицы. Такая структура повышает прочность сплава. Однако, несмотря на то, что барий имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК) кристаллическую решетку, он имеет низкий предел растворимости в магнии (Mg) и образует интерметаллические соединения $Mg_{17}Ba_2$, которые заметно ухудшают характеристики пластичности сплавов магния с литием (Mg-Li).

В патенте США 1991/5059390 описан "двухфазный магниевый сплав, состоящий, по существу, из, приблизительно, 7-12% лития; приблизительно, 2-6% алюминия; приблизительно, 0,1-2% редкоземельного металла, предпочтительно скандия; приблизительно, до 2% цинка; и, приблизительно, до 1% марганца. Сплав имеет улучшенное сочетание прочности, формовочных свойств и/или коррозионной стойкости".

В патенте Японии 1997/9241778 раскрыт магниевый сплав, используемый в качестве конструкционного материала, содержащий до 40% лития и еще одну из следующих добавок: 10% алюминия (Al), 4% цинка (Zn), 4% иттрия (Y), 4% серебра (Ag) и до 4% редкоземельного (PЗ) элемента.

В патенте США 1993/5238646 описан способ изготовления сплава, имеющего улучшенное сочетание прочности, формовочных свойств и коррозионной стойкости. Данный сплав содержит от 7% до 12% лития, от 2% до 7% алюминия, от 0,4% до 2% редкоземельного металла, 2% цинка и 1% марганца, остальными веществами являются магний и примеси. Степень чистоты магния, взятого в качестве основы сплава, составляет 99,99%.

Сплавы магния с алюминием (Mg-Al) являются самым широко распространенным классом магниевых сплавов для различных применений (группы: AM, AZ, AE и т.д.). Однако, несмотря на то что они демонстрируют лучшую коррозионную стойкость и имеют более высокую прочность, чем сплавы магния с литием (Mg-Li), они имеют намного худшие пластические свойства, чем сплавы магния с литием (Mg-Li).

Предложены различные сочетания легирующих элементов для улучшения некоторых свойств сплавов этого класса.

В патенте США 2005/0129564 описан сплав, состоящий из следующих компонентов: от 10% до 15% алюминия (Al), от 0,5% до 10% олова (Sn), от 0,1% до 3% иттрия (Y) и от 0,1% до 1% марганца (Mn), а остальными веществами являются магний (Mg) и неизбежные примеси. Этот магниевый сплав имеет хорошие характеристики ползучести и является особенно подходящим для деталей двигателей.

В патенте США 2002/6395224 описан сплав, "содержащий магний в качестве основного компонента, 0,005 весового процента или более бора, от 0,03 весового процента до 1 весового процента марганца, и, по существу, не содержащий циркония или титана. Этот магниевый сплав может дополнительно содержать от 1 весового процента до 30 весовых процентов алюминия (Al) и/или от 0,1 весового процента до 20 весовых процентов цинка. Вследствие содержания в магниевом сплаве надлежащего количества бора и марганца, зерно магниевых сплавов становится более мелким". Наличие более мелкой структуры приводит к улучшенным механическим свойствам этого сплава.

В патенте США 2005/0095166 раскрыт термостойкий магниевый сплав для литья, содержащий от 6% до 12% алюминия, от 0,05% до 4% кальция, от 0,5% до 4% редкоземельных элементов, от 0,05% до 0,50% марганца, от 0,1% до 14% олова, а остальными веществами являются магний и неизбежные примеси. Задачей этого изобретения является улучшение термостойкости магниевых сплавов.

Среди сплавов магния с цинком (Mg-Zn) наиболее известными сплавами являются следующие: сплавы класса ZK (магний-цинк-цирконий), имеющие хорошую прочность и пластичность при комнатной температуре; сплавы класса ZE (магний-цинк-редкоземельные (PЗ) элементы), имеющие среднюю прочность, и сплавы класса ZH (магний-цинк-торий), имеющий высокий предел текучести при комнатной температуре в состоянии старения (T5). Однако сплавы, содержащие торий, больше не изготавливают вследствие наличия в них радиоактивных компонентов.

В патенте США 2001/6193817 описан другой сплав на основе магния для литья под высоким давлением (HPDC), обеспечивающий хорошее сопротивление ползучести и хорошую коррозионную стойкость. Этот сплав содержит: по меньшей мере, 91 весовой процент магния; от 0,1 весового процента до 2 весовых процентов цинка; от 2,1 весовых процентов до 5 весовых процентов компонента, представляющего собой редкоземельный металл; и от 0 весовых процентов до 1 весового процента кальция.

Однако алюминий (Al), цинк (Zn) и некоторые другие легирующие элементы улучшают прочностные характеристики и характеристики коррозионной стойкости сплавов магния (Mg) и одновременно уменьшают их пластичность. Кроме того, эти химические элементы являются непригодными для применения сплавов в элементах конструкции эндопротезов (не являются биологически совместимыми).

Среди сплавов магния с редкоземельными (РЗ) элементами наиболее известными являются сплавы типа WE (магний-иттрий-неодим-цирконий (Mg-Y-Nd-Zr)). Эти сплавы обладают весьма хорошими формовочными свойствами и повышенной коррозионной стойкостью. Согласно спецификации фирмы-производителя (Magnesium Elektron Ltd., г.Манчестер, Англия), относительное удлинение сплава ELEKTRON WE43 CASTINGS может достигать 16% при комнатной температуре, а скорость коррозии равна 0,1-0,2 мг/см² за сутки (испытания в солевом тумане согласно методике B117 Американского общества по испытанию материалов (ASTM)) или 0,1 мг/см² за сутки (испытания путем погружения в морскую воду). Однако во многих случаях деформируемость сплава WE43 является недостаточной, и разброс механических характеристик слитков является очень большим: относительное удлинение изменяется от 2% до 17%, составляя в среднем 7% по данным фирмы-производителя для 215 образцов. Деформированные и подвергнутые обработке для стабилизации и упрочнения при старении (состояние T6) сплавы WE 43 демонстрирует более стабильную, но все же более низкую пластичность при комнатной температуре - до 10%.

Предложены различные изменения состава сплавов магния с редкоземельными элементами (Mg-RE) для улучшения их характеристик. В патенте США 2003/0129074 описаны магниевые сплавы, стойкие к высоким температурам, которые содержат, по меньшей мере, 92% магния, от 2,7% до 3,3% неодима, от 0,0% до 2,6% иттрия, от 0,2% до 0,8% циркония, от 0,2% до 0,8% цинка, от 0,03% до 0,25% кальция и от 0,00% до 0,001% бериллия. Сплав может дополнительно содержать до 0,007% железа, до 0,002% никеля, до 0,003% меди и до 0,01% кремния и случайных примесей.

Коррозионная стойкость любых магниевых сплавов снижается обратно пропорционально содержанию примесей железа (Fe), никеля (Ni) и меди (Cu). Согласно известному уровню техники, при испытаниях в солевом тумане сплав AZ91E имеет в 100 раз более низкую скорость коррозии, чем сплав AZ91C, вследствие более высокой степени чистоты его основы сплава (0,015% меди (Cu), 0,001% никеля (Ni), 0,005% железа (Fe), максимум, 0,3% прочих веществ - в сплаве AZ91E, и 0,1% меди (Cu), 0,01% никеля (Ni), максимум, 0,3% прочих веществ - в сплаве AZ91C).

В патенте Японии 2000/282165 описан сплав магния с литием (Mg-Li) с улучшенной коррозионной стойкостью. Этот сплав содержит до 10,5% лития и магний с концентрацией железа 50 частей на миллион, который создан путем плавления в тигле, покрытом хромом и его оксидом.

За последнее десятилетие возник интерес к магниевым сплавам как к материалу, пригодному для конструкции эндопротезов (стентов) для кровеносных сосудов.

Многие исследователи заинтересованы в создании биорастворимых, поддающихся биологическому разложению или саморассасывающихся стентов. Важное преимущество таких стентов состоит в медленном растворении конструкционного материала стента в живом организме и в постепенном исчезновении этого устройства после того, как им была выполнена его медицинская функция поддержки стенки сосуда. Таким образом, исчезновение стента предотвращает случаи образования тромбоза.

Большинством перспективных материалов для изготовления стентов, поддающихся биологическому разложению, являются металлические сплавы, которые могут быть растворены в жидкостях и в тканях живого организма (*in vivo*). С этой целью были проведены исследования магниевых сплавов.

В патенте Германии 2002/10128100 описан медицинский имплантат, выполненный из магниевого сплава, содержащего добавки редкоземельных металлов и лития со следующими предпочтительными признаками: от 0 до 7 весовых процентов лития, от 0 до 16 весовых процентов алюминия и от 0 до 8 весовых процентов редкоземельных металлов. Редкоземельными металлами являются церий, неодим и/или празеодим. Примерами сплавов являются следующие сплавы: Mg-Li₄-Al₄-RE₂ (где RE = редкоземельный элемент) или Mg-Y₄-RE₃-Li_{2.4}. В этом патенте также описаны эксперименты на животных со стентами, выполненными из сплава AE21, и произведена оценка их эффективности.

В патенте США 2004/0241036 раскрыт еще один медицинский имплантат для тела человека или животного, выполненный из сплава, который состоит, по меньшей мере, частично из магниевого сплава. Магниевый сплав содержит доли редкоземельных металлов и лития и, возможно, но не обязательно, иттрия и алюминия. Магниевый сплав в предпочтительном варианте содержит литий в количестве от 0,01 массового процента до 7 массовых процентов, алюминий в количестве от 0,01 массового процента до 16 массовых процентов, возможно, но не обязательно, иттрий в количестве от 0,01 массового процента до 7 массовых процентов, и редкоземельные металлы в количестве от 0,01 массового процента до 8 массовых процентов.

В патенте США 2004/0098108 описаны эндопротезы с несущей конструкцией, которая содержит металлический материал, при этом, металлический материал содержит магниевый сплав следующего состава: магний >90%, иттрий от 3,7% до 5,5%, редкоземельные элементы от 1,5% до 4,4% и остальные вещества.

Из 34 патентов, касающихся химического состава магниевых сплавов, 19 (56%) посвящены влиянию редкоземельных металлов.

Исходя из атомной массы, редкоземельные металлы могут быть разделены на редкоземельные металлы ("RE"-Y, La, Ce, Pr и Nd) и тяжелые редкоземельные металлы ("HRE"- Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu). Для обобщенного обозначения обеих групп часто используют термин RE/HRE. Известно, например, из патентного документа GB 2095288A, что присутствие RE/HRE придает магниевым сплавам прочность и высокое сопротивление ползучести при повышенных температурах.

Сплавы магния-иттрия-неодима-тяжелых редкоземельных металлов-циркония (Mg-Y-Nd-HRE-Zr) коммерчески доступны. Их примеры включают сплавы, доступные в настоящее время, обозначаемые товарными знаками Elektron WE43 и Elektron WE54 (далее называемые "WE43" и "WE54", соответственно). Свойства сплавов WE43 и WE54 позволяют эксплуатировать их при температурах, изменяющихся от комнатной температуры до 300°C; кроме того, известно, что эти сплавы могут использоваться и как литейные сплавы, и как сплавы, пригодные дляковки.

Такие полезные механические свойства сплавов типа WE43, как высокая прочность и высокое сопротивление ползучести при повышенных температурах, принципиально достигаются за счет дисперсионного упрочнения (упрочнения дисперсными частицами), вызываемого присутствием таких элементов, как иттрий и неодим, которые образуют внутри сплава упрочняющие осадки. В этих упрочняющих осадках также присутствуют HRE в виде соединений Mg-Y-(HRE)-Nd. Согласно патенту GB 2095288 A, содержание HRE в сплавах этого типа должно составлять <40% от содержания иттрия. Несмотря на то что в описанный сплав может быть введен чистый Y, для снижения стоимости сплава было предложено применение исходного материала более низкой чистоты, при условии, что содержание Y составляет по меньшей мере 60%. Характерное отношение Y/другие RE должно составлять 80/20. Несмотря на положительное влияние компонента HRE на сопротивление ползучести сплавов типа WE43, высокие концентрации (т.е. порядка 0,5% масс.) таких RE, как Ce и La, могут ухудшать пластические свойства сплава.

При содержании Y, составляющем приблизительно 4%, сплавы типа WE43 обычно включают приблизительно 1% HRE. В пределах этого количества другие редкоземельные

металлы, HfE, отличные от Gd, Dy, Er, Yb и Sm, в общем случае приблизительно составляют 10-30% от общего содержания Gd, Dy, Er, Yb и Sm в сплаве.

52 (28,7%) из 180 патентов относятся к способам получения ультрадисперсных металлических порошков, причем большая их часть (64%)-в плазмообразующем газе.

Синтез в высокотемпературных потоках термической плазмы электрических разрядов является эффективным средством получения различных нанопорошков с варьируемыми физико-химическими свойствами. Формирование наночастиц в плазменных процессах происходит в результате химической конденсации паров целевых продуктов при охлаждении (закалке) высокотемпературного потока в объеме плазменного реактора.

Сырьем в плазмохимических процессах получения нанопорошков могут быть вещества, находящиеся в различных агрегатных состояниях - газообразном, жидком и твердом. При использовании твердых веществ в качестве сырья обеспечивают его полное испарение в потоке термической плазмы

Известен способ получения нанодисперсных порошков в плазме СВЧ разряда [Патент РФ 2252817], который включает введение исходных реагентов в поток плазмообразующего газа реакционной камеры, плазмохимический синтез реагентов, охлаждение целевого продукта и его выделение из реакционной зоны через фильтр-сборник, при этом исходные реагенты вводят в поток плазмообразующего газа, имеющего среднемассовую температуру 1200-3200 К в любом агрегатном состоянии: парообразном, порошкообразном, жидкокапельном или в любой их комбинации..

Большое число патентов предусматривают организацию плазменного процесса получения нанопорошков при вводе частиц сырья в плазменный поток, их испарение и последующее быстрое охлаждение высокотемпературного потока, при котором в результате конденсации из газовой фазы формируются наночастицы (например, патенты США 5593740, 6409851, 7629553, 7981190). Общим недостатком предложенных решений является или возможность внесения примесей компонентов сырья в получаемый нанопорошок, или технические трудности обеспечения равномерной подачи в процесс очень тонких порошков сырья.

Например, предложен способ получения нанопорошков (патент RU 2534477} отличительной особенностью и преимуществом которого является использование в процессе получения нанопорошков в термической плазме в качестве исходного материала микрогранул с размером 20-60 мкм, состоящих из частиц сырья с размером 0,1-3 мкм, и связующего компонента в количестве 5-25% по массе, имеющего температуру испарения

не более 300°C. Это позволяет обеспечить полное испарение исходного сырья и получать нанопорошки, не содержащие примесей переработанного сырья.

Предлагаемый процесс реализуется следующим образом. В генераторе термической плазмы осуществляется нагрев плазмообразующего газа до необходимой среднemasсовой температуры. Из порошкового питателя с использованием транспортирующего газа в плазменный поток вводятся микрогранулы с размером 20-60 мкм, состоящий из частиц сырья с размером 0,1-3 мкм и связующего компонента в количестве 5-25% по массе, имеющего температуру испарения не более 300°C. В плазменном потоке происходит разрушение микрогранул и перенос индивидуальных частиц измельченного сырья, присутствующих в микрогранулах, в плазменный поток. Частицы сырья испаряются, происходят химические реакции, приводящие к образованию паров целевого продукта, и при снижении температуры потока происходит образование наночастиц в результате конденсации из газовой фазы. После охлаждения газодисперсного потока на фильтре производится выделение нанопорошка.

Способ (RU 2406592) получения нанопорошка в плазме реализуют путем выполнения ряда последовательных операций. Способ включает предварительную подачу плазмообразующего газа в камеру плазмотрона, осуществление разряда при давлении 1-10 Па в зависимости от газа, повышение давления в разрядной камере до атмосферного, подачу исходного сырья в камеру плазмотрона одновременно с восстановительным газом, плазмохимическую реакцию с получением нанопорошка, закалку полученного нанопорошка и его выделение из реакционной зоны через рукавный фильтр в сборник. Введение исходного сырья в жидком или парообразном или газообразном состоянии осуществляют в индукционный разряд или струю плазмы. Плазмохимическую реакцию осуществляют в трансформаторном плазмотроне при давлении $1,01 \times 10^5$ Па и выше, частоте индукционного разряда 100-400 кГц и температуре 10000°C и менее в присутствии восстановительного или окислительного газа. Введение исходного сырья непосредственно в индукционный разряд или струю плазмы позволяет значительно увеличить скорость реакции и производительность. Подачу ряда веществ, например, моносилана кремния, для разложения которых требуются невысокие температуры порядка 800-1000°C, осуществляют непосредственно в плазменную струю. Закалку полученного нанопорошка осуществляют с помощью системы закалки. Закалку осуществляют аргоном или азотом при получении нанопорошка металлов, воздухом - при получении нанопорошка оксидов металлов или инертными газами - при получении нанопорошка

карбидов и нитридов. В качестве восстановительного газа используют водород, в качестве окислительного газа - кислород.

Для осуществления вышеуказанного способа получения нанопорошков предлагается универсальная установка непрерывного действия, включающая технологически связанные между собой систему подачи исходного сырья, трансформаторный плазмотрон, камеру реактора, систему закалки целевого продукта, рукавный фильтр, бункер-сборник целевого продукта. Применение трансформаторного плазмотрона позволяет использовать эффективные и широкие режимные условия заявляемого способа. Установка имеет конструктивные особенности организации системы подачи исходного сырья, вывода плазмы, закалки продуктов. В установке предусмотрена подача исходного сырья в жидком или парообразном состоянии посредством системы подачи исходного сырья, когда рабочую жидкость под действием давления любого инертного газа из питателя через испаритель подают через узел ввода сырья непосредственно в разряд камеры плазмотрона, или в газообразном состоянии, когда через тот же узел ввода сырья газ подают непосредственно в разряд камеры плазмотрона. В узел ввода сырья одновременно с исходным сырьем подают кислород или водород для проведения восстановительной или окислительной реакции в зависимости от получаемого продукта. Камеру плазмотрона соединяют с камерой реактора посредством патрубка, который является частью узла вывода плазмы, через который в камеру реактора истекает поток плазмы. Для ввода ряда веществ непосредственно в струю плазмы на патрубке располагают один или несколько узлов. Ниже этих узлов располагают систему охлаждения нанопорошка, которая представляет собой набор трубок, расположенных радиально к стенкам патрубка, оси которых лежат в одной плоскости. Количество трубок и их геометрические размеры подбирают в зависимости от получаемого продукта. Такое конструктивное решение системы охлаждения нанопорошка позволяет максимально близко к струе плазмы подводить закалочный газ, подбирать наиболее эффективные режимы подачи закалочного газа в зависимости от требуемой скорости закалки продуктов, скорости выхода и температуры струи плазмы. Водоохлаждаемая камера реактора имеет форму вертикально установленного цилиндра, верхний конец которого закрывают крышкой с узлом вывода плазмы, к нижнему концу крепится конусообразный бункер для сбора синтезированного нанопорошка.

Предлагаемую установку для получения нанопорошков с использованием трансформаторного плазмотрона иллюстрируют чертежом, представленным ниже (Рисунок 3), где все элементы показывают схематично и в произвольном масштабе.

Установка включает источник питания 1 (100-400 кГц), систему подачи исходного сырья в жидком (парообразном) состоянии, которая включает манометр 11, питатель 7 с индикатором уровня 8, испаритель 10, трансформаторный плазмотрон, состоящий из водоохлаждаемых секций газоразрядной камеры 3, системы ферритовых магнитопроводов с первичными обмотками 2, узла ввода плазмообразующего газа 12, оснащенного завихрителем потока, узла ввода жидкого (парообразного) или газообразного исходного сырья 13, узлов для ввода исходного сырья в газообразном виде 14, а также узла вывода плазмы 15, представляющего собой секцию камеры плазмотрона с поперечным патрубком, водоохлаждаемую камеру реактора 4, представляющую собой вертикально расположенный цилиндр, верхний конец которого закрывают крышкой с узлом вывода плазмы, к нижнему концу крепится конусообразный бункер для сбора синтезированного нанопорошка 6, систему закалки целевого продукта 16, и рукавный фильтр 5, в котором происходит осаждение нанопорошка целевого продукта из газового потока в бункер сбора целевого продукта 6.

Установка работает следующим образом. В камеру плазмотрона 3 подают через узел 12 плазмообразующий газ (аргон или другой инертный газ), расход которого контролируется ротаметром 9, осуществление разряда и получение плазмы происходит в разрядной камере плазмотрона 3 при давлении 1-10 Па в зависимости от газа, затем давление в разрядной камере поднимают до атмосферного и вводят исходное сырье в жидком или парообразном или газообразном состоянии. Подачу исходного сырья в жидком или парообразном состоянии осуществляют непосредственно в разряд посредством системы подачи исходного сырья, которая разработана таким образом, что рабочая жидкость под действием давления, создаваемого подачей аргона или другого инертного газа, из питателя 7 поступает в испаритель 10, где при необходимости ее испаряют, а затем через узел ввода сырья 13 - в разряд.

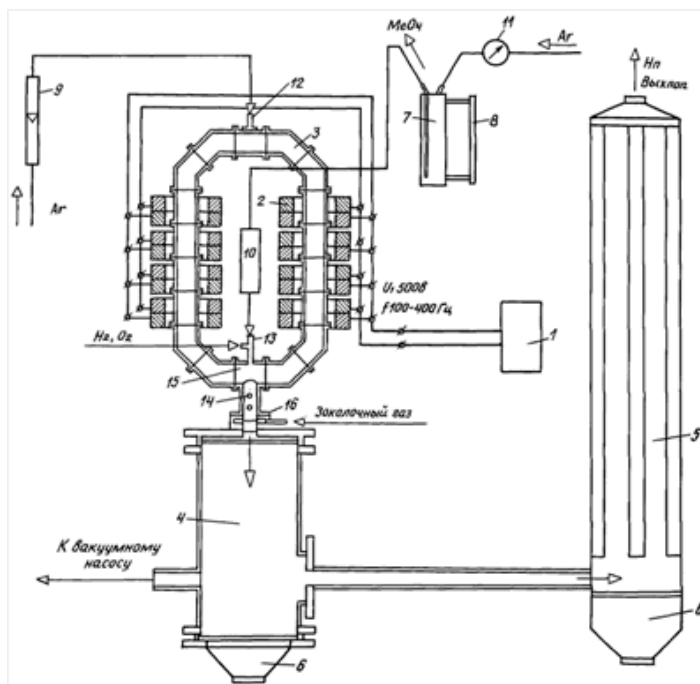


Рисунок 3 – Схема установки

Подачу ряда веществ в газообразном виде, для разложения которых требуются невысокие температуры порядка 800-1000°C, осуществляют непосредственно в плазменную струю через один, два или более узлов ввода сырья 14. Плазмохимическую реакцию осуществляют либо непосредственно в разряде камеры плазмотрона 3, либо в струе плазмы. Закалку целевого продукта осуществляют путем подачи соответствующего закалочного газа в струю плазмы через систему закалки целевого продукта 16. Для закалки нанопорошков металлов используют аргон и азот, нанопорошков окислов металла - воздух, нанопорошков карбидов, нитридов - инертные газы. Часть продукта оседает в бункер сбора нанопорошка 6 камеры реактора 4. Выделение другой части продукта осуществляют через рукавный фильтр 5 путем обратной продувки фильтра в сборник продукта 6.

.9 патентов относятся к области гидрометаллургии и предлагают различные способы получения наночастиц металлов, сплавов металлов, оксидов металлов и оксидов нескольких металлов из растворов. Например, по способу RU 2375153 осуществляют реакцию соли металла, растворенной в воде, с солью щелочного металла карбоновой кислоты C4-25, растворенной в первом растворителе, который выбирают из группы, состоящей из алифатического углеводорода C5-10 и ароматического углеводорода C6-10, с получением карбоксилатного комплекса металла. Полученный комплекс растворяют во втором растворителе, который выбирают из группы, состоящей из ароматического соединения C6-25, простого эфира C6-25, алифатического углеводорода C6-25 и амина C6-25, и нагревают с получением суспензии наночастиц, которую подвергают сепарации.

Обеспечивается простой, недорогой, нетоксичный, экологически чистый способ получения наночастиц в большом количестве.

И, наконец, к деформационным технологиям могут быть отнесены 95 патентов. Из них 44 касаются равноканального углового прессования (РКУП), 13 – экструзии, 11 - прокатки, 5 – прессованию при кристаллизации, 5 – прямому прессованию. В остальных патентах использованы комбинированные способы деформационной обработки.

Способ обработки материалов равноканальным угловым прессованием включает в себя размещение заготовки в первом канале, приложение усилия для проталкивания заготовки во второй канал, расположенный под углом α к первому и имеющий одинаковое с ним поперечное сечение, равное сечению заготовки, и удаление заготовки. При этом материал заготовки деформируется в узле пересечения каналов со степенью (интенсивностью), прямо пропорциональной α .

Достоинством способа является возможность придания заготовке большой сдвиговой деформации равноканальным угловым прессованием и проведения циклической обработки одной заготовки для регламентирования структуры и, соответственно, свойств.

Известны также способ и устройство для осуществления РКУП, содержащее узел деформирования, состоящий из N последовательно соединенных каналов равного сечения, расположенных под углом один к другому, причем углы пересечения каналов α выполнены уменьшающимися в направлении деформирования. Достоинством способа и устройства является снижение энергозатрат при придании заданной степени (интенсивности) деформации заготовке за счет осуществления N угловых прессований заготовки при одном цикле обработки (ходе пресса).

Известен способ, заключающийся в размещении материала в первом канале, приложении усилия для перемещения его во второй канал РКУП-ем при приложенном обратном давлении для ограничения движения материала через второй канал и удалении заготовки за счет освобождения ее граней. Указанная последовательность операций может быть осуществлена многократно.

Способ интенсивной пластической деформации заготовки (патент RU 2291009) включает деформацию заготовки в вертикальном и горизонтальном каналах с перемещением заготовки в последнем с противодавлением. Противодавление на заготовку в горизонтальном канале осуществляют путем ударного воздействия на нее в противоположном перемещению заготовки направлению, противодавление на заготовку в

горизонтальном канале с ее вращением осуществляют путем ударно-вращательного воздействия на заготовку, при этом ударное воздействие направлено противоположно перемещению заготовки, а вращательное воздействие - в произвольном направлении, ударно-вращательные воздействия на заготовку в горизонтальном канале осуществляют циклически повторяющимися и усилие противодействия и частоту ударного и ударно-вращательного воздействия на заготовку в горизонтальном канале осуществляют путем циклически повторяющихся воздействий. Изобретение обеспечивает улучшение физико-механических свойств материалов и, следовательно, повышение качества заготовок и упрощение технологии обработки.

Для пояснения сущности изобретения на чертеже схематично изображена матрица с двумя пересекающимися под углом α каналами. Заготовку 4 из металла или сплава размещают в вертикальный канал 2 матрицы 1, с помощью пуансона 3 деформируют в горизонтальный канал 5. Деформация заготовки осуществляется на гидропрессе. В процессе продавливания заготовка 4 подвергается пластической деформации. В процессе деформирования заготовки 4 противодействие осуществляется ударным действием на заготовку в горизонтальном канале 5 с помощью ударника 6 в направлении, противоположном направлению перемещения заготовки. Маршрут, температура и число циклов прессования устанавливаются в зависимости от исходных свойств материала заготовки и достижения требуемого уровня зернистости и прочности. В результате пластической деформации достигается измельчение зерна и повышение степени деформации. За счет применения противодействия с регулированием усилия и частоты ударного воздействия обеспечивается равномерность структуры и изотропия свойств.

Согласно патенту (RU 2523159) РКУП заготовок, выполненных из магниевого сплава МА14, проводят при общем числе циклов прессования, равном 4, со скоростью прессования 0,4 мм/с при температуре прессования 200°C до получения структуры со средним размером зерна 1,3 мкм, нагревают заготовку до оптимальной температуры $T=260^{\circ}\text{C}$, соответствующей максимуму ВТ на кривой зависимости внутреннего трения от температуры для сплава МА14, а формообразование изделий осуществляют методом штамповки в режиме сверхпластичности со скоростью $3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при температуре, не превышающей пороговую расчетную величину $T_1=280^{\circ}\text{C}$.

РКУП заготовок, выполненных из магниевого сплава AZ91, проводят при общем числе циклов прессования, равном 6, со скоростью прессования 0,4 мм/с при температуре прессования 180°C до получения структуры со средним размером зерна 1,2 мкм,

нагревают заготовку до оптимальной температуры $T=300^{\circ}\text{C}$, соответствующей максимуму ВТ на кривой зависимости внутреннего трения от температуры для сплава AZ91, а формообразование изделий осуществляют методом штамповки в режиме сверхпластичности со скоростью $3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при температуре, не превышающей пороговую расчетную величину $T_1=320^{\circ}\text{C}$.

РКУП заготовок, выполненных из магниевого сплава МА2-1, проводят при общем числе циклов прессования, равном 6, со скоростью прессования 0,4 мм/с при температуре прессования 250°C до получения структуры со средним размером зерна 1,4 мкм, нагревают заготовку до оптимальной температуры $T=260^{\circ}\text{C}$, соответствующей максимуму ВТ на кривой зависимости внутреннего трения от температуры для сплава МА2-1, а формообразование изделий осуществляют методом штамповки в режиме сверхпластичности со скоростью $3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при температуре, не превышающей пороговую расчетную величину $T_1=290^{\circ}\text{C}$.

Способ формирования структуры легкого цветного сплава со сверхпластическими свойствами (RU RU 427664) включает деформационное измельчение зерен сплава путем интенсивного пластического деформирования сплава равноканальным угловым прессованием. РКУП проводят со скоростью деформации, выбираемой из интервала 0,1-1 мм/сек, и температурой деформации $T_{\text{РКУП}}$, определяемой соотношением:
$$T_{\text{РКУП}} = -(Q_b^* - kT_m) \times T_m \ln \frac{1}{D_{b0}} \varepsilon_{\text{РКУП}} Z_2^4 Z_1^{4/3},$$
 где T_m - абсолютная температура плавления сплава, k - постоянная Больцмана, Q_b^* - энергия активации диффузии по неравновесным границам зерен, D_{b0} - предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии по неравновесным границам зерен, Z_1 и Z_2 - расчетные модельные параметры неравновесного состояния структуры сплава, зависящие от его химического и фазового состава, при этом для магниевых сплавов $Z_1=0,49 \text{ м}^3/2$ и $Z_2=10,7 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/2$. Повышается технологический уровень и эффективность формирования структуры легких цветных сплавов с максимальными сверхпластическими свойствами путем деформационного измельчения их зеренной структуры и формирования неравновесного состояния границ зерен.

При формировании структуры магниевых сплавов со сверхпластическими свойствами, например, сплава Mg-6%Zn-0,5%Zr, равноканальное угловое прессование этого сплава проводят при общем числе циклов прессования, равном шести, и температуре деформации $T_{\text{РКУП}}=200^{\circ}\text{C}$.

Предложенный патент RU 2367713 способ обеспечивает получение полуфабрикатов тонкого сечения из ультрамелкозернистых сплавов при многоходовой

прокатке с повышенной деформационной способностью $\epsilon > 1$ без разрушения и промежуточных отжигов, получение однородной наноструктуры с размером зерен < 100 нм за счет электростимулирования пластической деформации. Способ позволяет управлять параметрами наноструктуры и обеспечивать комплекс высоких механических и функциональных свойств в широком диапазоне, совмещать термическую и деформационную обработку в одном технологическом цикле. Исходную заготовку в ультрамелкозернистом состоянии после термической обработки для снятия напряжений подвергают многоходовой электропластической деформации. Например, помещают ее в клеть прокатного стана с генератором импульсного тока и осуществляют многократную прокатку с током с целью накопления высокой истинной степени деформации ($\epsilon \geq 1$) и формирования однородной наноструктуры. Количество проходов (накопленная истинная степень деформации) определяется исходной и конечной толщиной заготовки, а также требуемыми параметрами структуры для достижения тех или иных свойств.

В способе равноканального углового прессования (патент RU 2525966) для уменьшения сопротивления материала деформированию в процессе продавливания пуансоном через каналы к заготовке подают импульсный или постоянный ток при одновременном действии ультразвуком. Подачу тока к заготовке осуществляют путем подключения отрицательного полюса к пуансону, а положительного - к торцевой части заготовки в выходном канале. Ультразвук подают в поперечном относительно вектора плотности тока направлении. В результате обеспечивается интенсифицирование пластической деформации заготовки при равноканальном угловом прессовании, снижение усилия деформации на десятки процентов, измельчение микроструктуры до наноразмерного состояния, повышение производительности технологической операции, улучшение структуры и физико-механических свойств металла.

Интересными представляется способ получения наноструктурных материалов прессованием при кристаллизации (патенты RU 2516210, RU 2252108, RU 2193 945, CN 102312144, CN 103978191).

Например, задачей изобретения (RU 2516210) является получение более высокого уровня механических свойств слитков /изделий, путем формирования фрагментов наноструктуры из отдельных атомов и ассоциаций. При этом управление кристаллизацией, нацелено на то, чтобы всестороннее давление, накладываемое на жидкий металл, было направлено на формирование в процессе кристаллизации заданной структуры, определяющей свойства, не уступающие или превосходящие свойства проката, кованных и штампованных заготовок.

Поставленная задача решается за счет того, что в способе изобретения управление процессом кристаллизации металла включает нагрев металла до температуры выше ликвидуса, заливку жидкого металла в вакуумируемый кристаллизатор из вакуумной камеры, наложение давления на жидкий кристаллизующийся металл, уплотнение металла и выдержку под давлением, (согласно изобретению), кристаллизатор вакуумируют до величины $0,2-0,3 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст., металл нагревают до температуры на 150-200 по Цельсию выше ликвидуса, давление прилагают с повышением его со скоростью >40 МПа/с до величины 300-400 МПа, после сжатия металла на 10% повышают давление с той же скоростью до величины >500 МПа и дополнительно производится изостатическое сжатие металла на 2,4-2,8%, при этом выдержку металла под давлением осуществляют до момента, когда металл охладится до 100-150°C.

Также задача решается посредством того, что устройство для управления процессом кристаллизации металла содержит вакуумную индукционную печь с разрежением $1 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст., цилиндрический контейнер с горизонтальным расположением оси (далее - кристаллизатор), вакуумированный до $0,2-0,3 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст., гидравлический пресс, состоящий из двух гидроцилиндров, расположенных соосно с кристаллизатором и развивающих каждый в отдельности усилие 0,3 МН, рассчитанное на перемещение пресс-плунжеров на 125 мм, гидроцилиндра замыкания, развивающего усилие 3 МН при ходе 250 мм, мультипликатора давления и клапана высокого давления, при этом пресс-плунжеры установлены с возможностью встречного перемещения вдоль оси контейнера для наложения давления на кристаллизующийся металл и всестороннего сжатия металла, программируемого по закону, учитывающему конкретные особенности сплава и форму изделия, и обеспечивающего уплотнение расплава металла на 12,4-12,8% при давлении более 500 МПа.

Данный способ управления кристаллизацией, основан на впервые установленной авторами неизвестной ранее закономерности влияния давления на жидкий металл (т.е. на металл, который находится в состоянии, когда межатомные взаимодействия в большей степени имеют вероятностный - статистический характер), которое приводит к увеличению коэффициента сжимаемости, связанного с образованием кластеров жидкой фазы за счет сравнительно легкого сближения атомов на расстояние, соизмеримое с амплитудой колебания атомов относительно исходного положения. Сближение атомов в жидком металле на расстояния, при которых их взаимодействия, диффузия, расслоение, взаимное скольжение существенным образом изменяются (по аналогии с термической закалкой на мартенсит) и формирование структуры под давлением происходит из сильно

неравновесного состояния. Увеличение давления и уменьшение объема металла связаны с улучшением процесса кристаллизации тем, что сохраняющиеся в жидкой фазе кластеры, к моменту начала кристаллизации и в процессе кристаллизации занимают в пространстве положение и ориентацию, способствующие процессу кристаллизации. При этом выделение скрытой теплоты кристаллизации способствует формированию дополнительных межатомных связей, приводящих к образованию наноструктур.

Использование вакуумной индукционной печи, шлюзовой камеры, вакуумированных до $1 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст. и кристаллизатора вакуумированного до экспериментально установленной величины $0,2-0,3 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. позволяет создать единое вакуумное пространство, по которому перемещается металл из плавильной вакуумно-индукционной печи в кристаллизатор. В процессе такого способа заливки, во-первых, металл не насыщается газом, а, во-вторых, единое вакуумное пространство позволяет равномерно и быстро производить заливку жидкого металла без охлаждения в процессе заливки. Особенность процесса состоит в том, что во время заполнения кристаллизатора жидким металлом, в результате подключения его с дополнительной вакуумной системе создается разрежение $0,2-0,3 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст. против $1 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст. в шлюзовой камере, что благоприятствует увеличению скорости заливки жидкого металла, и что не достигается ни при разливки слитков в изложницы, ни при жидкой штамповке, ни при литье под давлением. Следствием такого способа заливки является то, что скорость подачи давления увеличивается и, как установлено экспериментально может достигать величину более 40 МПа/с, так как не требуется давления на удаление остаточного содержания газов и воздействие давление начинается еще до момента образования первых закристаллизовавшихся частиц. Таким образом, появляется возможность менять скорость подачи давления, а экспериментально опробована возможность подачи давления по параболическому, экспоненциальному или другому закону с учетом конкретных особенностей сплава и формы изделий.

Перегрев металла перед заливкой на $150-200^{\circ}\text{C}$ выше температуры ликвидус позволяет, во-первых, привести металл в более неравновесное состояние и, во-вторых, к возможности управлять скоростью охлаждения. Экспериментально установлено, что повысив скорость охлаждения в начале, можно добиться формирования более высокой твердости поверхностного слоя и более низкой твердости внутри отливки. Это позволяет исключить из технологического процесса операцию поверхностного упрочнения при изготовлении данным способом изделий. В тоже время экспериментально было установлено, что запаздывание управляющего способом воздействия приводит к

значительным отклонениям от желаемого результата. Запаздывание воздействия на жидкий металл ощущается в первые 3-5 с после подачи металла в кристаллизатор. Чтобы исключить возможность неуправляемости процесса кристаллизации в первые 3-5 с оказалось достаточным перегреть металл на 150°C. Управляя воздействием давления и варьируя скоростью охлаждения в первые секунды на поступивший в полость кристаллизатора жидкий металл, способ позволяет достичь решения поставленной задачи, как на массивных отливках, так и при производстве тонкостенных изделий.

Величина начального давления в диапазоне 300-400 МПа экспериментально определена для сплавов различного состава, при этом экспериментально было установлено, что необходимо сжатие металла на 10%, что значительно выше объемной усадки и это позволяет создать условия для образования кластеров в жидком металлическом расплаве.

Таким образом, экспериментально было установлено, что способ наложения давления, для получения требований заданного результата необходимо осуществлять в два этапа:

1 этап - сжатие жидкого металла на 10% давлением 300-400 МПа, который определяет сближение атомов и получение неравновесного состояния жидкого металла;

2 этап - изостатическое сжатие жидкого расплава в неравновесном состоянии, способствующее выделением наноструктур квазикристаллических и аморфных фаз.

На первом этапе давление на жидкий металл невысокое, после чего необходимо увеличение до величины >500 МПа, и только при этом давлении, как экспериментально установлено, происходит изостатическое сжатие кристаллизующегося металла, приводящая к созданию дальнего порядка в жидком металле. При этом изостатическое сжатие кристаллизующегося металла составляет 2,4-2,8%.

Наложение давления >500 МПа на жидкий металл создает условия для преодоления сопротивления и сближения атомов, амплитуда колебаний атомов уменьшается, или изменяется взаимное пространственное расположение атомов, при этом координационное число увеличивается.

Причинно-следственная связь повышенного уровня физико-механических свойств состоит в том, что полученное состояние жидкого металла наследуется твердым состоянием и металл становится наноструктурированным материалом, упрочненным аморфными и квазикристаллическими фазами. Свойства таких материалов значительно превышают величины, полученные на сплавах по традиционной металлургической

технологии, а, следовательно, изменяются технологические и эксплуатационные свойства изделий.

Выводы и рекомендации

Согласно проведенному патентному поиску большинство патентов в интересующей области, кроме Российской Федерации, зарегистрировано в США, Китае, Японии, Корее, Германии, Великобритании и относятся к следующим рубрикам МПК:

А-удовлетворение жизненных потребностей человека.

A61-медицина и ветеринария; гигиена.

A61C-стоматология; гигиена полости рта и уход за зубами.

A61F-фильтры, имплантируемые в кровеносные сосуды; протезы; ортопедические устройства, устройства для ухода за больными; противозачаточные средства; компрессы и припарки; лечение или защита глаз и ушей; биндажи, перевязочные средства или впитывающие подкладки, аптечки первой помощи.

A61L-способы и устройства для стерилизации материалов и предметов вообще; дезинфекция, стерилизация или дезодорация воздуха; химические аспекты, относящиеся к биндажам, перевязочным средствам, впитывающим подкладкам, а также к хирургическим приспособлениям; материалы для биндажей, перевязочных средств, впитывающих подкладок или хирургических приспособлений.

G01N - Исследование или анализ материалов путем определения их химических или физических свойств.

B-различные технологические процессы; транспортирование.

B21C-производство листового материала, проволоки, сортовой стали, труб и других профилей иначе, чем прокаткой; вспомогательные операции, применяемые при обработке металлов без снятия стружки.

B21D-механическая обработка давлением листового, сортового, профильного материала или труб; перфорация.

B21J-ковка; штамповка; прессование; клепка; кузнечные горны.

B22D-литье металлов и прочих материалов.

B22F-порошковая металлургия; производство изделий из металлических порошков; изготовление металлических порошков.

B30B-прессы общего назначения.

B60B-колеса транспортных средств; ролики; оси; способы и средства для увеличения силы сцепления колес с поверхностью дороги.

B82B-наноструктуры; их изготовление или обработка.

B82Y-специфическое использование нано-структур; измерение или анализ нано-структур; производство или обработка нано-структур.

C-химия; металлургия.

C21D-изменение физической структуры черных металлов; устройства общего назначения для термообработки черных, цветных металлов или сплавов; придание ковкости металлам путем обезуглероживания, отпуска или других видов обработки.

C22C-сплавы.

C22F-изменение физической структуры цветных металлов или их сплавов.

F-механика; освещение; отопление; двигатели и насосы; оружие и боеприпасы; взрывные работы.

F02B-поршневые двигатели внутреннего сгорания; двигатели внутреннего сгорания вообще.

В России наиболее плодотворную работу осуществляют в ИПС РАН, Уфа, в Белгородском государственном университете, в НИТУ МИСиС, ИМЕТ РАН и др. Анализ доступных баз литературных данных показал, что значительная доля опубликованных патентов, так или иначе, связана с ультрамелкозернистыми сплавами. Кроме того, активно патентуются методы интенсивной пластической деформации (ИПД), как эффективное средство для упрочнения металлических материалов и повышения их прочности, как с низкой, так и высокой степенью измельчения зерна.

К сожалению, несмотря на обилие изобретений в области магниевых сплавов, совершенно отсутствуют патенты на новые комплексные способы анализа структуры и свойств материалов с использованием высокоскоростной видеосъемки и акустической эмиссии. Также отсутствуют новые способы анализа акустической эмиссии, нет изобретений, направленных на мгновенную обработку, анализ спектральных особенностей и кластеризацию сигналов. Кроме того, многие существующие методы интенсивной пластической деформации магниевых сплавов имеют высокую трудоемкость и низкую экономическую эффективность, а также не обеспечивают получение материалов с комплексом высоких эксплуатационных свойств (коррозионная стойкость, статическая и усталостная прочность).

Таким образом, можно сделать вывод, что работы, направленные на разработку современных методов получения и анализа ультрамелкозернистых магниевых сплавов, по-прежнему являются актуальными.

Данные, полученные в ходе патентного поиска показывают, что наблюдается рост числа технических разработок в области «Перспективные магниевые сплавы». Устойчивый интерес проявляют следующие страны: США, Китай, Япония, Корея, Германия, Великобритания. Наблюдается рост количества объектов интеллектуальной собственности на территории Российской Федерации.

Вместе с тем, большинство изобретений относится к способам и устройствам получения ультрамелкозернистых магниевых сплавов, в частности, интенсивной пластической деформации. При этом многие из данных методов имеют высокую трудоемкость и низкую экономическую эффективность, а также не позволяют получать материалы с комплексом повышенных эксплуатационных свойств. Кроме того, практически отсутствуют изобретения на комбинированные способы анализа структуры и свойств магния и его сплавов.

2. Материалы и методы проведения экспериментальных исследований

2.1. Изготовление образцов Mg-Zn-Re для проведения исследований микроструктуры и механических испытаний

Проводили производство полос сплавов магния: AZ31, ZK60, ZE10 и ZEK100 методом TRC (литье в валки) в серии экспериментов. Использовалась система литья Бессемера лабораторного масштаба со сдвоенными валками, состоящая из наклоняемого плавильного тигля печи с максимальным объемом расплава 2 кг, литейного канала, который транспортирует расплав в очаг деформации и делает возможным получение полосы в 65 мм в ширину и толщиной 4 мм. Литье проводили под защитой $N_2 + 0,5\%$ (по объему) SF_6 газовой смеси. Слитки магния были расплавлены в индукционной печи после чего расплавленный металл подавался вниз в V-образную полость между валками, где материал быстро затвердевал на валках в полосу и практически одновременно проходила прокатка и деформационное упрочнение. Таким образом, TRC является экономически эффективным процессом, поскольку он сочетает в себе быстрые затвердевание и прокатку в один этап. Технология TRC, которая после литья может также включать в себя термическую обработку и/или обработку поверхности, обеспечивает следующие экономические и технические преимущества:

Экономические преимущества:

- Сокращение числа шагов в обработке;
- Снижение затрат на обработку;
- Уменьшение длительности процесса;
- Возможность производства полосы и рулона;
- Снижение стоимости инвестиций.

Технические преимущества:

- Улучшенные свойства за счет быстрого затвердевания;
- Лучшая однородность микроструктуры;
- Мелкозернистость микроструктуры;
- Снижение сегрегации;
- Измельчение вторичных фаз;

2.2. Механическая подготовка и травление

Образцы вручную шлифовали на шкурке 240 Grit и магнитном круге MD-Largo с проточной водой. Следует отметить, что при работе с магнием очень важно

контролировать силу давления на образец и скорость подачи при механической обработке во избежание интенсивного двойникования в приповерхностном слое. В связи с этим желательно избегать механизированной обработки и отдавать предпочтение ручной.

Затем образцы полировали на шлифовально-полировальном станке Struers TegraPol-11 (Рисунок 4) с использованием алмазных суспензий с размерами частиц 3 и 1 μm до получения зеркального блеска поверхности.



Рисунок 4 - Шлифовально-полировальный станок Struers TegraPol-11

Суспензии использовали на спиртовой основе, однако, хороший результат удавалось достичь и на суспензиях с водной основой. Тем не менее, финальная полировка на коллоидном растворе кремния приводила к интенсивному окислению образцов, в связи с чем предпочтительным является использование безводных составов.

После полирования образцы промывали в этиловом спирте и обезжиривали в течение 3-5 минут в ультразвуковой ванне.

Для выявления структуры магния использовался травитель следующего состава:

- 2 г пикриновой кислоты
- 5 мл уксусной кислоты
- 10 мл дистиллированной воды
- 200 мл этанола

Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе Axiovert 40 MAT и сканирующем электронном микроскопе Zeiss Sigma.

2.3. Электролитическая полировка

В связи с интенсивным двойникованием поверхности при механической обработке, было предложено использовать электрополировку (ЭП) для устранения данных дефектов. Кроме того, электрополировка является обязательной методикой при проведении EBSD анализа.

Первоначально электрополировку проводили на источнике питания постоянного тока с максимальным напряжением 30 В и силой тока 1 А. В качестве анода использовали пластину алюминия. Электролит использовали следующего состава:

90% об. изопропилового спирта

10% об. азотной кислоты

Наилучшие результаты по ЭП при работе на источнике питания постоянного тока при плотности тока $\sim 1 \text{ А/см}^2$. Для чистого Mg оптимальное время ЭП составляет ~ 10 сек. При таком времени полировки двойники должны практически полностью отсутствовать в структуре, в противном случае рекомендуется повторить механическую обработку на шкурках 2000 и 2500 grit и полировку, при этом уменьшив силу давления на образец. Альтернативой может быть увеличение времени ЭП до 20 секунд, что, безусловно, приведет к увеличению рельефа поверхности. Промывка в течение 10 секунд практически полностью позволяет удалить следы оксидной пленки, при этом практически не изменяет рельеф поверхности.

После промывки в электролите следует быстро ополоснуть образец последовательно в 3 стаканах с этиловым (изопропиловым) спиртом, быстро осушить спринцовкой и, по возможности, горячим воздухом.

Следует отметить, что магний очень требователен к качеству используемых химических реагентов. Например, повышенное содержание в промывочном спирте воды может вызвать окисление образца, которое проявляется как образование несмываемой пленки беловатого цвета. В связи с этим рекомендуется использовать недавно открытую тару со спиртом (т.к. спирт гигроскопичен) и по возможности использовать неразбавленный спирт.

2.4. Отжиг

Техника отжига магния и его сплавов, как и ЭП, по сути, требует строго выполнения определенных правил. Всего было опробовано несколько вариантов отжигов: вакуумный отжиг в вакуумном poste ВУП-4, вакуумный отжиг в шахтной вакуумной печи СШВ-1.2,5/25, отжиг в проточном аргоне в С-образной печи, отжиг в запаянных с аргоном ампулах в печи СНОЛ 1,6.2,5.1/11-И2М.

К недостаткам отжига в вакуумном poste ВУП-4 можно отнести:

- сложность оборудования, свойственная вакуумным системам
- низкая точность регулирования температуры
- неравномерный нагрев образца
- невозможность отжига больших образцов

Тем не менее, вакуумный отжиг в течение 1 ч при 450°C уже приводит к некоторому росту зерна. Однако, повышение температуры отжига до 500°C и увеличение времени до 24 часов привело к значительному испарению образца (Рисунок 5).



Рисунок 5 – Внешний вид образца чистого Mg после вакуумного отжига при 500°C в течение 24 часов.

В связи с неравномерностью нагрева было предложено проводить отжиг в вакуумной печи СШВ-1.2,5/25, которая обеспечивает более равномерный прогрев образца и высокую стабильность температуры, однако, во время эксплуатации были выявлены следующие недостатки:

- сложность оборудования, свойственная вакуумным системам
- длительное время откачки и охлаждения
- необходимость непрерывного контроля печи на протяжении всего времени отжига
- значительная неравномерность нагрева по высоте шахты (Рисунок 6) – до 50°C.

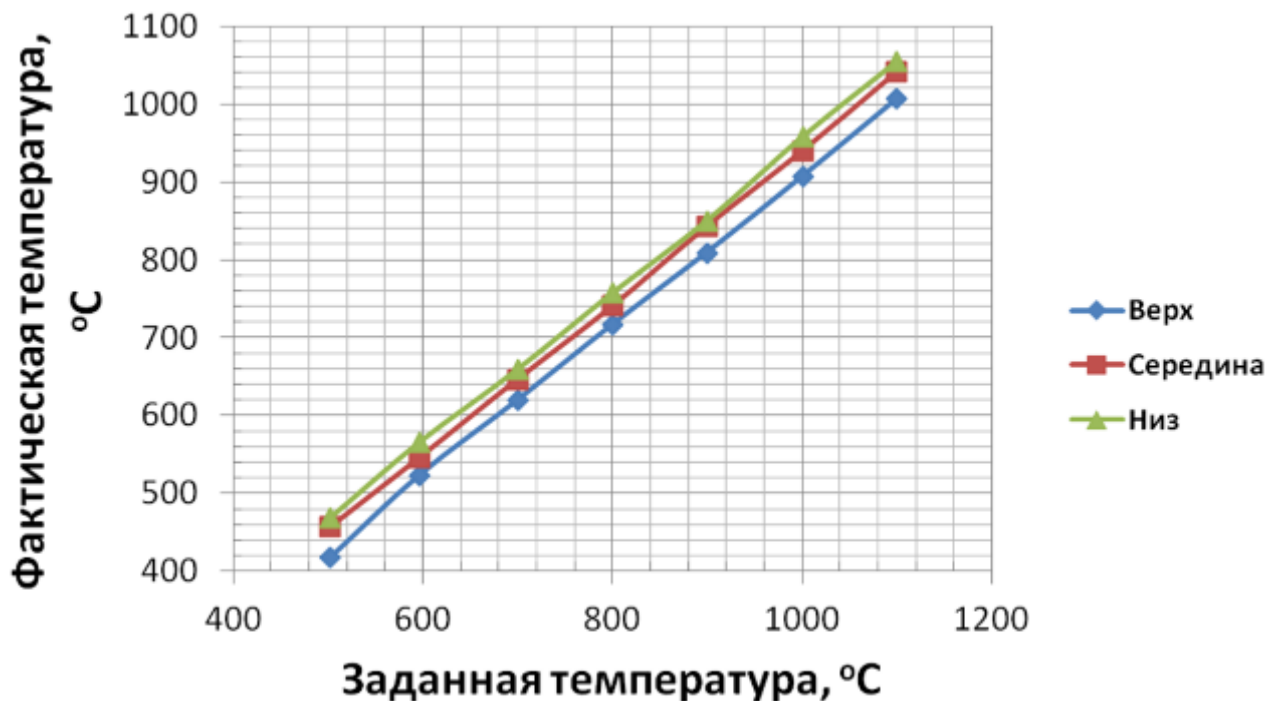


Рисунок 6 – Температурная карта шахтной вакуумной печи СШВ-1.2,5/25

Кроме того, как и в случае отжига в ВУП-4 наблюдалось значительное испарение образца, увеличивающееся при повышении температуры отжига. В связи с этим, а также с вышеуказанными недостатками было предложено проводить отжиг в проточном аргоне в С-образной печи. Данная установка значительно проще в эксплуатации, однако имеет и недостатки:

- очень низкая точность регулирования температуры
- неравномерность нагрева образца
- испарение Mg и его осаждение на стенках кварцевой трубки
- большой расход инертного газа

Последняя, и наиболее оптимальная схема отжига – запайка образцов в ампулы с инертным газом (аргоном) и отжиг в печи СНОЛ 1,6.2,5.1/11-И2М. Данная печь проста в эксплуатации и обслуживании, не требует значительного расхода газа и позволяет очень точно регулировать температуру. Основная трудность – запайка образцов, поскольку даже

малейшие проплавы в стекле ведут к интенсивному окислению (вплоть до полного сгорания) образцов. Температуру отжига рационально ограничивать 500°C, при этом перед отжигом рекомендуется прогревать печь на температуре отжига в течение 12-24 часов.

3. Проведение исследования микроструктуры и текстуры

3.1. Исследование микроструктуры

В качестве основных объектов исследования выбраны сплавы ZE10 и ZEK100, полученные методом литья в валки (twin roll casting –TRC). Внешний вид образцов приведен ниже (Рисунок 7).

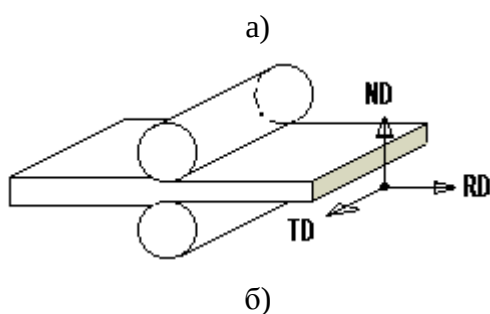
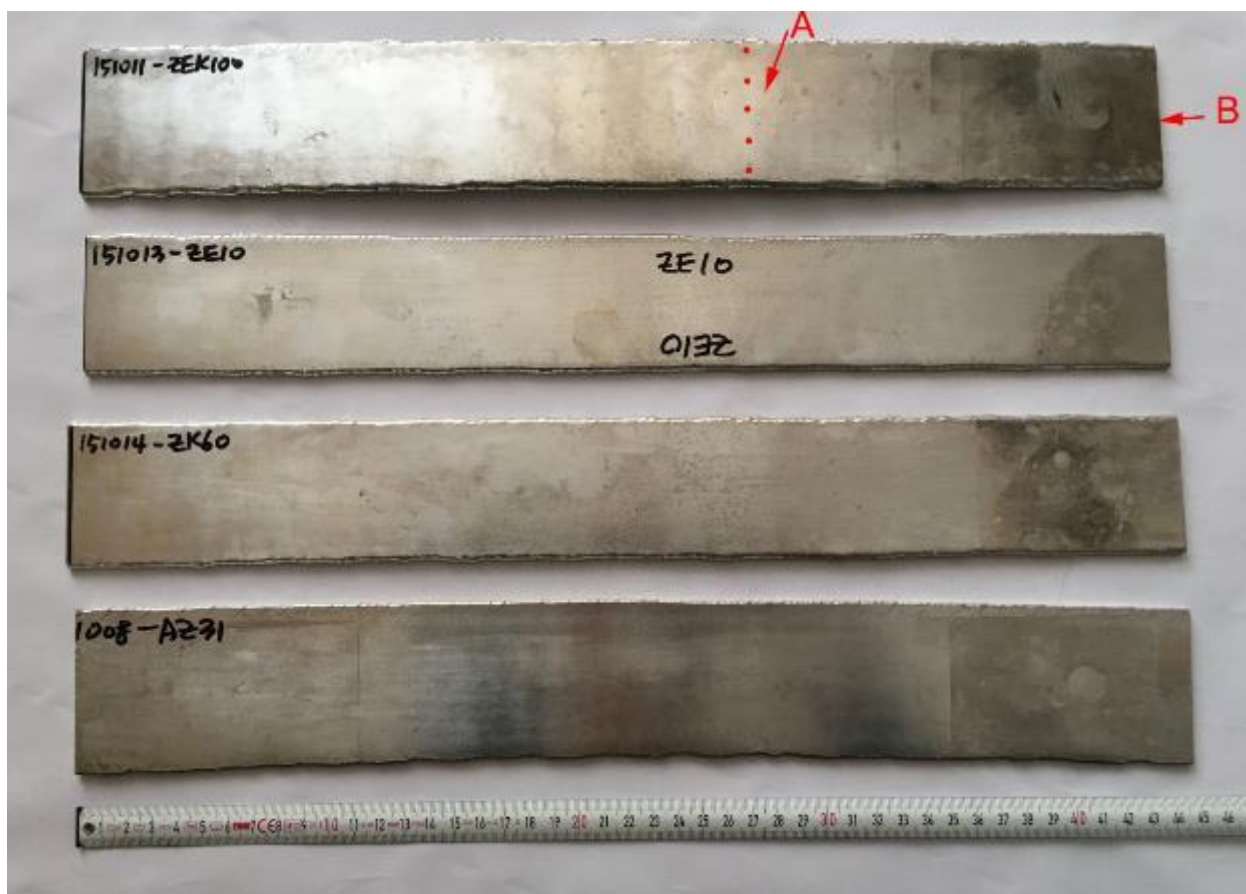


Рисунок 7 – Внешний вид образцов сплавов AZ31, ZK60, ZE10 и ZE100, полученных методом литья в сдвоенные валки (Twin Roll Casting) (а), и обозначения основных осей (б) – RD – rolling direction, TD – transverse direction, ND – normal direction

Химический состав полученных образцов, найденный по данным оптико-эмиссионной спектроскопии (Bruker, Tasman-Q4) приведен ниже (Таблица 1).

Ниже приведены увеличенные фрагменты поверхностей образцов, прилегающие к краю полосы, где сконцентрированы дефекты литья – краевые трещины, которые являются довольно типичными для данного вида обработки сплавов (Рисунок 8). Более точным подбором параметров литья (главным образом, перегрева расплава, скорости вращения и температуры валков, прежде всего) можно добиться исчезновения таких трещин. Тем не менее, для целей данного проекта важно, что большая часть объема образцов обработана равномерно, что подтверждается наблюдениями микроструктуры в направлении ND (Рисунок 7) как показано стрелкой А в 5 равноотстоящих от края точках по сечению образца и соответствующим измерением микротвердости по Виккерсу в 11 точках (Рисунок 9) (каждая точка получена усреднением по двум сериям измерений по пять измерений на точку на двух параллельных дорожках. Измерения параметра HV0.2 проводили по ГОСТ 9450-76 на скретч-тестере Nanovea.

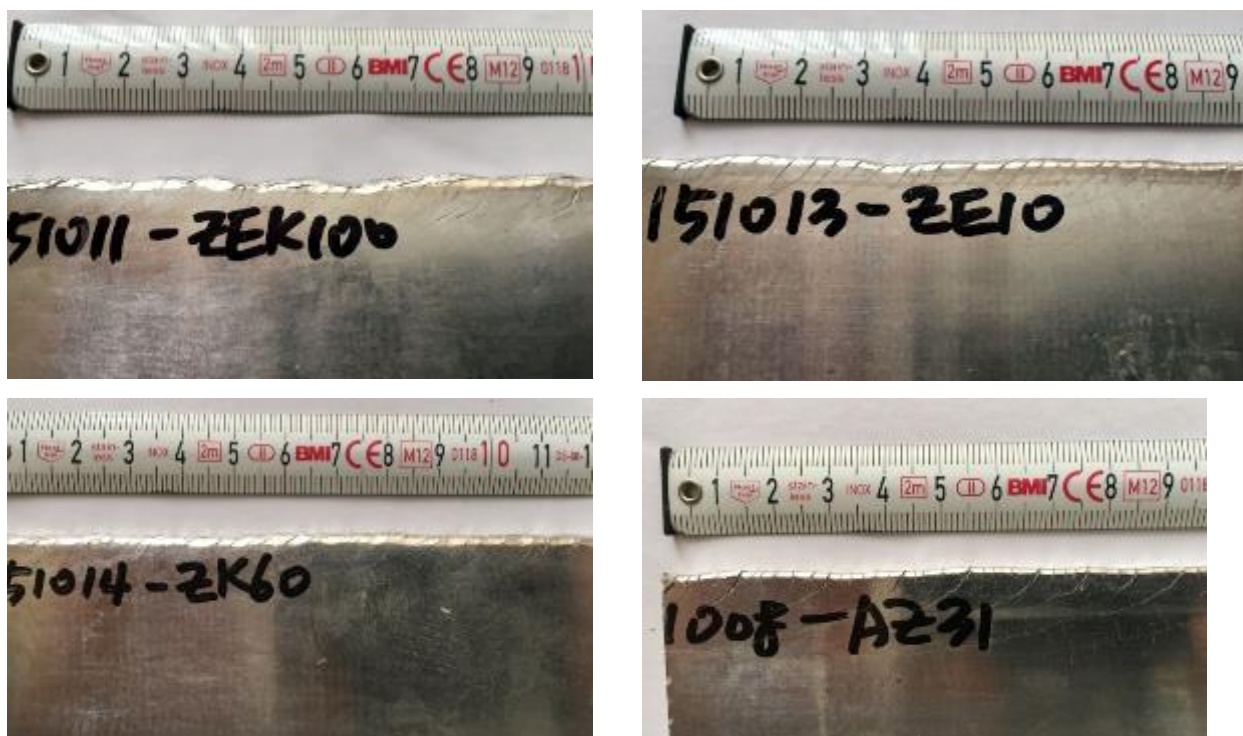


Рисунок 8 – Увеличенные фрагменты поверхности образцов сплавов AZ31, ZK60, ZE10 и ZE100 после TRC, иллюстрирующие поверхностные краевые трещины

Таблица 1 – Содержание химических элементов в исследуемых образцах после TRC

Сплав		AZ31	ZK60	ZE10	ZEK100
Содержание химических элементов, масс. %	Al	2.814	0.0071	0.0083	0.01
	Mn	0.3038	0.0139	0.023	0.0229
	Zn	0.785	2.606	1.279	1.293
	Cu	0.0017	0.005	0.0069	0.004
	Si	0.003	0.0047	0.0128	0.0166
	Fe	0.0014	0.0015	0.0323	<0.0600
	Ni	0.0006	0.002	0.0091	0.0305
	Zr	<0.0010	0.0101	<0.0010	0.0137
	Ti	<0.0010	0.0013	0.0027	0.0039
	Sn	<0.0005	0.0019	0.0021	0.0016
	Be	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
	Pb	<0.0010	0.0019	0.0031	0.0032
	Cd	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
	Ca	0.001	0.0038	0.009	0.014
	Na	<0.0005	<0.0005	0.0011	0.0011
	Nd	<0.0010	<0.0010	0.239	0.2615
	Mg	96.1	97.3	98.4	98.3

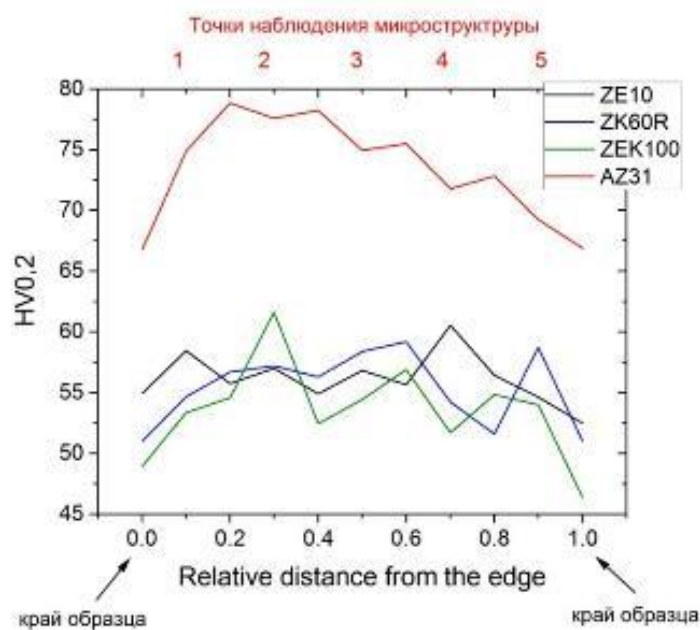


Рисунок 9 - Результат измерения микротвердости по Виккерсу HV0.2. Разброс измерений микротвердости составляет в ± 3 единицы HV0.2 на точку.

Поверхность полосы всех сплавов после TRC гладкая и не вступает в реакцию с кислородом в воздухе (не окисляется). Ниже представлены фотографии микроструктуры полосы после TRC в направлении ND (Рисунок 10-Рисунок 13).

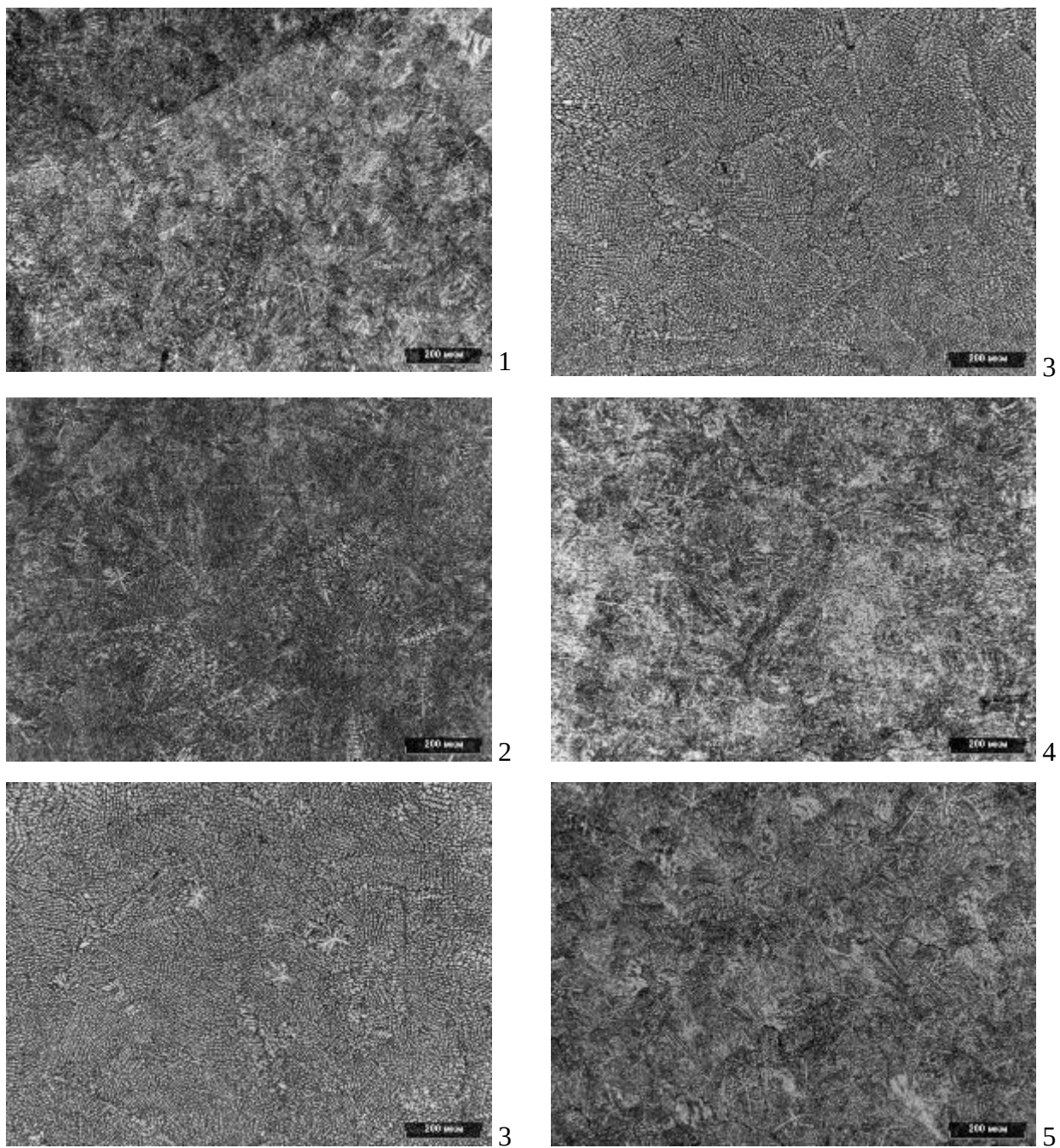


Рисунок 10 – Микроструктура (оптическая микроскопия) сплава AZ31 в направлении ND в контрольных точках (Рисунок 7) по сечению образца

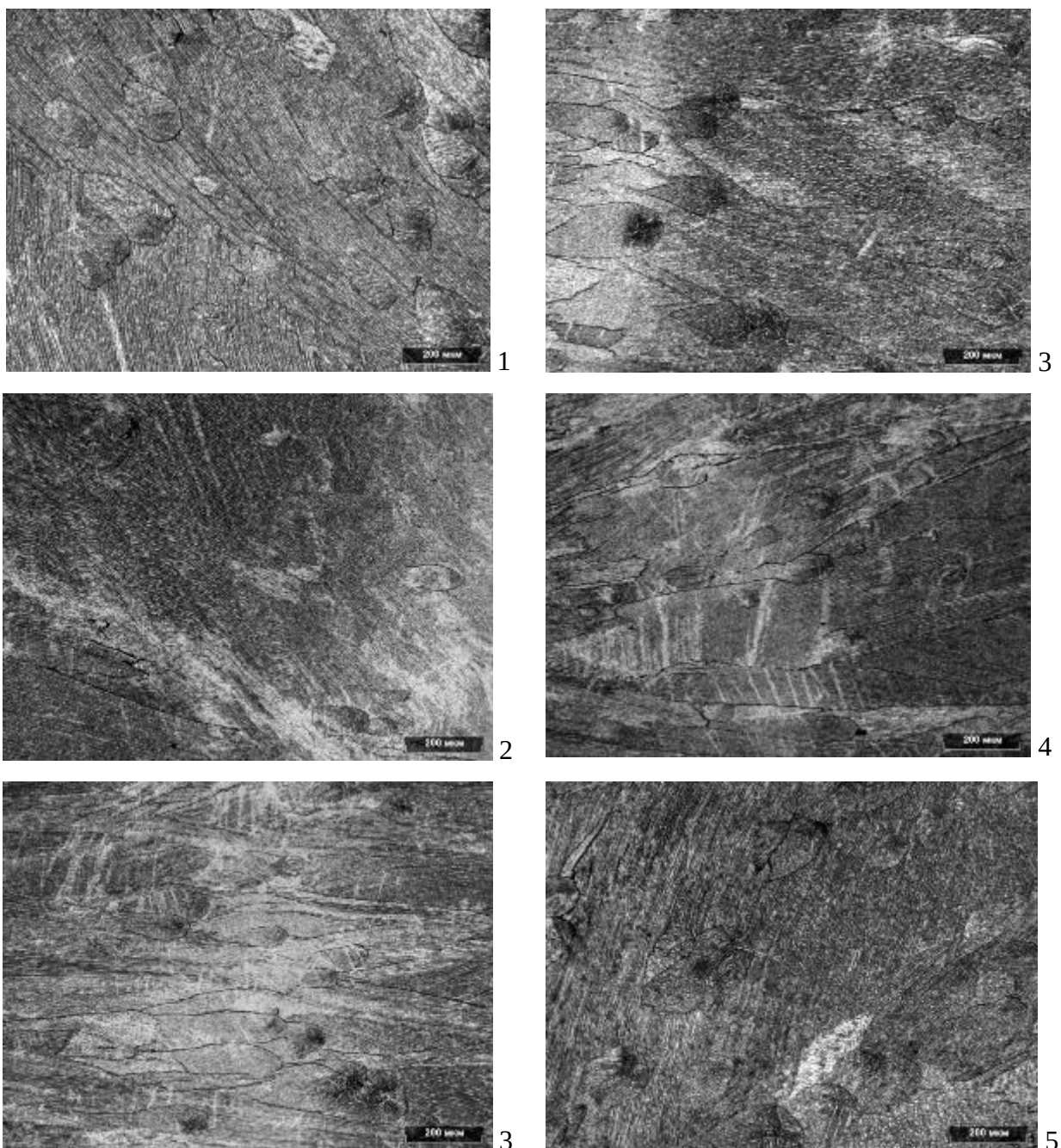


Рисунок 11 – Микроструктура (оптическая микроскопия) сплава ZK60 в направлении ND в контрольных точках (Рисунок 7) по сечению образца

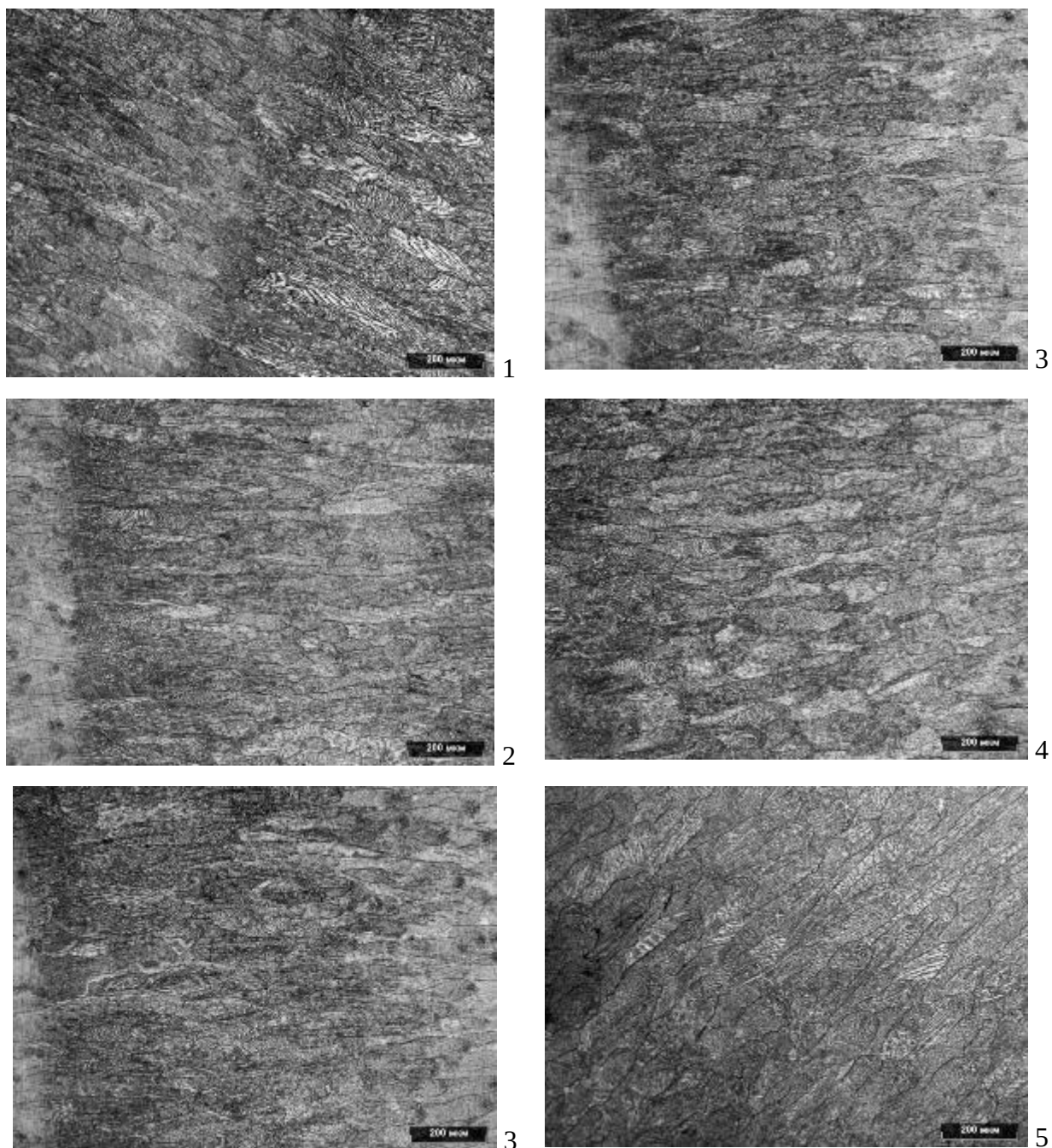


Рисунок 12 – Микроструктура (оптическая микроскопия) сплава ZE10 в направлении ND в контрольных точках (Рисунок 7) по сечению образца

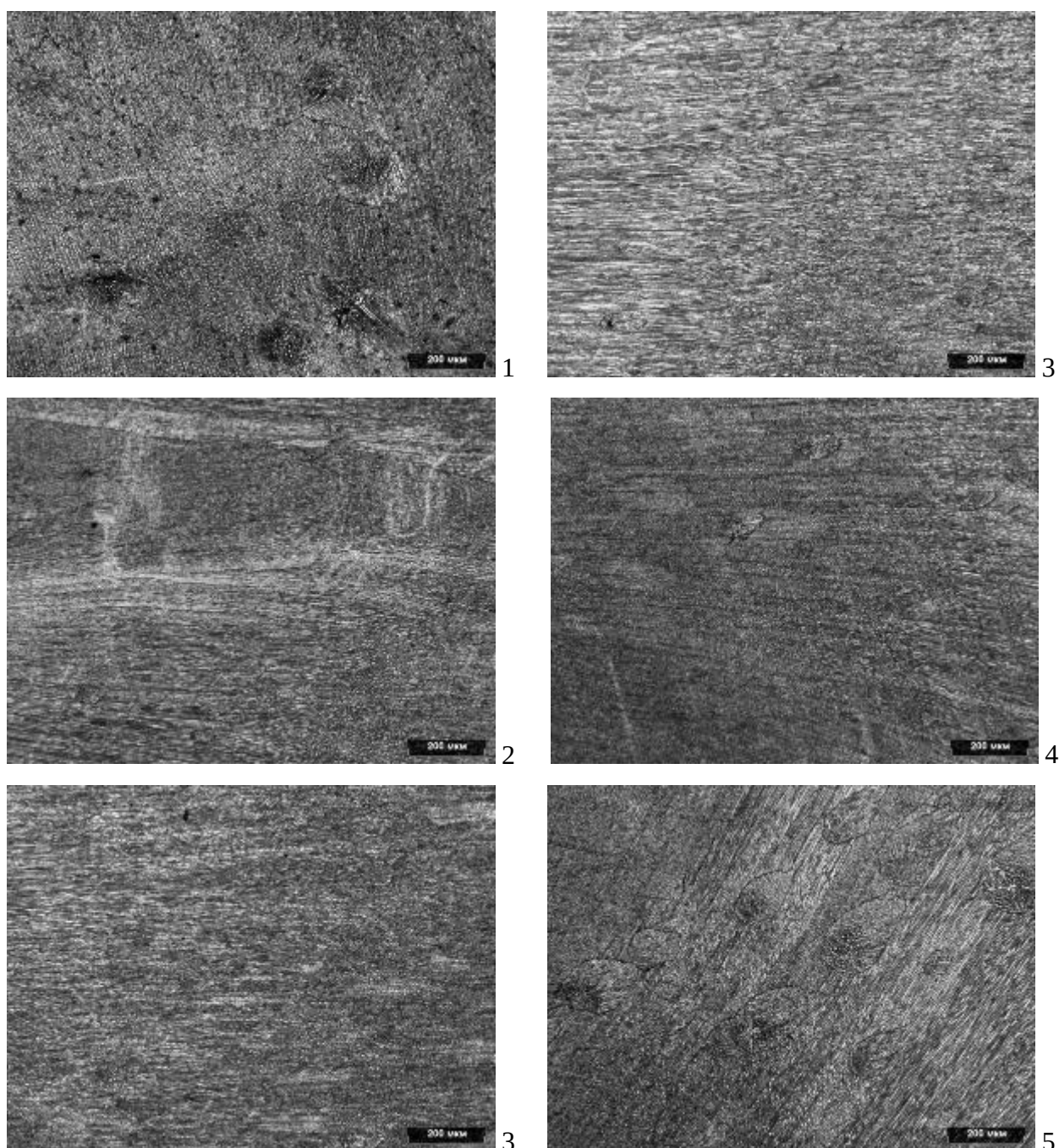
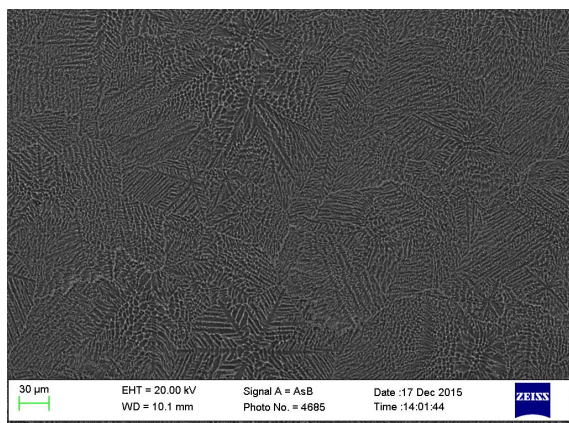


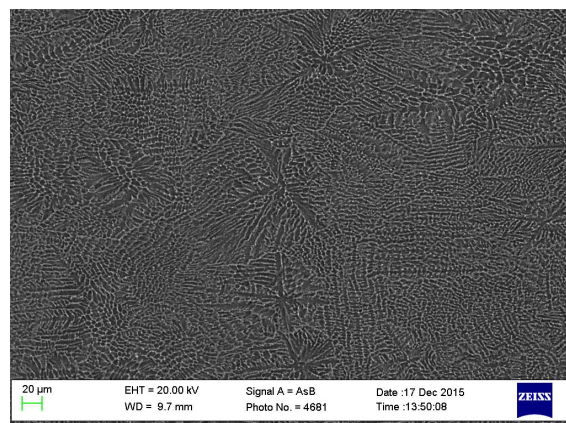
Рисунок 13 – Микроструктура (оптическая микроскопия) сплава ZE100 в направлении ND в контрольных точках (Рисунок 7) по сечению образца

Во время TRC микроструктура определяется, прежде всего, быстрым охлаждением. Микроструктура TRC полосы всех исследованных сплавов представляет собой комбинацию различных структурных элементов (в разных долях для разных сплавов): малых равноосных зерен (преимущественно в центральной части полосы), деформированных вытянутых зерен, двойниковых прослоек, дендритной структуры, эвтектики и интерметаллических соединений, расположенных в междендритном

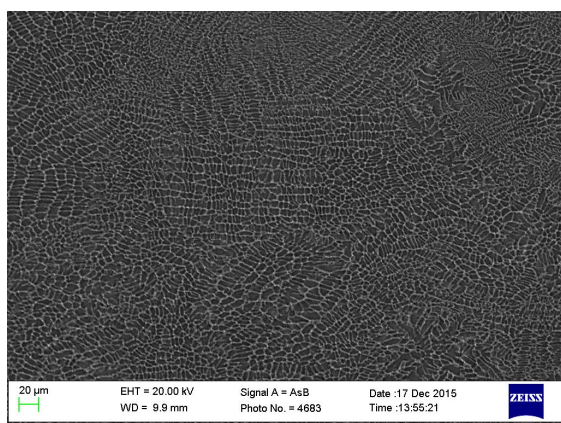
пространстве. В силу неоднородности скорости закалки в середине и на краях полосы, дендриты, как и трещины, сосредоточены преимущественно на краях полосы за исключением наиболее сильнолегированного образца AZ31, где дендриты Mg-Al фазы являются основным элементом микроструктуры по всему объему полосы. Области более быстрой закалки на краю образца, содержащие большую объемную долю дендритов и микротрещин, являются, при этом, и наименее твердыми, что, по всей видимости, объясняется более мелкодисперсной микроструктурой преимущественно эвтектического типа в середине полосы. Микроструктура в середине полосы гораздо более однородна макроскопически, но деление на вытянутые крупные зерна и почти равноосные в поперечных направлениях наблюдается явно, см. результаты оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 14-Рисунок 17). В образцах с относительно небольшой степенью легирования, ZK60, ZE10 и ZEK100 дендриты Mg-Zn фазы в средней части полосы встречаются редко, но их можно видеть как центры кристаллизации и роста вытянутых в направлении прокатки зерен. Очевидно, что микроструктура сплава в полосе после TRC значительно отличается по сравнению с обычными образцами после традиционного литья, когда наблюдаются крупные равноосные зерна и некоторое количество вторичных фаз в виде эвтектики и интерметаллических соединений, преимущественно около границ зерен. После TRC трудно найти равноосные зерна в направлении ND: большинство зерен вытянуто в направлении прокатки. В то же время, в поперечном шлифе (Рисунок 18, Рисунок 19), зерна относительно равноосные в центральной части полосы по толщине. Сегрегаций примесей и крупных интерметаллидных частиц, типичных для традиционных методов литья, в образцах TRC не обнаружено как при визуальных наблюдениях оптической и электронной микроскопии, так и при рентгеновском микродифракционном анализе отдельных фрагментов изображений образцов.



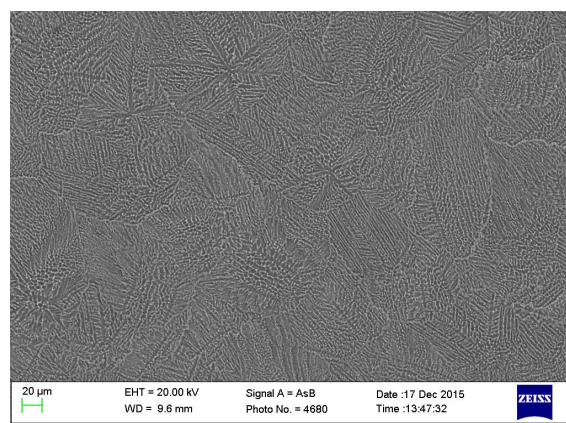
1



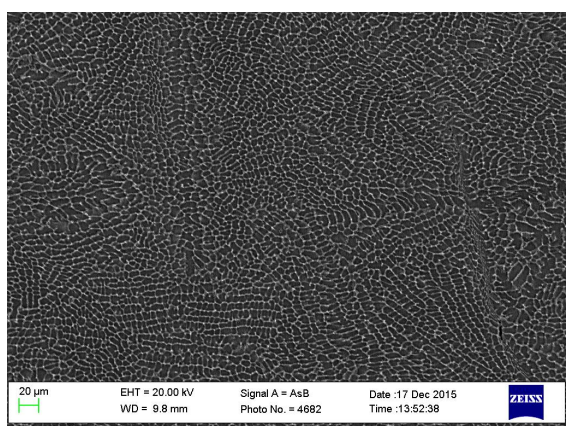
4



2

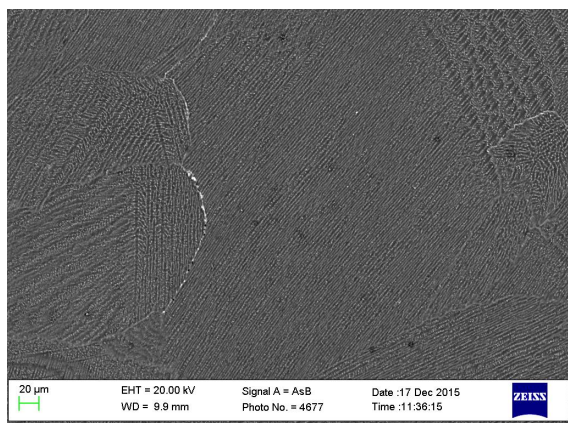


5

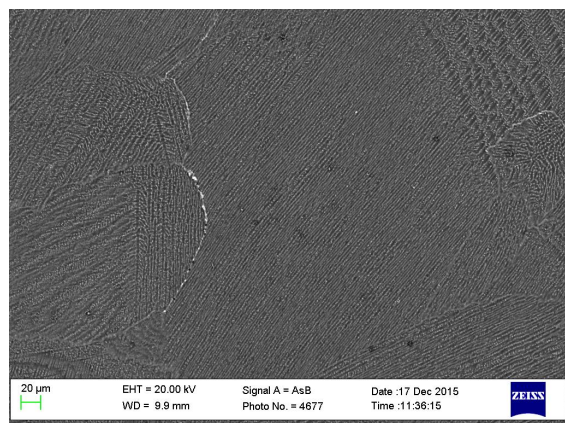


3

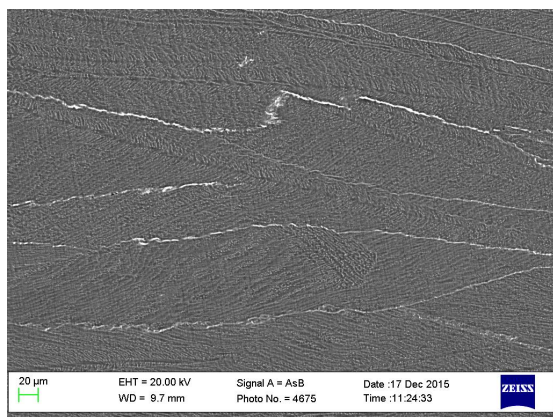
Рисунок 14 – Микроструктура (сканирующая микроскопия) сплава AZ31 в направлении RD в контрольных точках (Рисунок 7) в центре поперечного шлифа образца



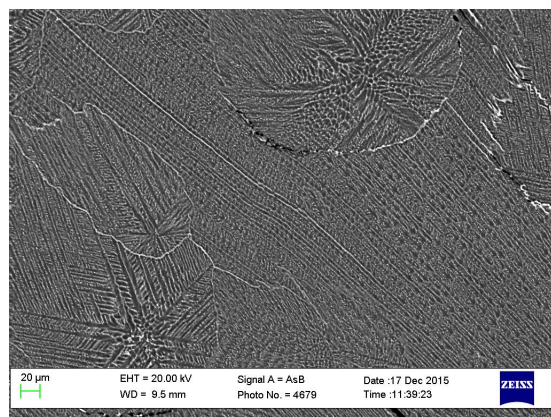
1



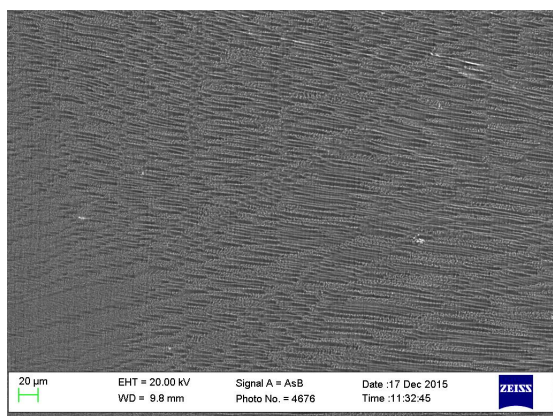
4



2

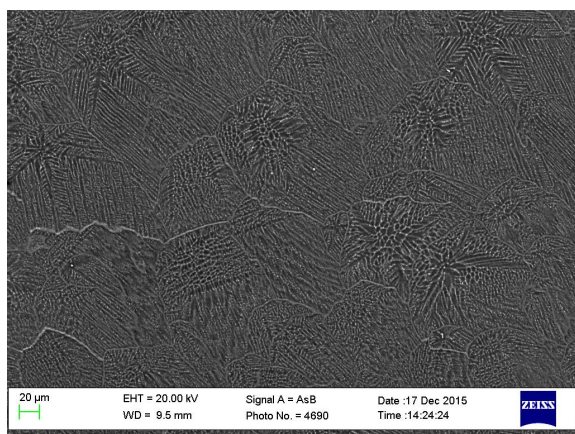


5

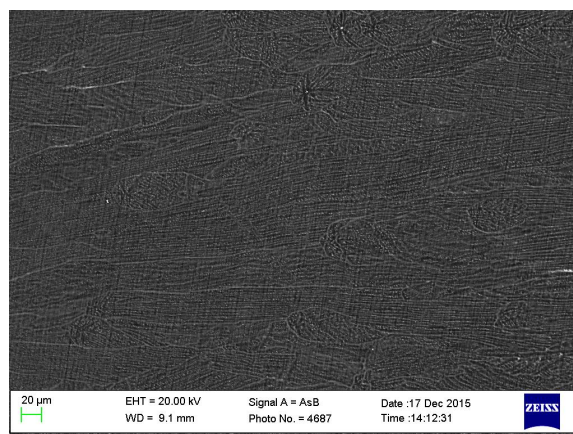


3

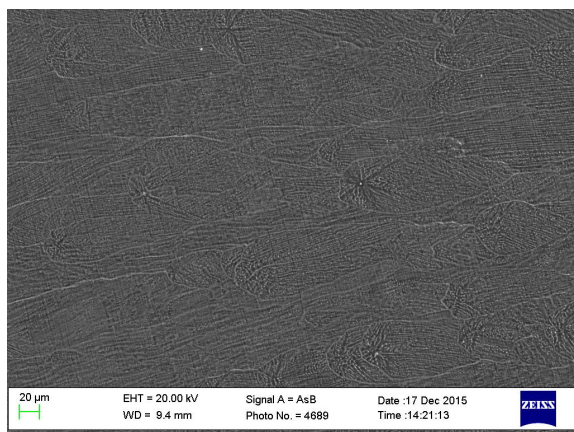
Рисунок 15 – Микроструктура (сканирующая микроскопия) сплава ZK60 в направлении RD в контрольных точках (Рисунок 7) в центре поперечного шлифа образца



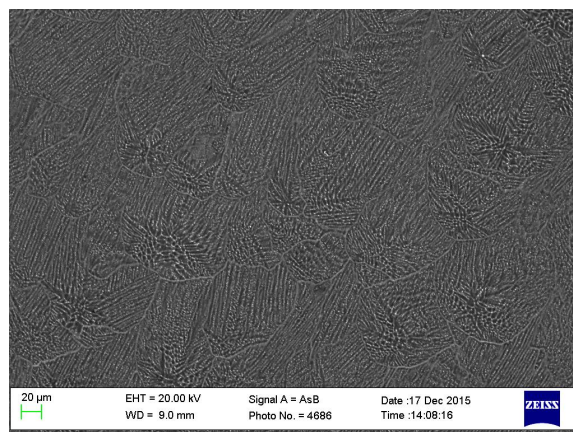
1



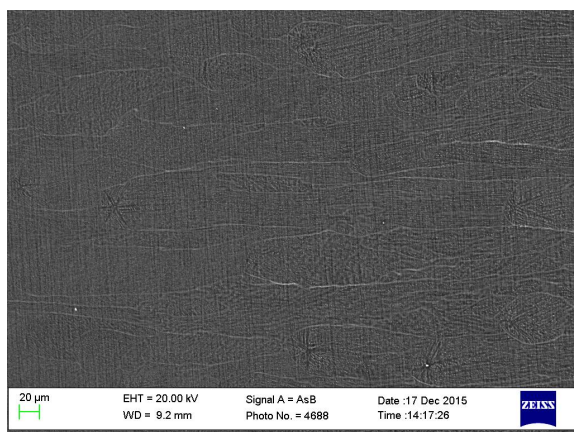
4



2

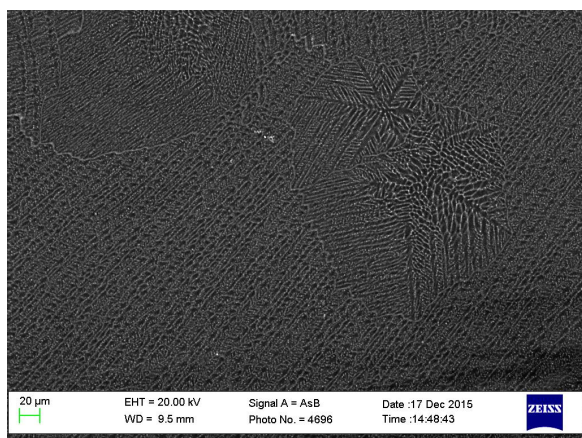


5

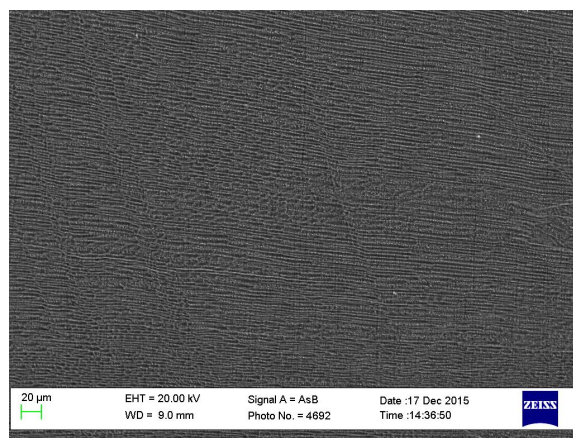


3

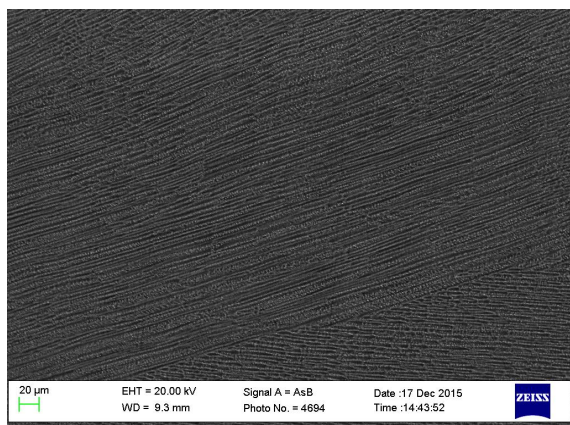
Рисунок 16 – Микроструктура (сканирующая микроскопия) сплава ZE10 в направлении RD в контрольных точках (Рисунок 7) в центре поперечного шлифа образца



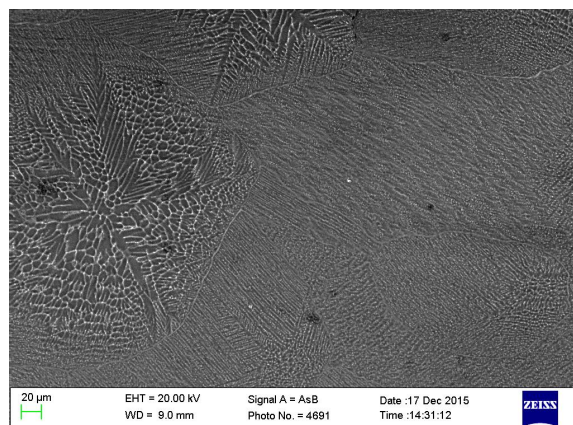
1



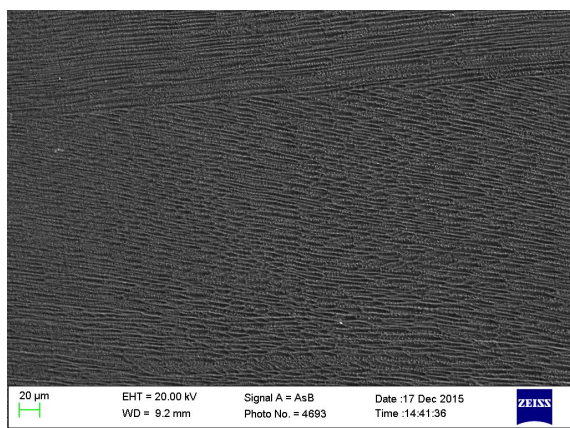
4



2

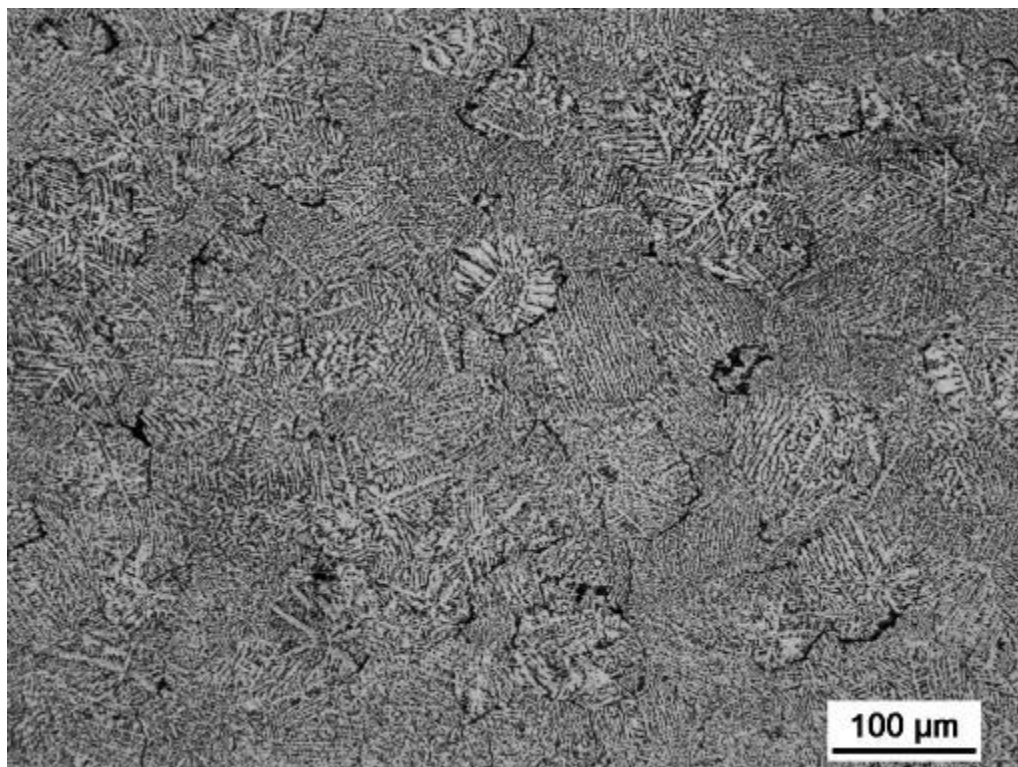


5

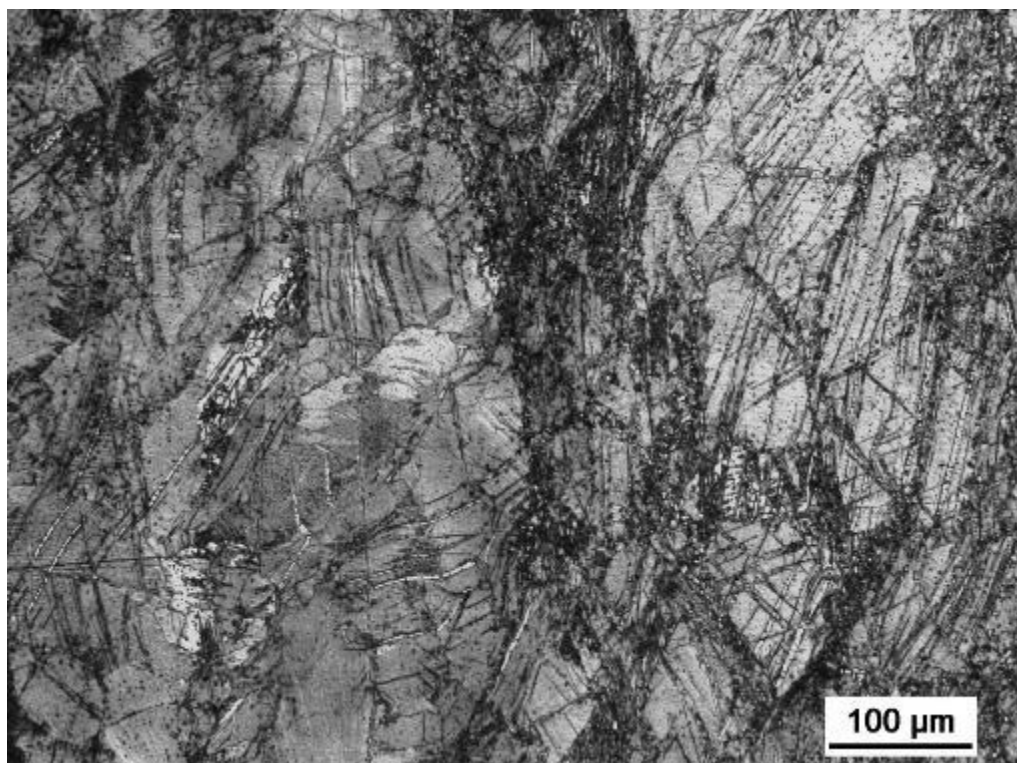


3

Рисунок 17 – Микроструктура (сканирующая микроскопия) сплава ZEK100 в направлении RD в контрольных точках (Рисунок 7) в центре поперечного шлифа образца

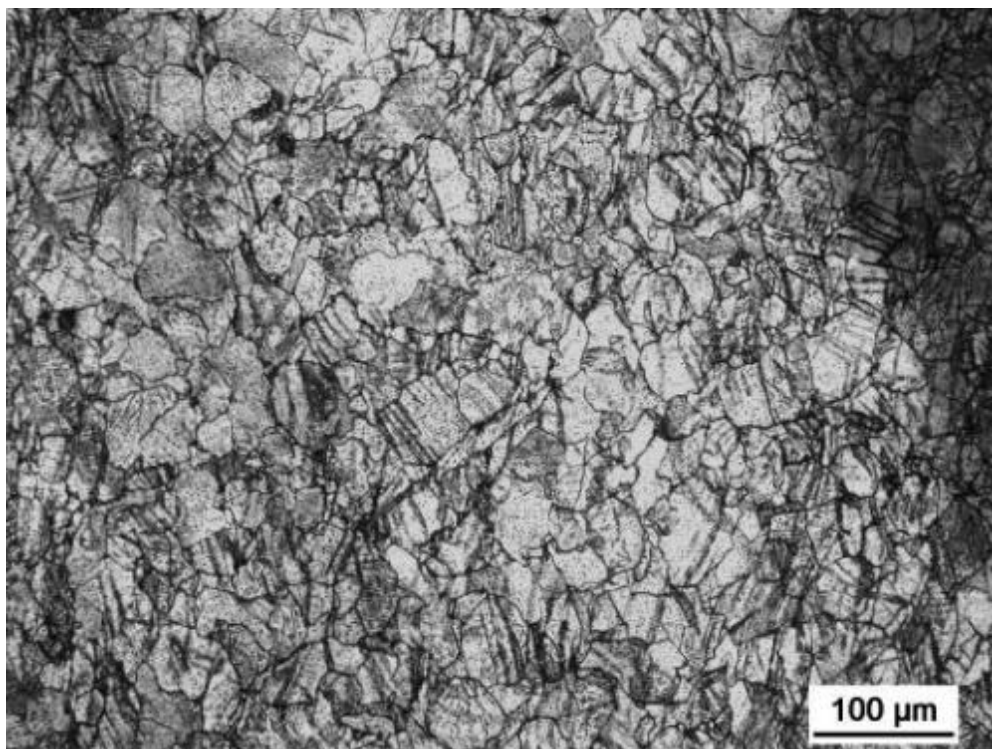


а)

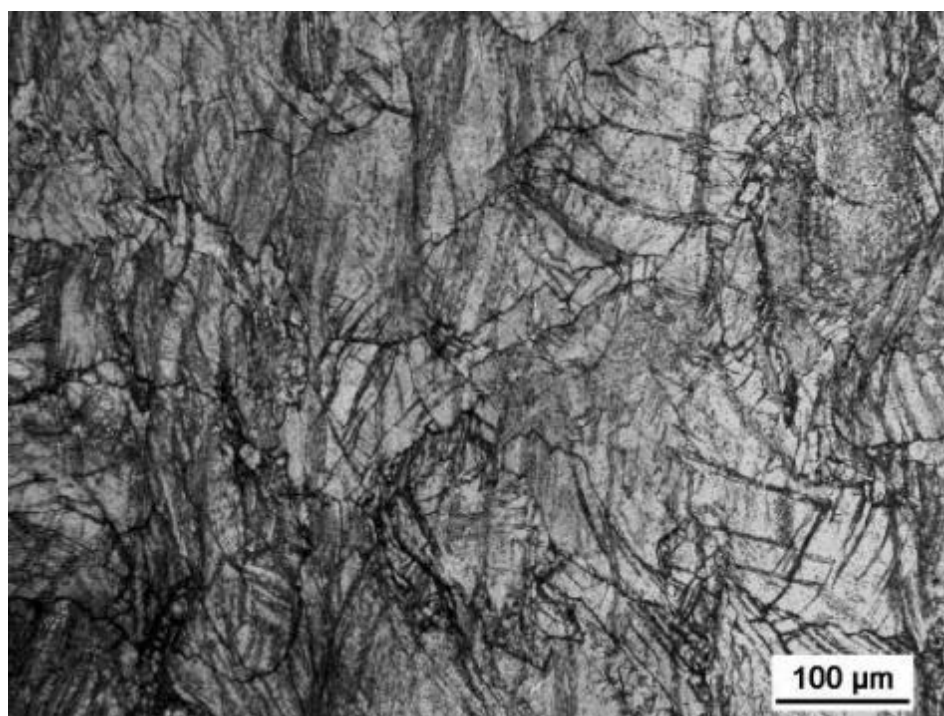


б)

Рисунок 18 – Сравнение оптических изображений (x200) микроструктур сплавов после TRC в центре полосы (точка 3, А, поперечный шлиф, Рисунок 7) в направлении RD; (а) – AZ31, (б) – ZK60



а)



б)

Рисунок 19 – Сравнение оптических изображений микроструктур сплавов после TRC в центре полосы (точка 3, А, поперечный шлиф, Рисунок 7) в направлении RD;

а) – ZE10, б) – ZEK100

Результаты основных наблюдений характерных элементов микроструктуры в средней части полос, исследованных сплавов сведены ниже (

Таблица 2). Размер зерна в направлении RD, проводили методом секущих на поперечном шлифе в средней части полосы по ГОСТ 21073.3-75 с использованием следующих травителей: для сплавов ZK60, ZE10, ZEK100: 150 мл - этанол, 40 мл - вода, 65 мл - уксусная кислота, 3-4 г - пикриновая кислота; для сплава AZ31: 50 мл - этанол, 20 мл - вода, 20 мл - уксусная кислота, 3 г пикриновая кислота.

Таблица 2 – Результаты качественного анализа характерных элементов микроструктуры

Сплав	Элементы структуры				Размер зерна, d / мкм в направлении RD (плоскость TD-ND)
	D	T	E	I	RD (TD-ND)
AZ31	+++	-	-	+	67±31
ZK60	++	+++		++	88±52
ZE10	-	++	+++	++	57±24
ZEK100	-	++	+++	++	91±55

D - дендриты, T - механические двойники, E - эвтектика или подобная фаза с полосчатым контрастом, I - интерметаллидные фазы.

+++ многочисленные наблюдения, характерный, доминирующий элемент структуры;

++ элемент структуры имеет регулярный характер;

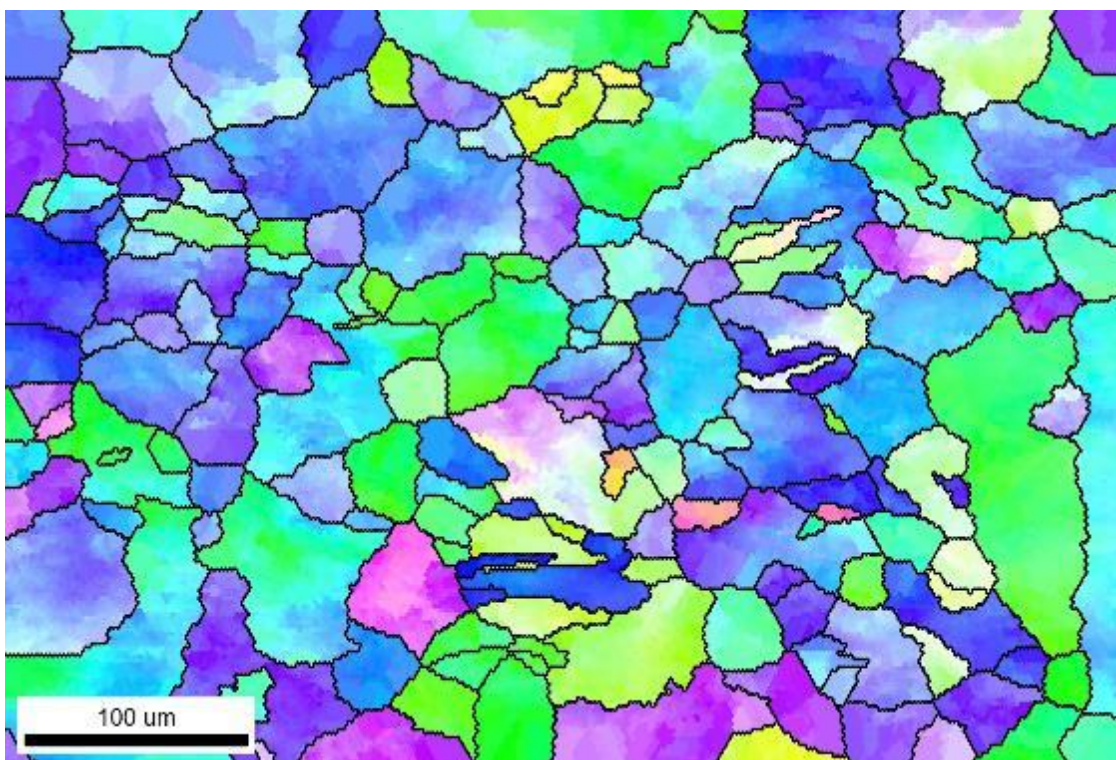
+ малочисленные наблюдения элемента структуры;

- наблюдения данного элемента отсутствуют или малочисленны настолько, что его нельзя считать существенным для данной микроструктуры

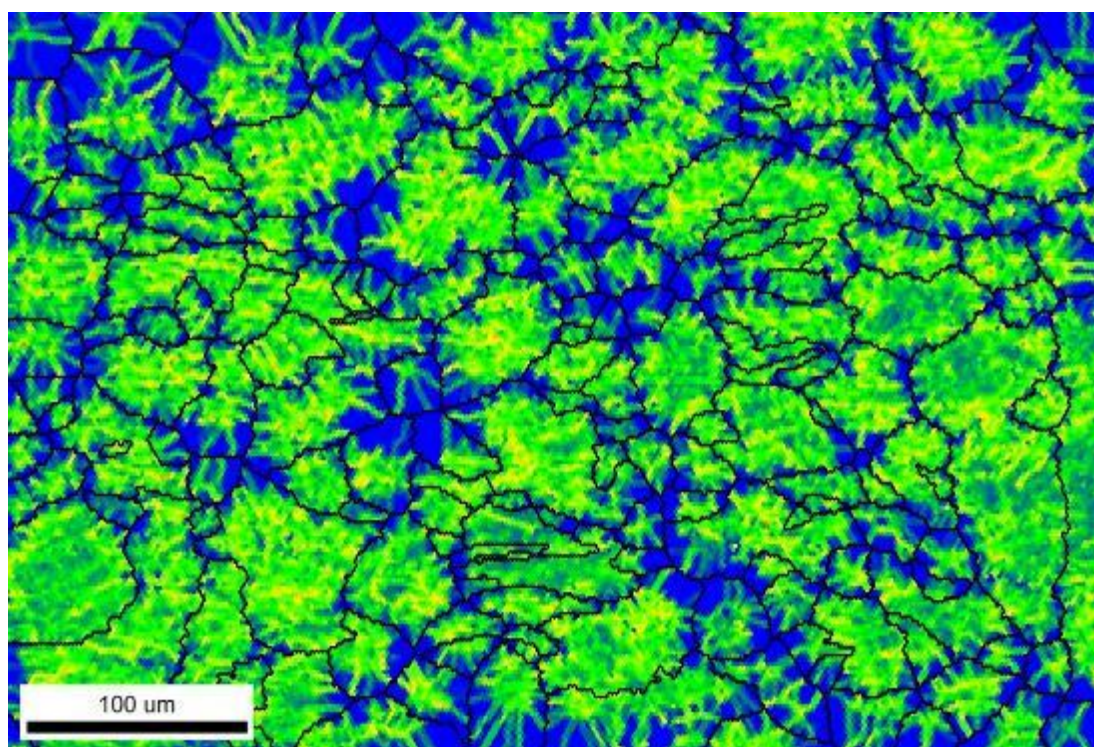
Вопрос, на который пока нет ответа – наличие плотноупакованной структуры LPSO в сплавах ZE10 и ZEK100. Отдельные морфологические признаки такой структуры, напоминающей тонкую эвтектику, можно найти на рисунках 12, 13 и 15. Однако, на картинах EBSD стандартными приемами и пакетами программ обработки данная специфическая фаза, естественно, не индексируется. Поэтому, только просвечивающая электронная микроскопия может дать однозначный ответ на вопрос сформировалась ли эта важная для данных типов сплавов фаза (структура) в ходе TRC, что и предстоит выяснить в дальнейшем.

3.2. Исследование текстуры

Карты, приведенные ниже (Рисунок 20-Рисунок 22), представляют собой распределение средних локальных разориентировок (Kernel Average Misorientations - КАМ). Эти измерения отклонений локальных разориентировок от среднего являются свидетельством следов пластической деформаций, как правило, вызванных дислокациями. Элементы структуры, в которых деформация наиболее сильна, можно ясно увидеть в интенсивности зеленого и желтого цветов. Хотя невозможно окончательно утверждать, что линии высокой интенсивности зеленого порождены дислокациями, многие исследователи коррелировали картины КАМ именно с плотностью дислокаций и уровнем деформации. Сравнивая данные карты КАМ с наблюдениями оптической микроскопии, хорошо видно, что области повышенной деформации воспроизводят контуры дендритной структуры. Важность этих наблюдений состоит в том, что, что они с полной очевидностью показывают, что материал после TRC находится в сильнодеформированном состоянии с большими внутренними напряжениями. Отсюда следует, что для дальнейших исследований необходимо (1) провести релаксирующий отжиг и/или (2), возможно, следует провести теплую деформацию путем дальнейшей прокатки с небольшой степенью деформации при повышенной температуре. Выбор конкретных шагов обработки микроструктуры будет проведен в ходе дальнейшего выполнения проекта после первых механических испытаний на растяжение-сжатие.

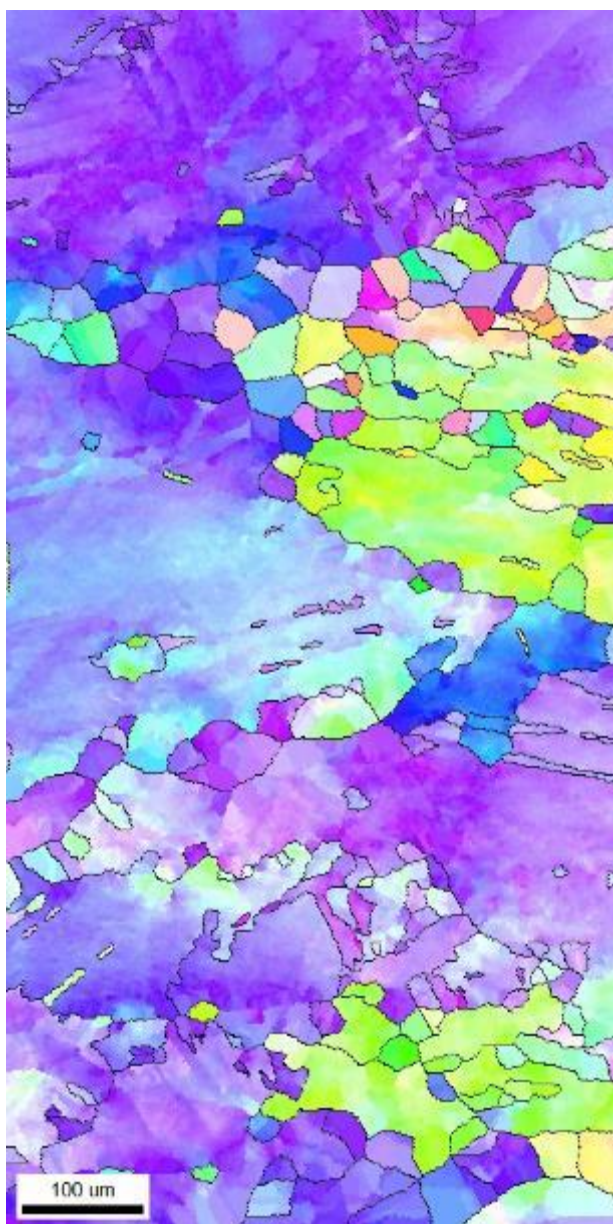


a)

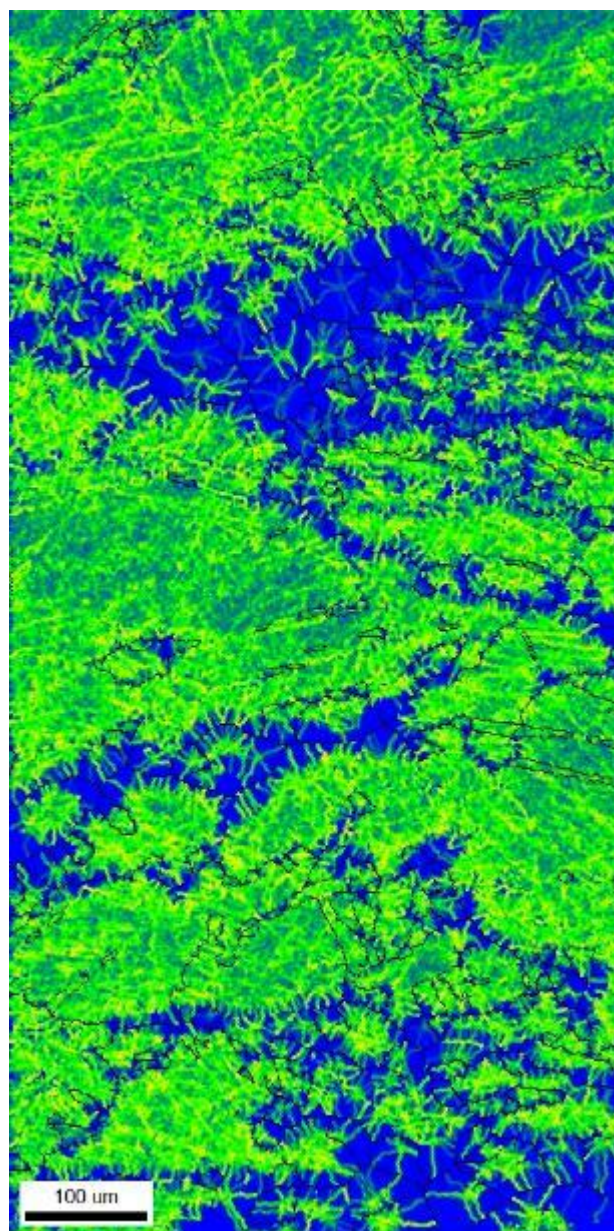


б)

Рисунок 20 – Карты OIM (Orientation Image Microscopy) в цвете обратной полюсной фигуры (а) и карта разориентировок КАМ (Kernel Average Misorientation) (б) образца AZ31, снятые методом EBSD в центре полосы в направлении RD (в области точки 3, Рисунок 7)



а)



б)

Рисунок 21 – Карты OIM (Orientation Image Microscopy) в цвете обратной полюсной фигуры (а) и карта разориентировок (б) образца ZE10, снятые методом EBSD в центре полосы в направлении RD (в области точки 3, Рисунок 7)

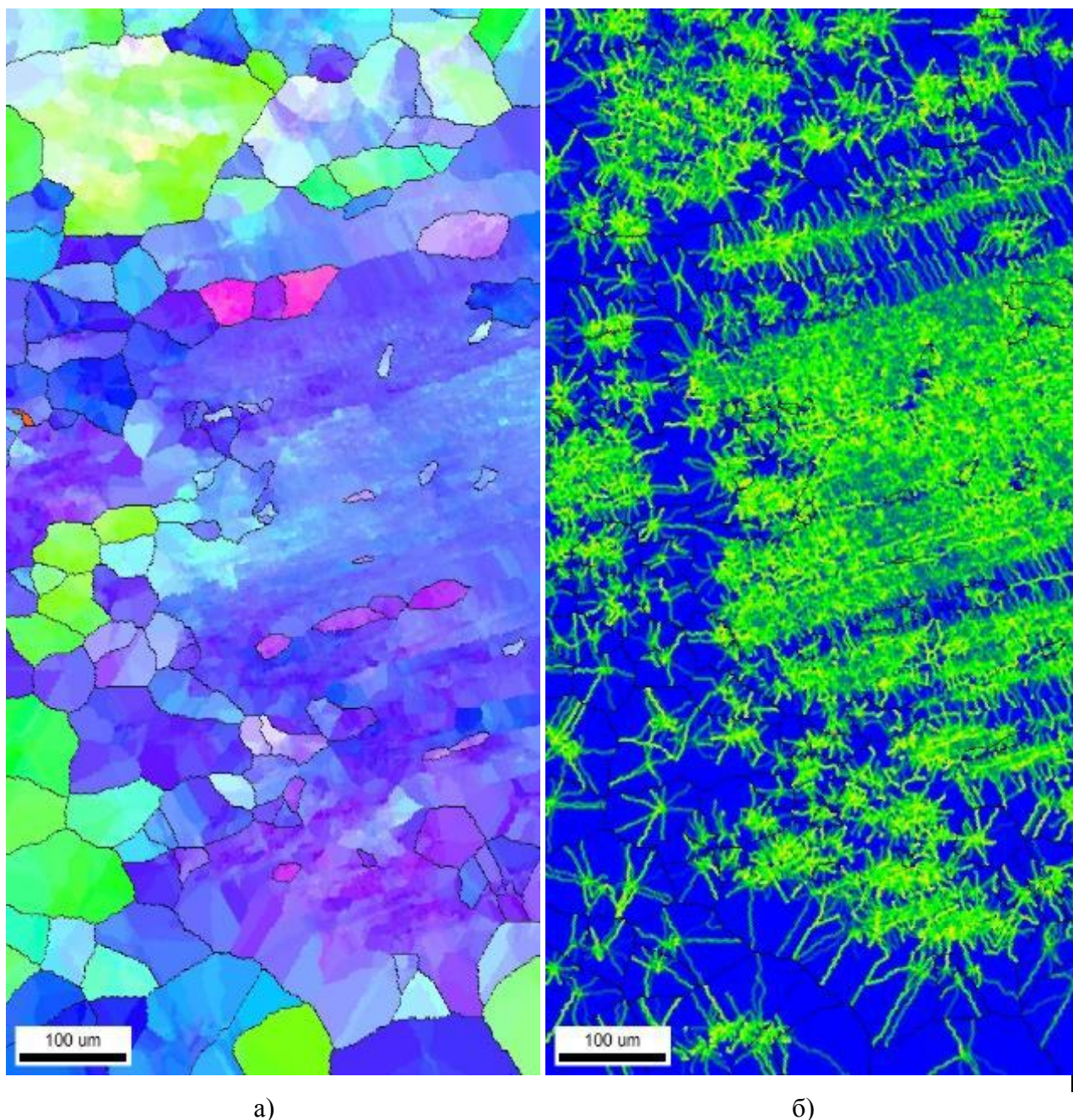


Рисунок 22 – Карты OIM (Orientation Image Microscopy) в цвете обратной полюсной фигуры (а) и карта разориентировок (б) образца ZEK100, снятые методом EBSD в центре полосы в направлении RD (в области точки 3, Рисунок 7)

Текстуры сплавов после TRC (Рисунок 23-Рисунок 25) представляют распределения базисных (0002) и призматических (10-10) полюсов. Полюсные фигуры для всех сплавов после TRC имеют схожие черты, напоминающие типичные полюсные фигуры прокатанного чистого магния (Рисунок 26), где базисные плоскости ориентированы преимущественно в направлении ND (базисные плоскости параллельны плоскости листа), как и ожидается для обычной прокатки. Формирование такой сильной текстуры

связывают с проявлением двойникования растяжения, разворачивающим ориентацию базисной плоскости почти на 90° . Распределение ориентаций базисных плоскостей вокруг ND шире в направлении RD, чем в направлении TD. Интенсивность текстурных компонент (например, базисного полюса) образца AZ31 после TRC относительно невелика (меньше, чем обычно наблюдается для листового проката этого сплава), хотя тенденция к ориентации базисных плоскостей параллельно плоскости листа очевидна (Рисунок 23а). Интенсивность полюсных фигур (0002) и (10-10) для магниевых сплавов, содержащих РЗМ в качестве легирующих элементов, после TRC значительно выше, чем для сплава AZ31. Пиковая интенсивность базисного полюса для сплавов с РЗМ располагается почти идеально по нормали к листу с небольшим отклонением от направления ND и расщеплена на два пика у сплава ZEK100). При всей схожести, распределение полюсов базисных плоскостей для TRC полосы сплавов ZE10 и ZEK100 несколько отличаются от того, что обычно наблюдается в сплавах магния с РЗМ легирующими элементами. Данная текстура может быть определена, как текстура с существенно ориентированным по нормали к плоскости листа распределением базисных плоскостей, которые могут быть слегка наклонены в сторону направления прокатки RD. Интенсивность базисного полюса для ZEK100 (44,85 - очень острая текстура) заметно выше, чем для TRC ZE10 (28,06) и гораздо выше, чем у AZ31 TRC полосы (5,69). Распределение интенсивности полюсной фигуры призматической плоскости (10-10) для всех полос довольно неоднородно. В TRC AZ31 призматический полюс имеет два пика в сторону RD.

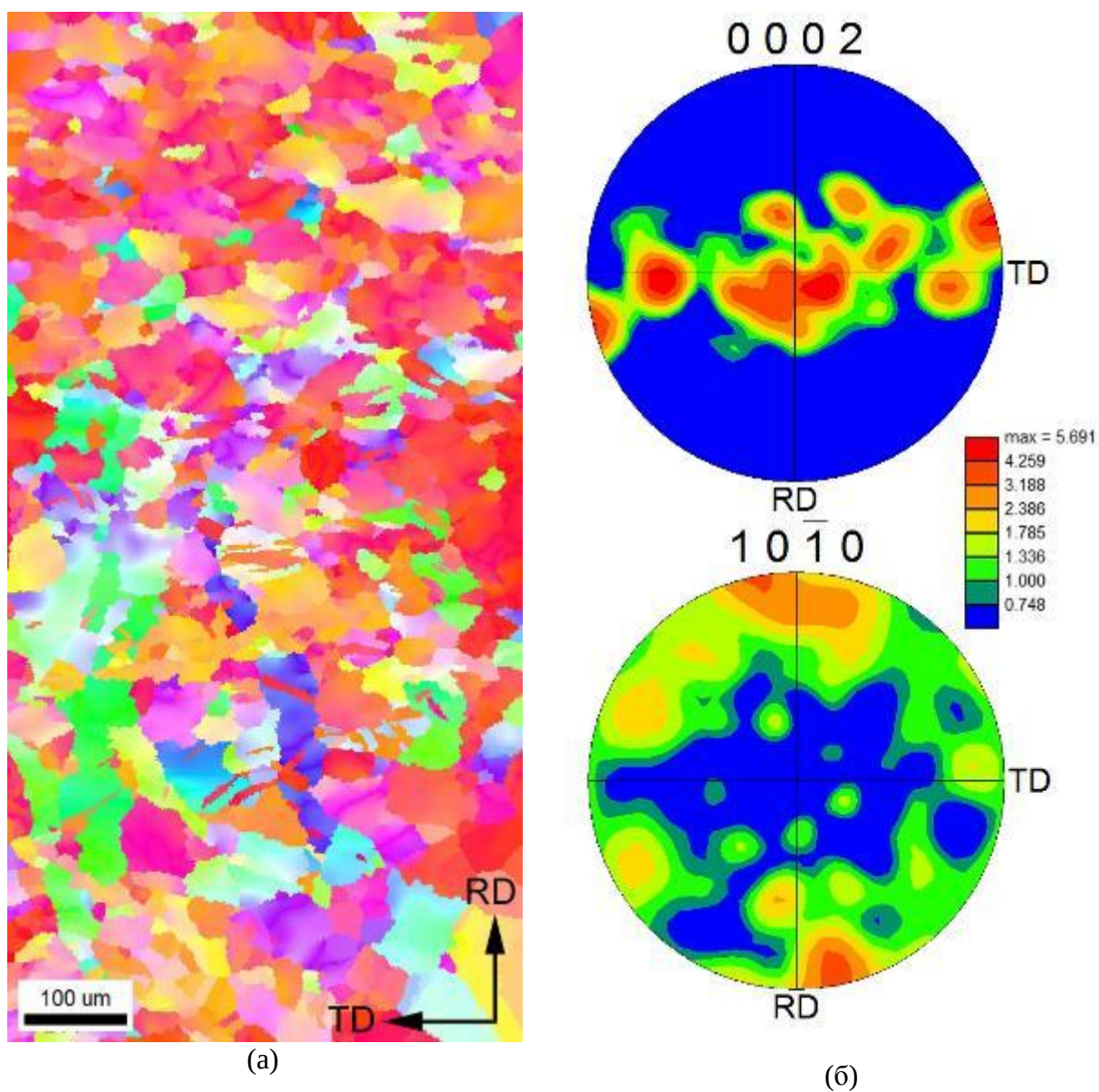
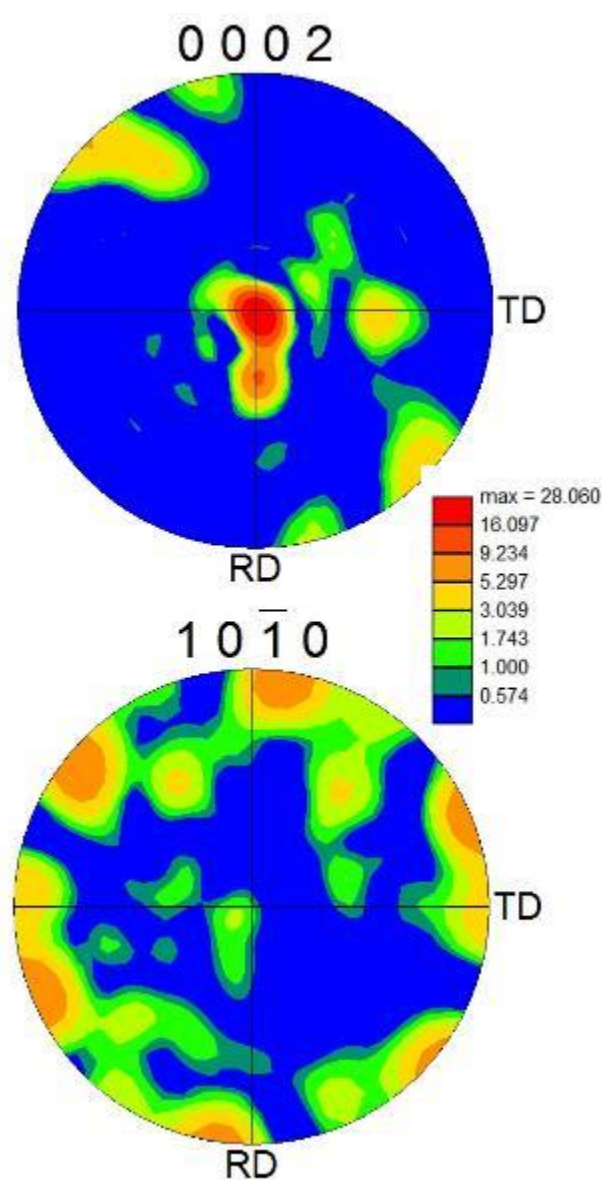


Рисунок 23 – Карта OIM в цвете обратной полюсной фигуры в плоскости полосы (направление ND) (a) и прямые полюсные фигуры (б) образца AZ31



(a)



(б)

Рисунок 24 – Карта OIM в цвете обратной полюсной фигуры в плоскости полосы (направление ND) (a) и прямые полюсные фигуры (б) образца ZE10

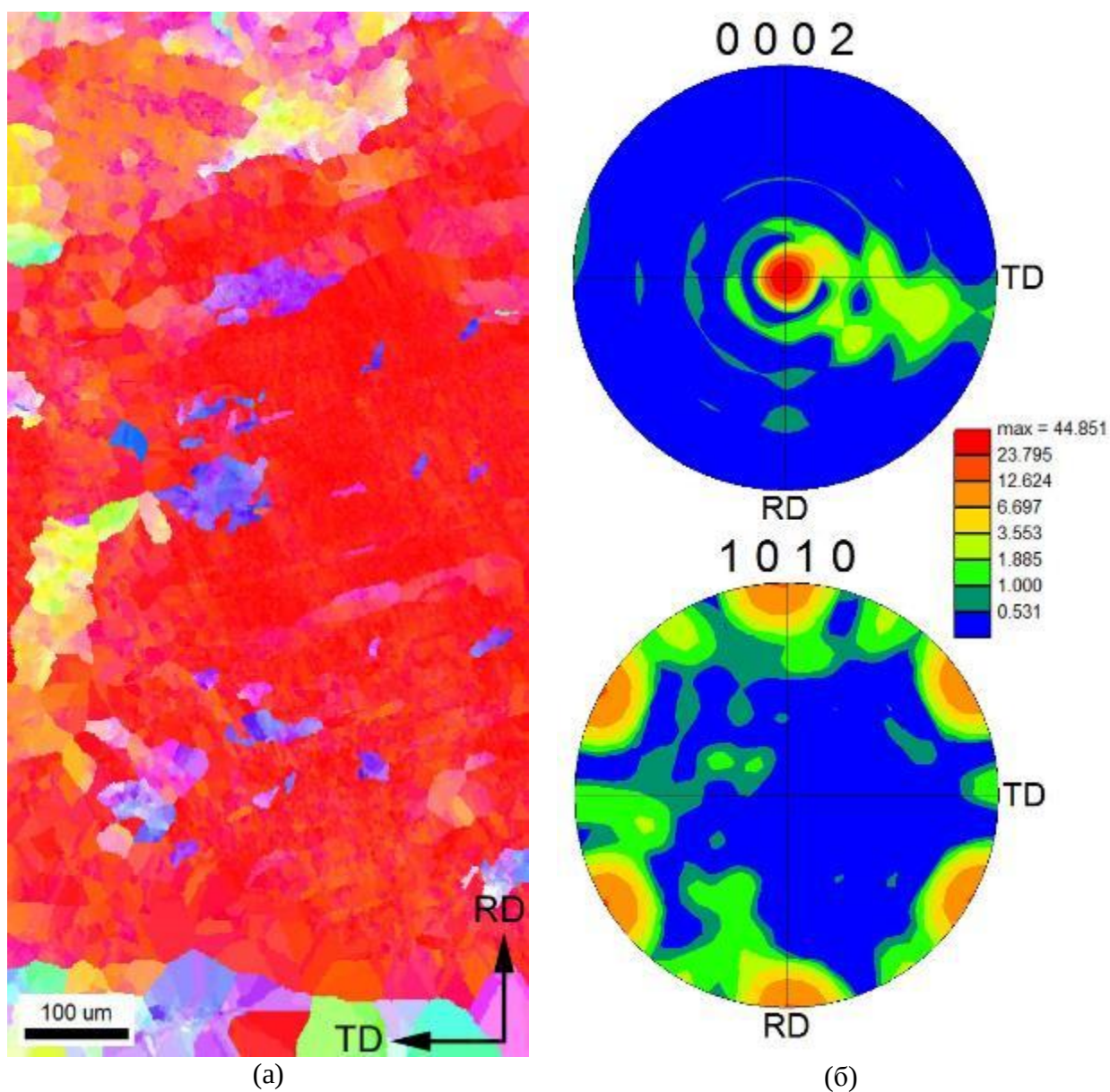
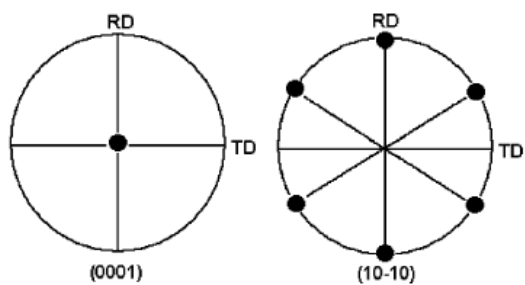
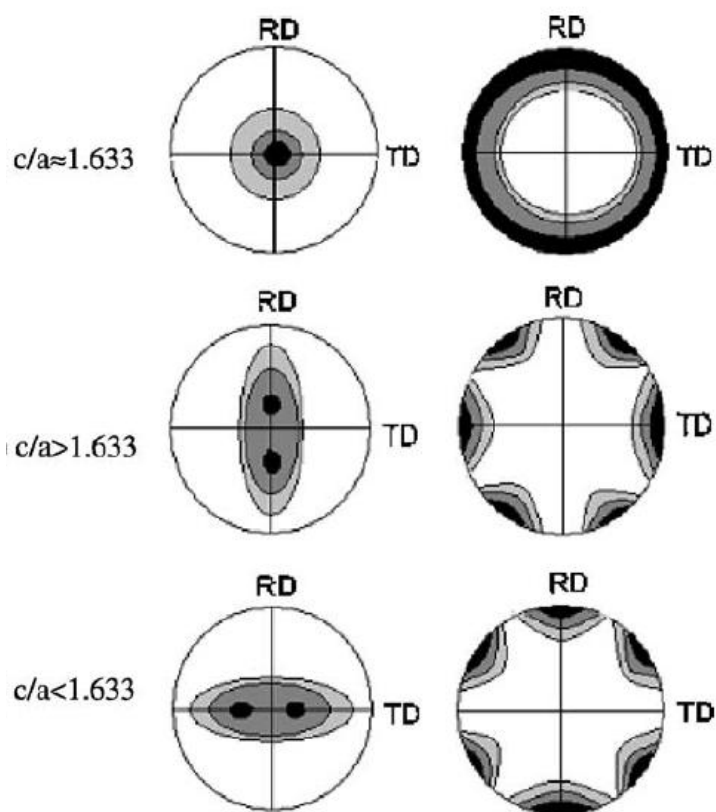


Рисунок 25 – Карта ОИМ в цвете обратной полюсной фигуры в плоскости полосы (направление ND) (а) и прямые полюсные фигуры (б) образца ZEK100



а)



б)

Рисунок 26 – Идеальные полюсные фигуры для чистого магния (а) и модельные (расчетные) полюсные фигуры для прокатанного магния (б)

3.3. Выводы

1) Высокая скорость охлаждения при кристаллизации в методе двухвалкового непрерывного литья (TRC) имеет большое влияние на микроструктуру сплавов. Большая скорость охлаждения в ходе TRC приводит в результате к уменьшению междендритного расстояния и практически полному исчезновению дендритов в сплавах с РЗМ-легирующими элементами, уменьшению сегрегации, размера зерна, диспергированию и однородному распределению вторичных фаз, что должно приводить к улучшению механических свойств.

2) Вопрос о наличии и распределении структуры LPSO в сплавах Mg-Zn-Re (ZE10, ZEK100) не может быть выяснен методами оптической и сканирующей электронной микроскопии (включая EBSD анализ) и остается открытым.

3) Исследование локальных разориентировок методом EBSD показывает, что материал после TRC находится в сильно-деформированном состоянии с большими внутренними напряжениями и можно рекомендовать (1) провести релаксирующий отжиг и/или (2) возможно, следует провести теплую деформацию путем дальнейшей прокатки с небольшой степенью деформации при повышенной температуре.

4) Текстуры полученных сплавов Mg-Zn-Re и Mg-Zn-Zr-Re (ZE10 и ZEK100, соответственно) отличаются высокой интенсивностью и напоминают текстуры прокатанных магниевых сплавов, хотя и содержат особенности распределения базисных плоскостей, имеющих явную тенденцию к ориентации параллельно плоскости прокатки.

5) Полученные микроструктуры исследованных сплавов по степени однородности и интенсивности текстуры отвечают целям проекта, в котором предполагается исследовать природу асимметрии деформации растяжения-сжатия и влияние легирования на эти процессы.

4. Анализ кинетики и механизмов деформации сплавов в различном структурном состоянии

Испытания на растяжение-сжатие и циклическую деформацию проводили на специально сконструированном стенде на базе деформационной машины Kammrath&Weiss (Рисунок 27, Рисунок 28).



Рисунок 27 – Внешний вид испытательного стенда с высокоскоростной камерой PhotronFASTCAMS A3 120K-M2

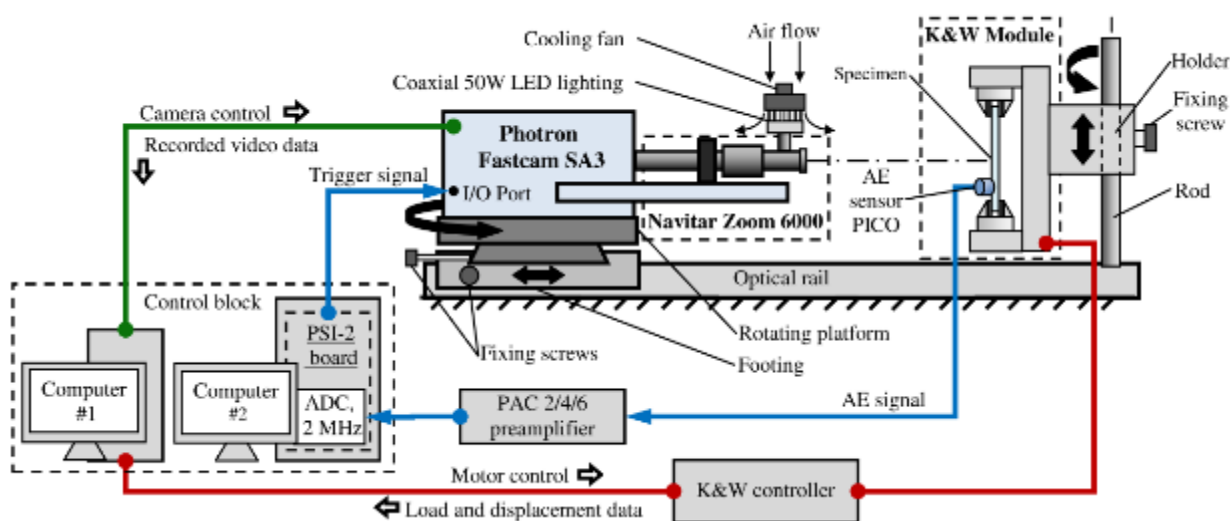


Рисунок 28 – Блок схема испытательной установки

Кластерный анализ (КА) проводился в программном пакете Matlab по алгоритму ASK. Кластерный анализ проводили: (1) для сплавов в различном структурном состоянии в испытаниях на растяжение (2) сплавов после термообработки по режиму Т4 в циклических испытаниях с постоянной амплитудой деформации в цикле. Маркировка сплавов:

- в испытаниях на растяжение: <название сплава> – в исходном состоянии; <название сплава> Т4 – после термообработки по режиму Т4, <название сплава> Т6 – после термообработки по режиму Т6;

- в циклических испытаниях: <название сплава> – после термообработки по режиму Т4.

Результаты испытаний и соответствующий анализ АЭ приведены ниже в данном разделе. Видеозапись осуществляли только в циклических испытаниях при комнатной температуре в связи с техническими ограничениями испытаний.

4.1. Анализ акустической эмиссии в испытаниях на растяжение

По результатам кластерного анализа сигнала акустической эмиссии при растяжении сплавов было установлено следующее.

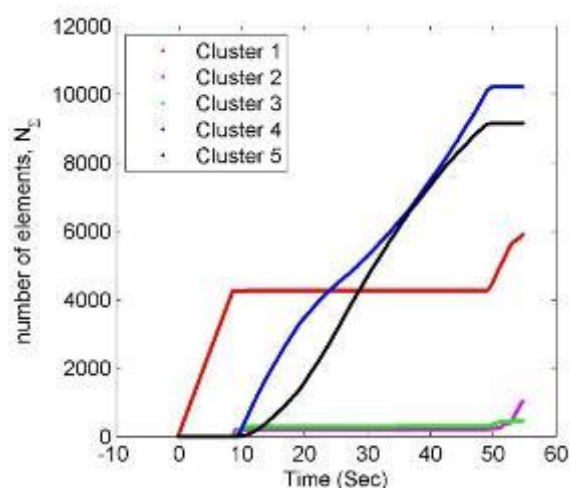
Деформация сплава AZ31 (Рисунок 29) осуществляется преимущественно двойникованием, которому соответствуют кластеры 4 и 5. Дислокационное скольжение выражено только на начальном этапе деформации и соответствует кластерам 2 и 3. Кинетика накопления количества двойников и их суммарной энергии близка к линейной без выхода на характерное насыщение, что свидетельствует об ограниченных возможностях деформации при помощи данного механизма и, как следствие, невысокой пластичности.

Деформация после термообработки (ТО) по режимам T4 и T6 (Рисунок 30, Рисунок 31) осуществляется также преимущественным двойникованием (скольжение наблюдается только на раннем этапе деформации), однако характер кинетики накопления сигналов АЭ значительно отличается: в то время как количество событий увеличивается практически линейно, кривая суммарной энергии имеет обратноэкспоненциальный вид с характерным выходом на насыщение, что свойственно завершённому двойникованию. Причем, для сплава после ТО по режиму T4 пологий участок кривой заметно больше, чем для сплава после ТО по режиму T6, что может быть связано с несколько большей пластичностью).

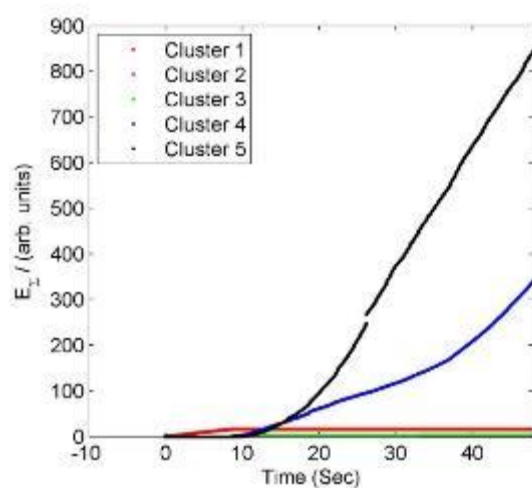
Линейное увеличение числа двойниковых событий с экспоненциальным увеличением их суммарной энергии (накоплением аккомодируемой деформации) может означать, что одновременно происходят два процесса:

- образование крупных двойников, которое дает существенный рост суммарной энергии;
- образование более мелких двойников и импульсный рост уже имеющихся двойников, которые обеспечивают линейное увеличение количества элементов;
- двойники сначала зарождаются в крупных зернах, а все более и более мелкие - вовлекаются в деформационный процесс последовательно.

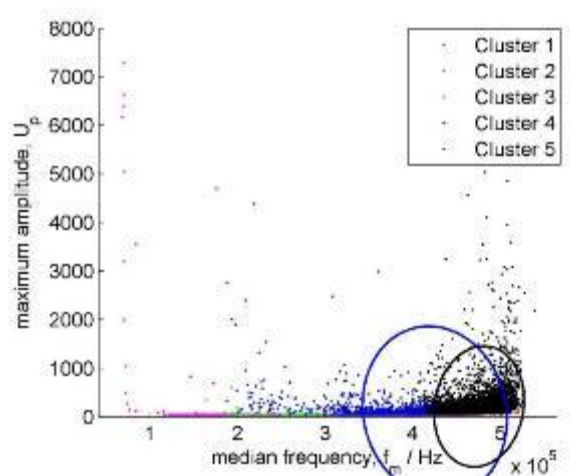
Со временем возможности образования как крупных двойников, так и более мелких, исчерпываются и кинетика накопления сигналов АЭ выходит на насыщение.



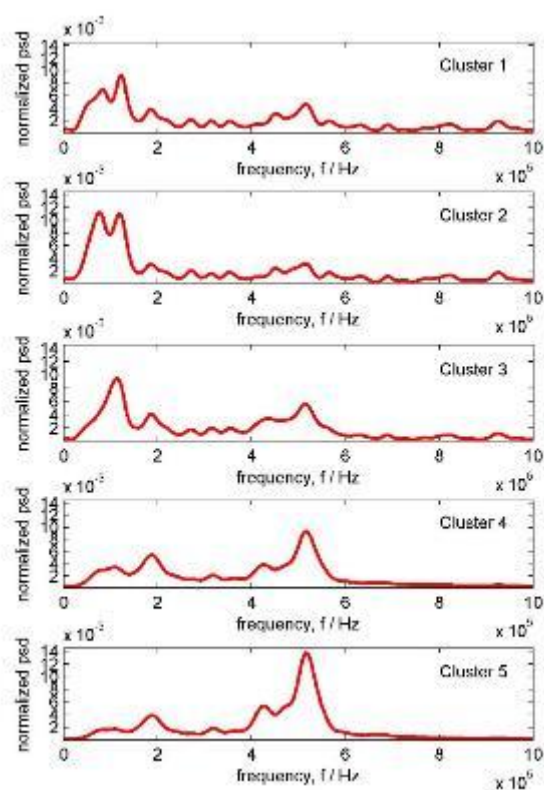
а)



б)

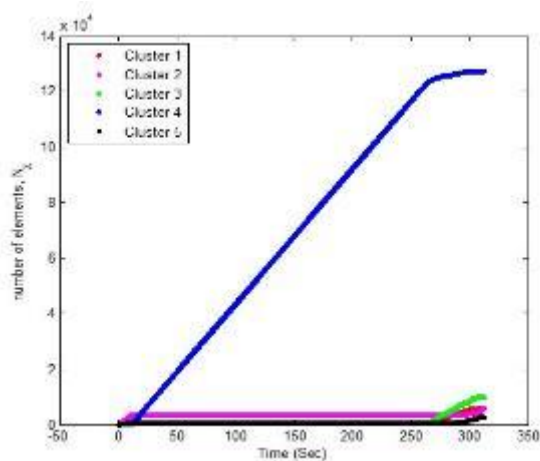


в)

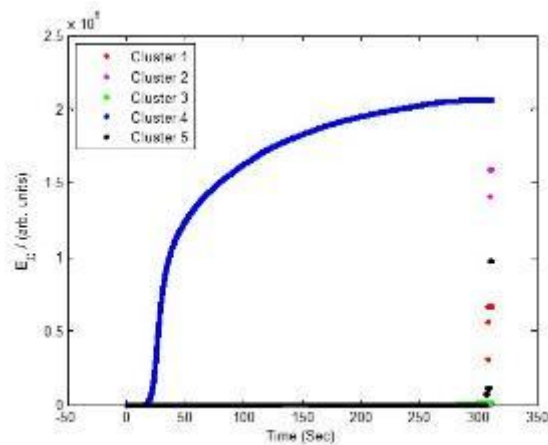


г)

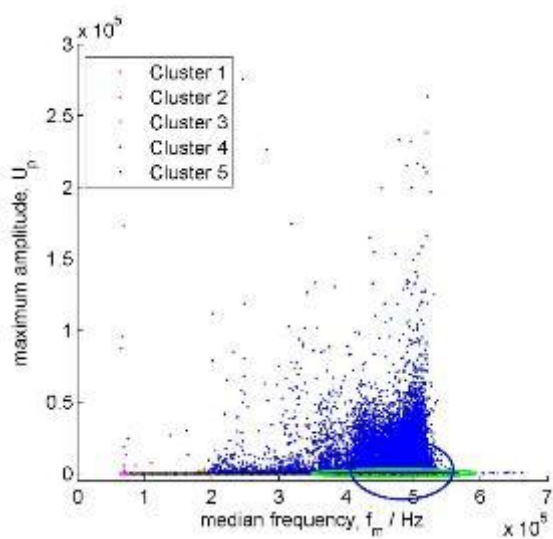
Рисунок 29 – Результаты кластерного анализа акустической эмиссии при монотонном растяжении сплава AZ31: а – количество элементов в кластерах; б – суммарная энергия кластеров; в - распределение амплитуды сигналов по медианной частоте; г – функции спектральной плотности кластеров



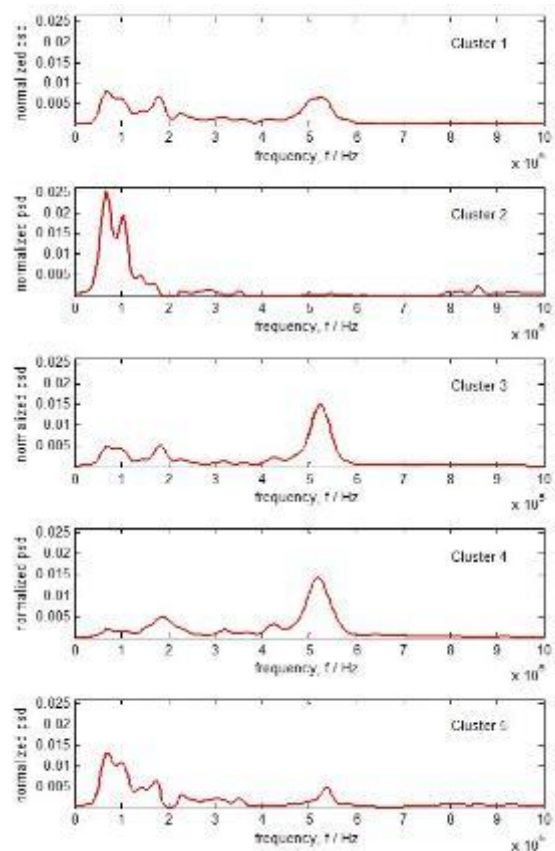
а)



б)

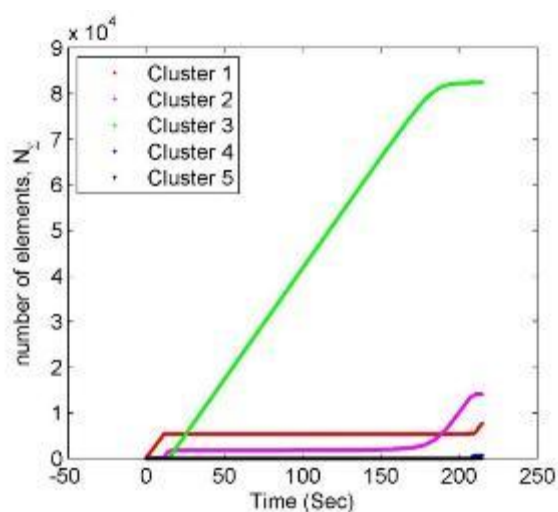


в)

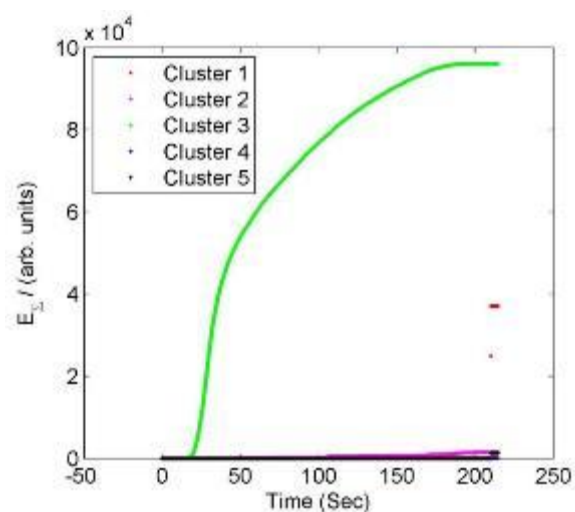


г)

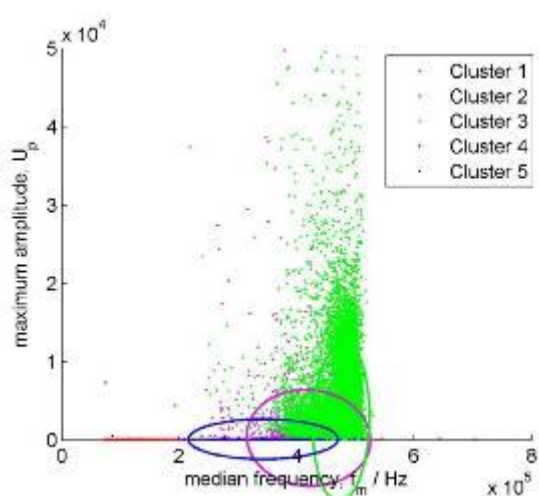
Рисунок 30 – Результаты кластерного анализа акустической эмиссии при монотонном растяжении сплава AZ31 Т4: а – количество элементов в кластерах; б – суммарная энергия кластеров; в - распределение амплитуды сигналов по медианной частоте; г – функции спектральной плотности кластеров



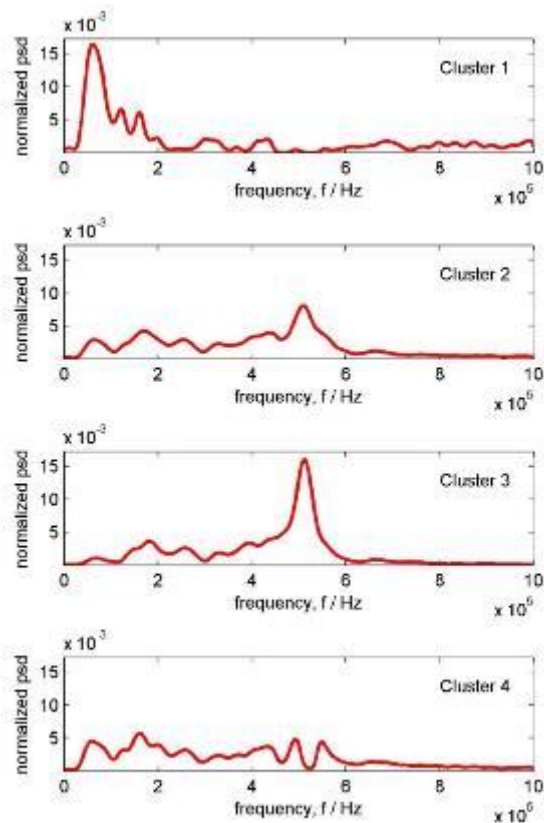
а)



б)



в)



г)

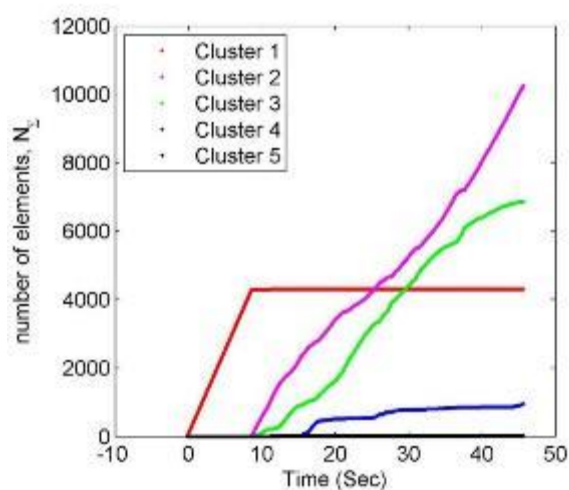
Рисунок 31 – Результаты кластерного анализа акустической эмиссии при монотонном растяжении сплава AZ31 Т6: а – количество элементов в кластерах; б – суммарная энергия кластеров; в - распределение амплитуды сигналов по медианной частоте; г – функции спектральной плотности кластеров

Кинетика деформации сплава ZE10 в исходном состоянии (Рисунок 32) в целом похожа на аналогичную для сплава AZ31 - накопление двойниковых событий близко к линейному, а их суммарная энергия не имеет пологого участка кривой (выхода на насыщение), что определяет низкую пластичность. Активность дислокационного скольжения не выражена. После ТО по режиму T4 и T6 (Рисунок 33, Рисунок 34) доминирующим механизмом деформации является двойникование с характерным видом кривых накопления элементов и суммарной энергии.

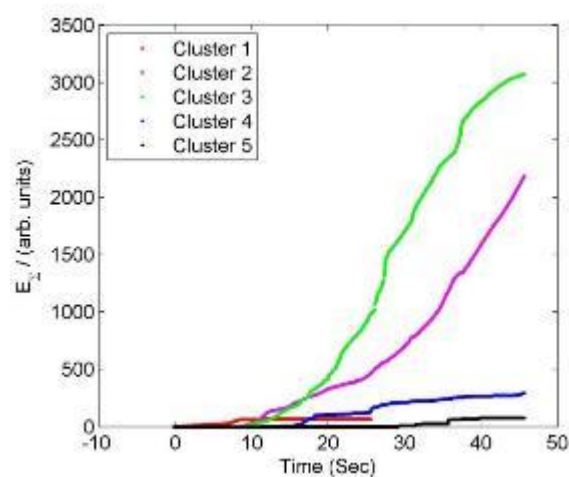
Кинетика деформации сплава ZEK100 в исходном состоянии (Рисунок 35) имеет заметные отличия по сравнению со сплавами ZE10 и AZ31. Во-первых, отмечена некоторая активность дислокационного скольжения (кластер 4), а во-вторых, суммарная энергия двойниковых кластеров имеет характерный обратноэкспоненциальный вид с выходом на насыщение, что объясняет в 1,5-2 раза большую пластичность. После термообработки по режимам T4 и T6, по всей видимости, доминирующим механизмом деформации является двойникование (Рисунок 36, Рисунок 37).

На основании полученных результатов можно заключить, что близкий к линейному характер накопления суммарной энергии двойникового кластера соответствует низкой пластичности и объясняется затрудненным двойникованием в деформированных сплавах. Напротив, обратноэкспоненциальная кинетика накопления суммарной энергии с выходом на насыщение (пологий участок кривой) свидетельствует о более полной реализации двойникования и, как следствие, высокой пластичности.

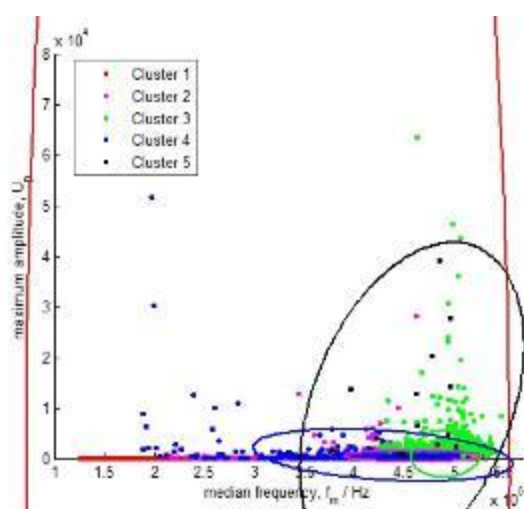
Отсутствие ярко выраженного кластера дислокационного скольжения в сплавах, после термообработки, по всей видимости, может быть объяснено особенностями работы алгоритма кластеризации, который выделяет доминирующий процесс, что не означает отсутствие других возможных механизмов деформации. Вероятно, высокая активность двойникования на всем этапе деформации после термообработки, подтверждающаяся линейной кинетикой накопления двойниковых событий, маскирует одновременно протекающие процессы дислокационного скольжения.



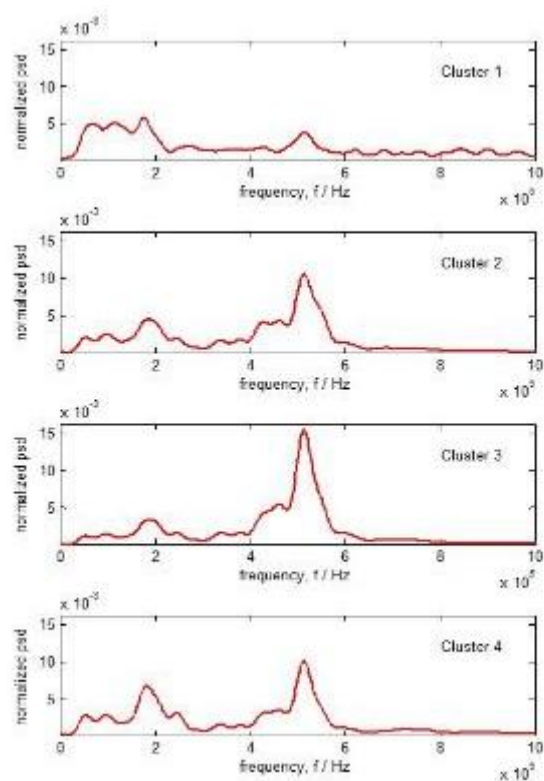
а)



б)

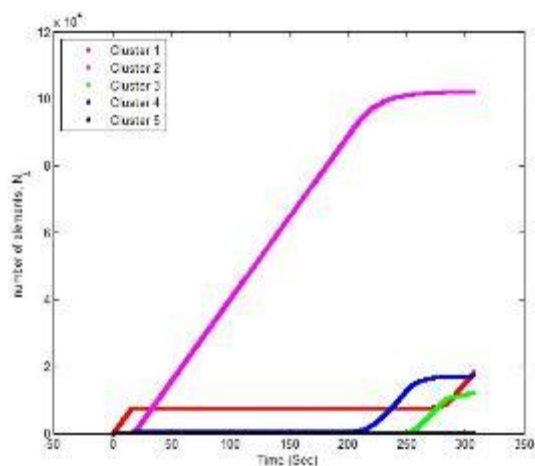


г)

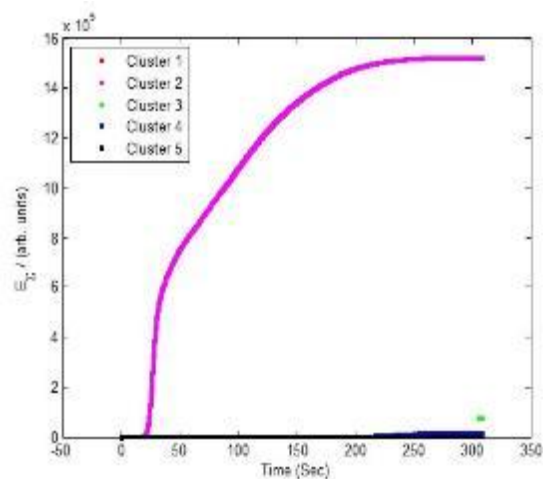


д)

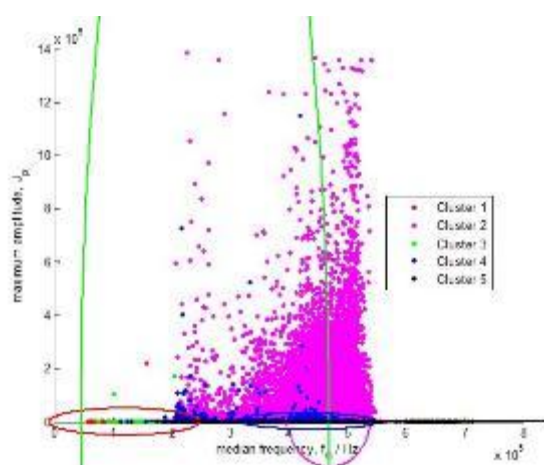
Рисунок 32 – Результаты кластерного анализа акустической эмиссии при монотонном растяжении сплава ZE10: а – количество элементов в кластерах; б – суммарная энергия кластеров; в - распределение амплитуды сигналов по медианной частоте; г – функции спектральной плотности кластеров



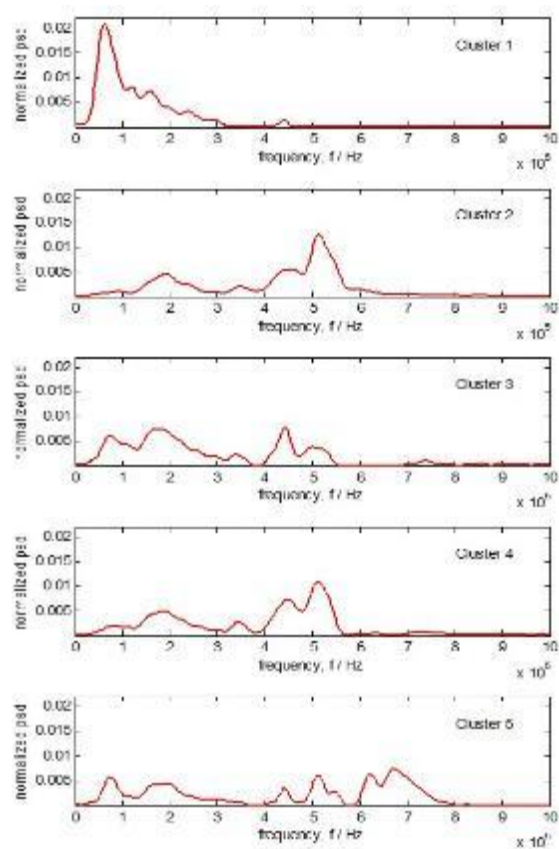
а)



б)

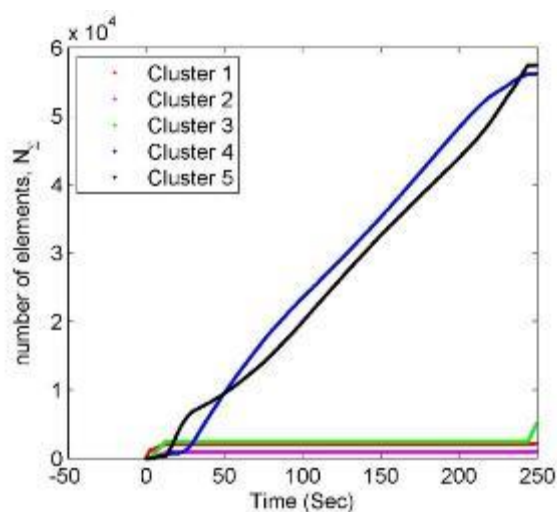


в)

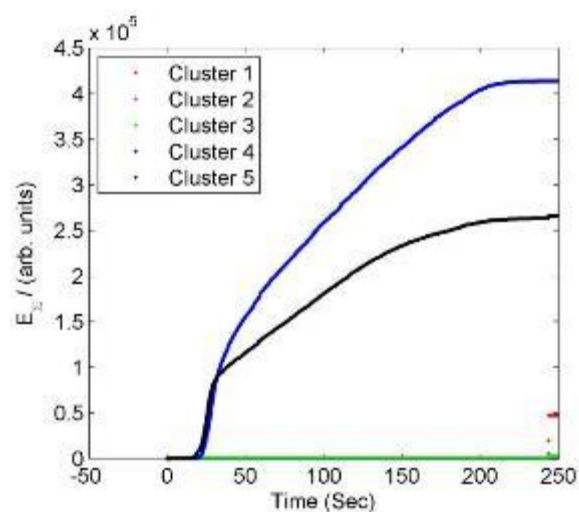


г)

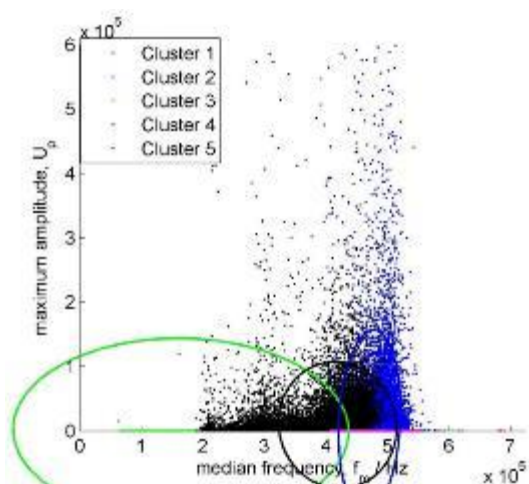
Рисунок 33 – Результаты кластерного анализа акустической эмиссии при монотонном растяжении сплава ZE10 T4: а – количество элементов в кластерах; б – суммарная энергия кластеров; в - распределение амплитуды сигналов по медианной частоте; г – функции спектральной плотности кластеров



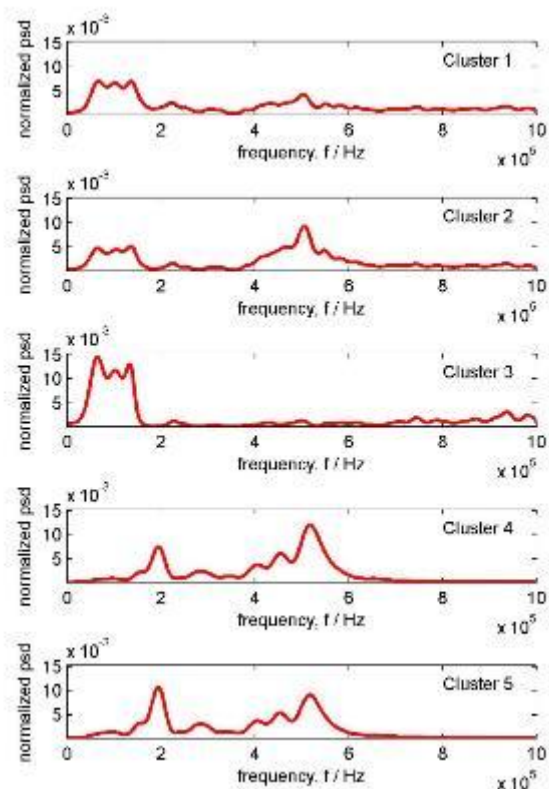
а)



б)

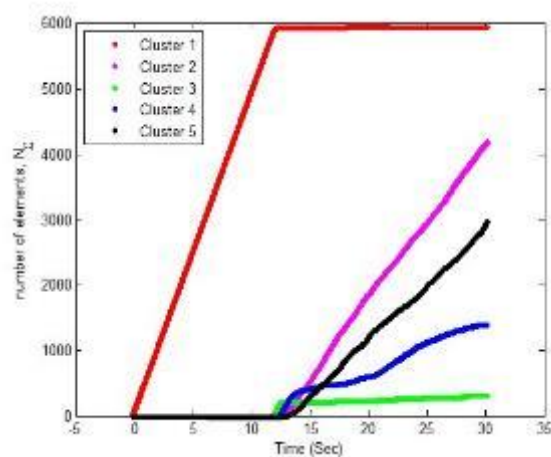


в)

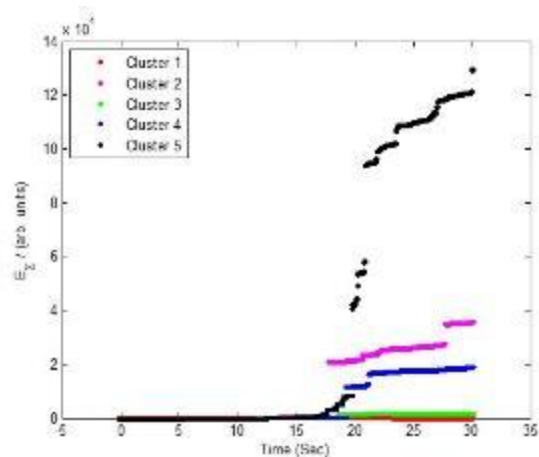


г)

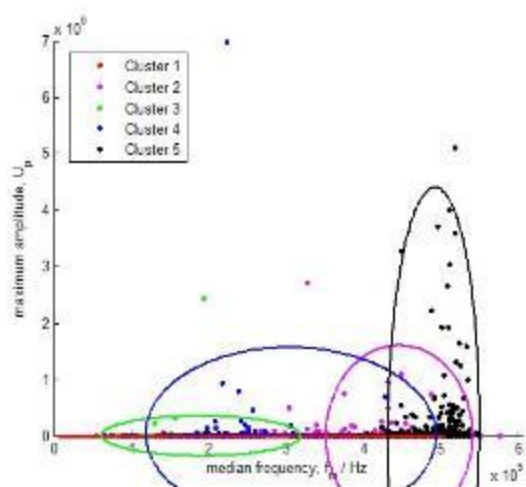
Рисунок 34 – Результаты кластерного анализа акустической эмиссии при монотонном растяжении сплава ZE10 T6: а – количество элементов в кластерах; б – суммарная энергия кластеров; в - распределение амплитуды сигналов по медианной частоте; г – функции спектральной плотности кластеров



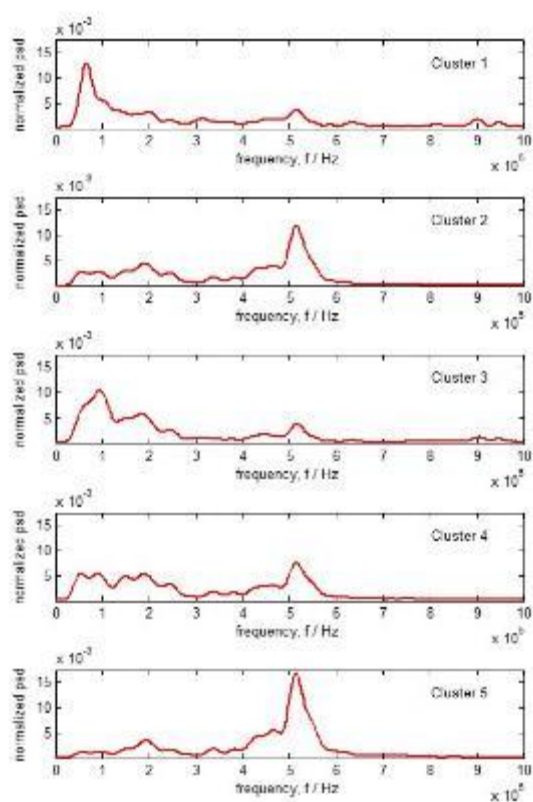
а)



б)

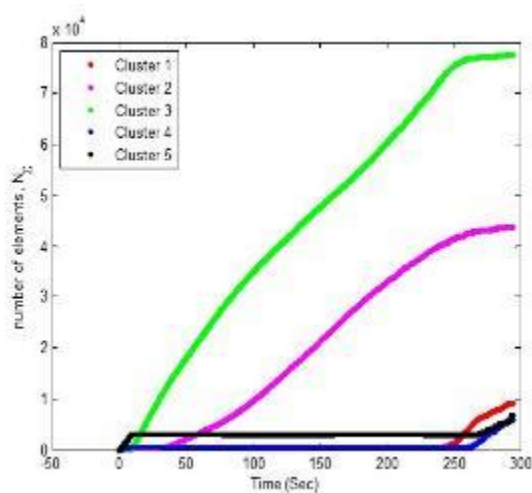


в)

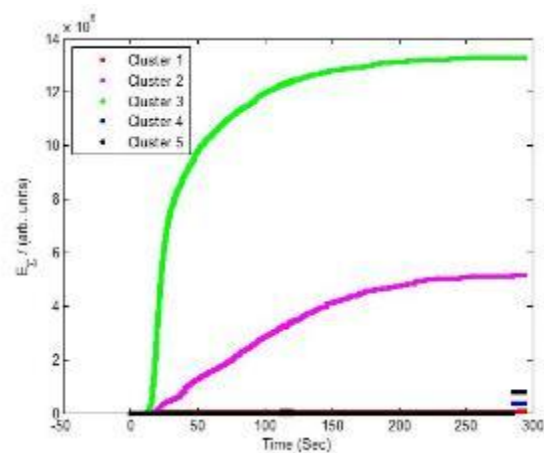


г)

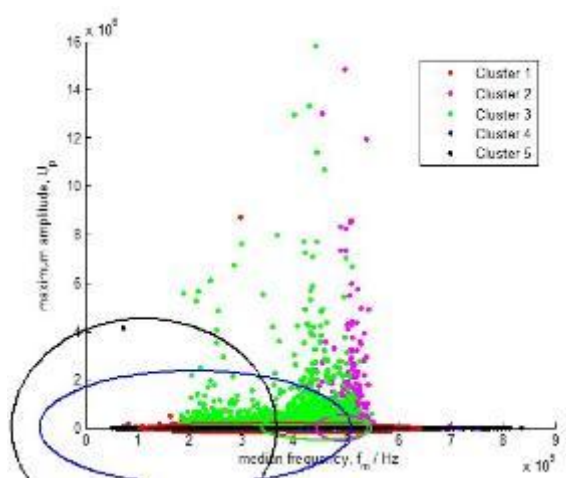
Рисунок 35 – Результаты кластерного анализа акустической эмиссии при монотонном растяжении сплава ZEK100: а – количество элементов в кластерах; б – суммарная энергия кластеров; в - распределение амплитуды сигналов по медианной частоте; г – функции спектральной плотности кластеров



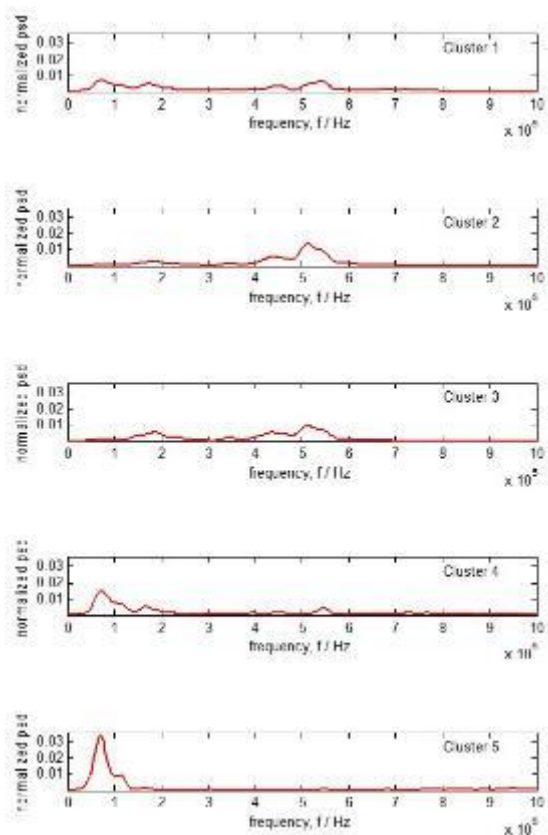
а)



б)

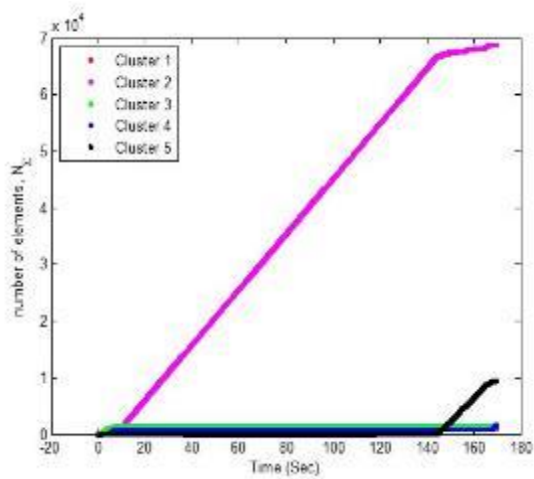


в)

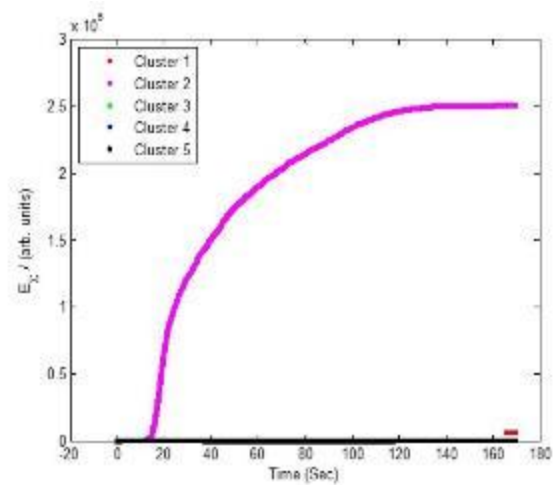


г)

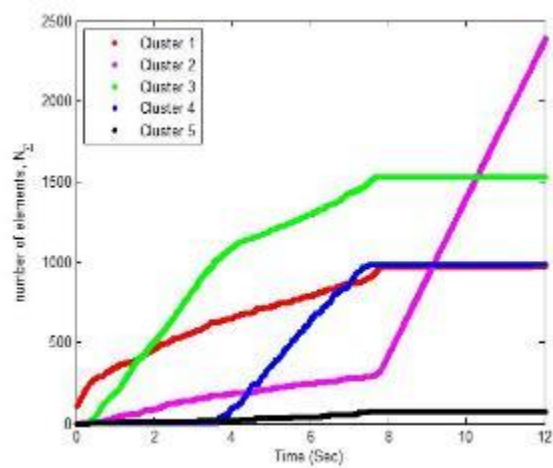
Рисунок 36 – Результаты кластерного анализа акустической эмиссии при монотонном растяжении сплава ZEK100 T4: а – количество элементов в кластерах; б – суммарная энергия кластеров; в - распределение амплитуды сигналов по медианной частоте; г – функции спектральной плотности кластеров



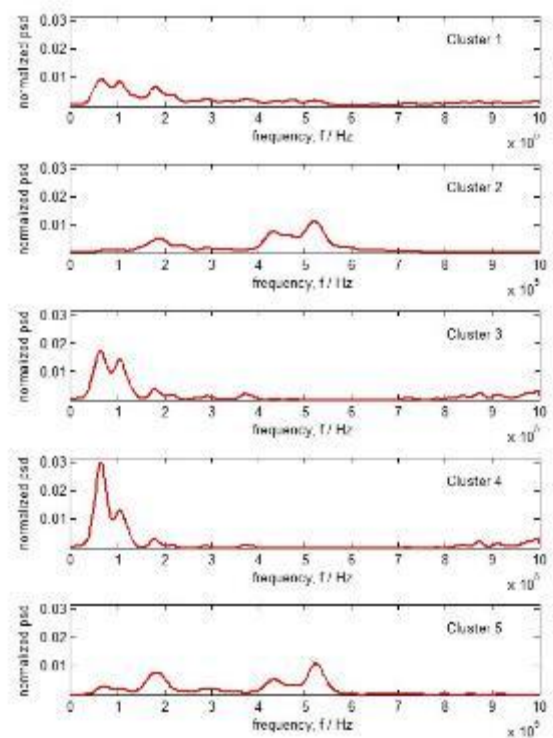
а)



б)



г)



д)

Рисунок 37 – Результаты кластерного анализа акустической эмиссии при монотонном растяжении сплава ZEK100 Т6: а – количество элементов в кластерах; б – суммарная энергия кластеров; в - распределение амплитуды сигналов по медианной частоте; г – функции спектральной плотности кластеров

4.2. Анализ диаграмм нагружения циклических испытаний

По результатам анализа диаграмм циклического нагружения с постоянной амплитудой деформации 1% (Рисунок 38-Рисунок 44) можно заключить, что:

Для всех сплавов характерно увеличение площади под кривой (работы деформации) при повышенной температуре.

Для сплава AZ31 как комнатной, так и при повышенной температуре наблюдается относительно небольшое упрочнение как на этапе растяжения (20% за 20 циклов), так и на этапе сжатия (25% за 20 циклов). Причем наибольшее упрочнение наблюдается на первых 3 циклах.

Для сплавов ZE10 и ZEK100 показатели упрочнения достигают 60% на этапе сжатия и 20% на этапе растяжения, что характеризует значительную асимметрию деформационного поведения.

Наихудшие показатели в этом плане показал сплав ZK30 – для него упрочнения на этапе сжатия достигает 166% при нагружении по схеме сжатие-растяжение и 50% на этапе растяжения.

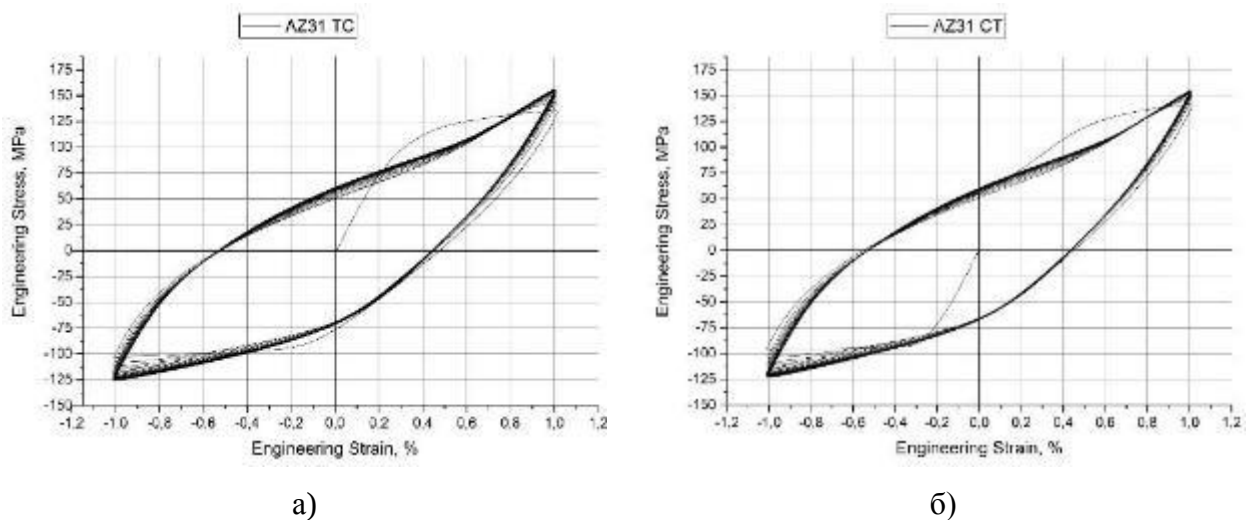
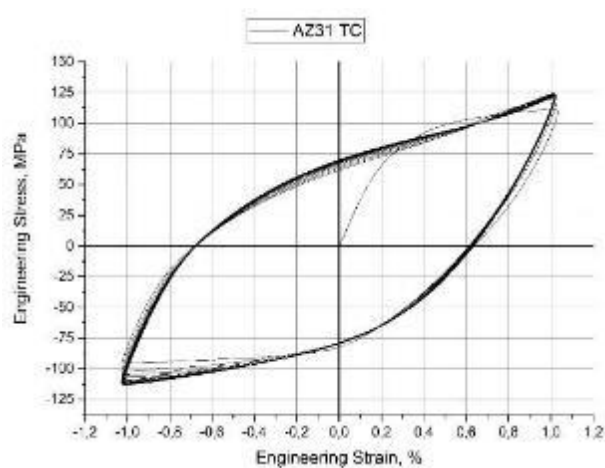
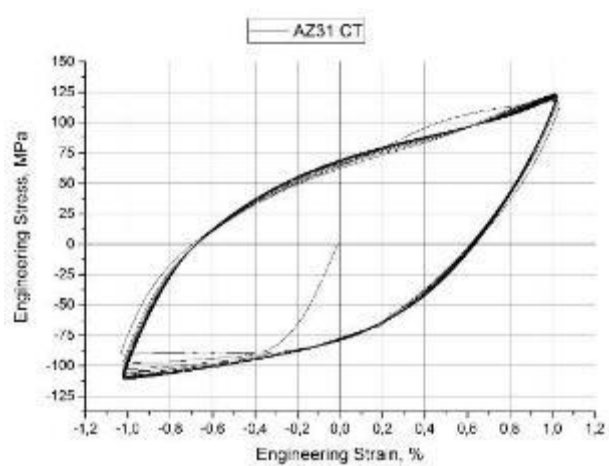


Рисунок 38 – Кривые нагружения при комнатной температуре для сплава AZ31:

а – с начальным циклом растяжения; б – с начальным циклом сжатия



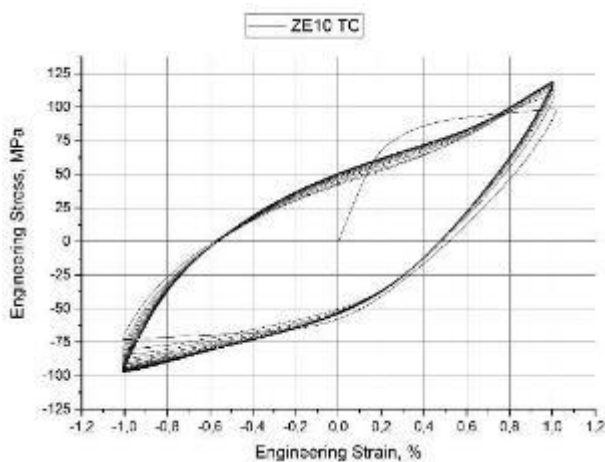
а)



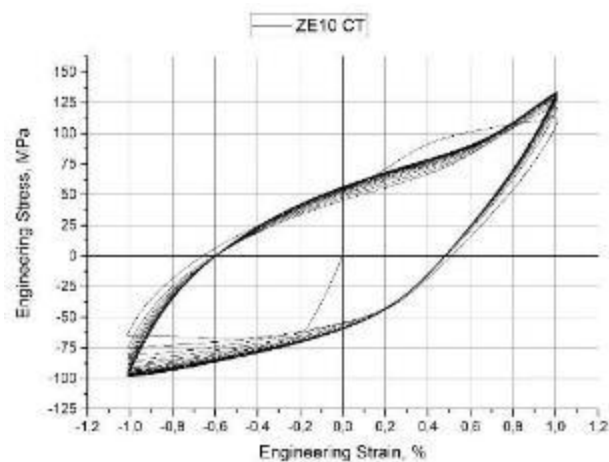
б)

Рисунок 39 – Кривые нагружения при температуре 110°C для сплава AZ31:

а – с начальным циклом растяжения; б – с начальным циклом сжатия



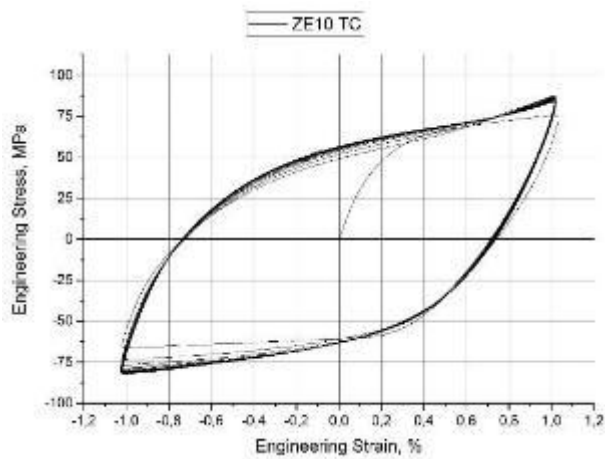
а)



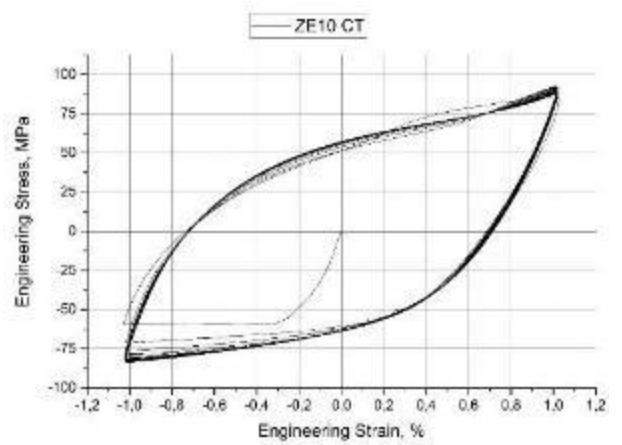
б)

Рисунок 40 – Кривые нагружения при комнатной температуре для сплава ZE10:

а – с начальным циклом растяжения; б – с начальным циклом сжатия



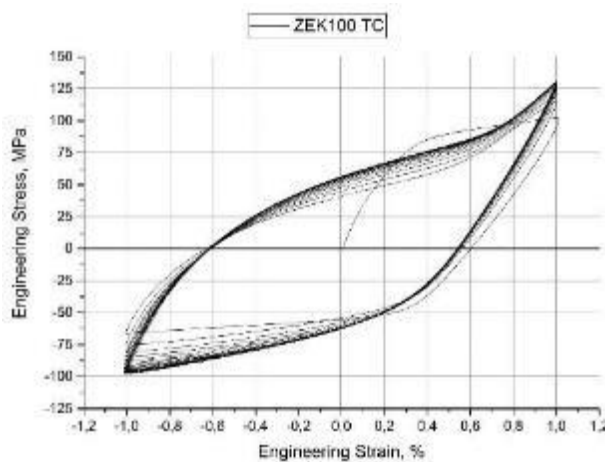
а)



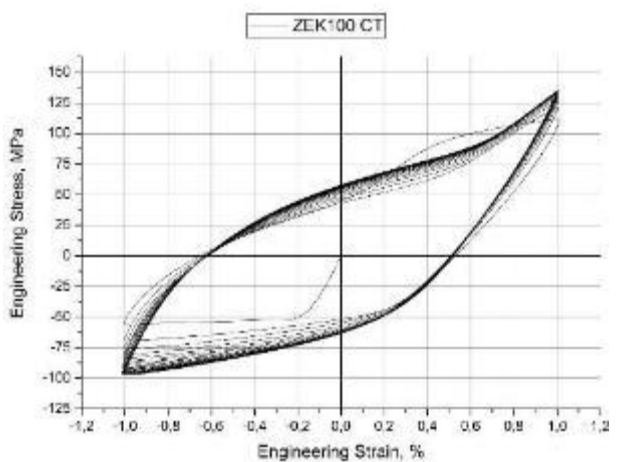
б)

Рисунок 41 – Кривые нагружения при температуре 110°C для сплава ZE10:

а – с начальным циклом растяжения; б – с начальным циклом сжатия



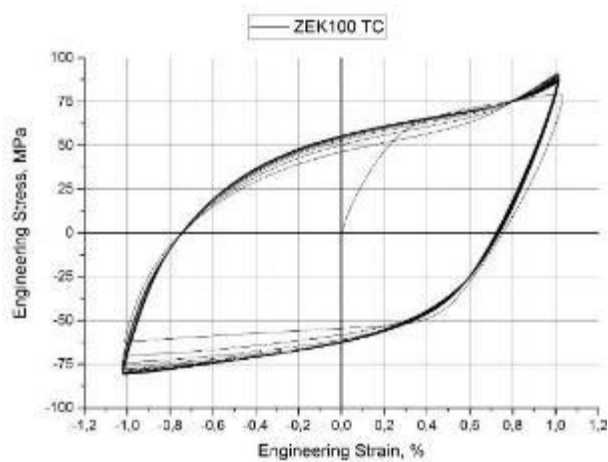
а)



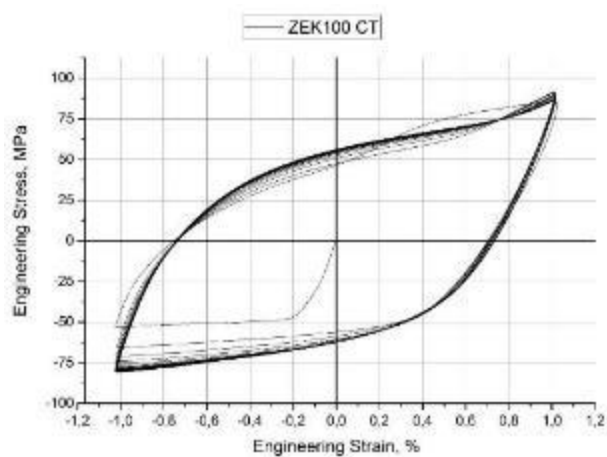
б)

Рисунок 42 – Кривые нагружения при комнатной температуре для сплава ZEK100:

а – с начальным циклом растяжения; б – с начальным циклом сжатия



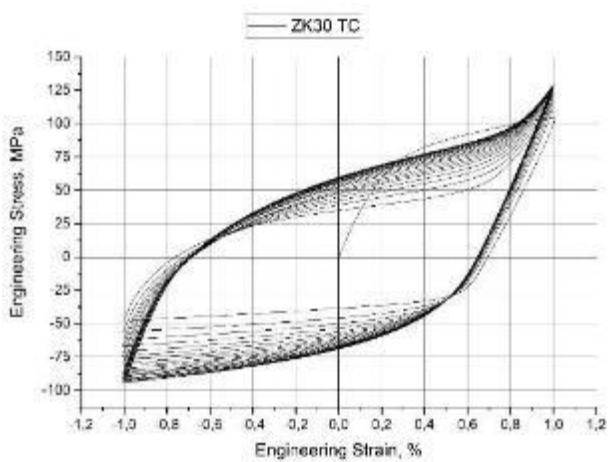
а)



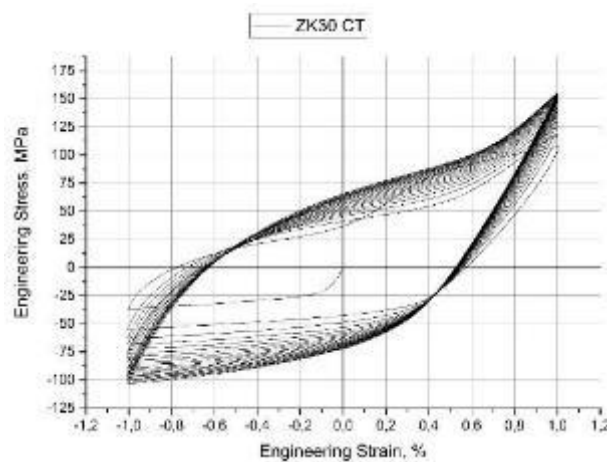
б)

Рисунок 43 – Кривые нагружения при температуре 110°C для сплава ZE100:

а – с начальным циклом растяжения; б – с начальным циклом сжатия



а)



б)

Рисунок 44 – Кривые нагружения при комнатной температуре для сплава ZK30:

а – с начальным циклом растяжения; б – с начальным циклом сжатия

4.3. Анализ кинетики и механизмов деформации сплава ZEK100

Сплав ZEK100, растяжение-сжатие при 25°C.

Ниже представлена петля гистерезиса деформации для сплава ZEK100, растяжение-сжатие при 25°C (Рисунок 45).

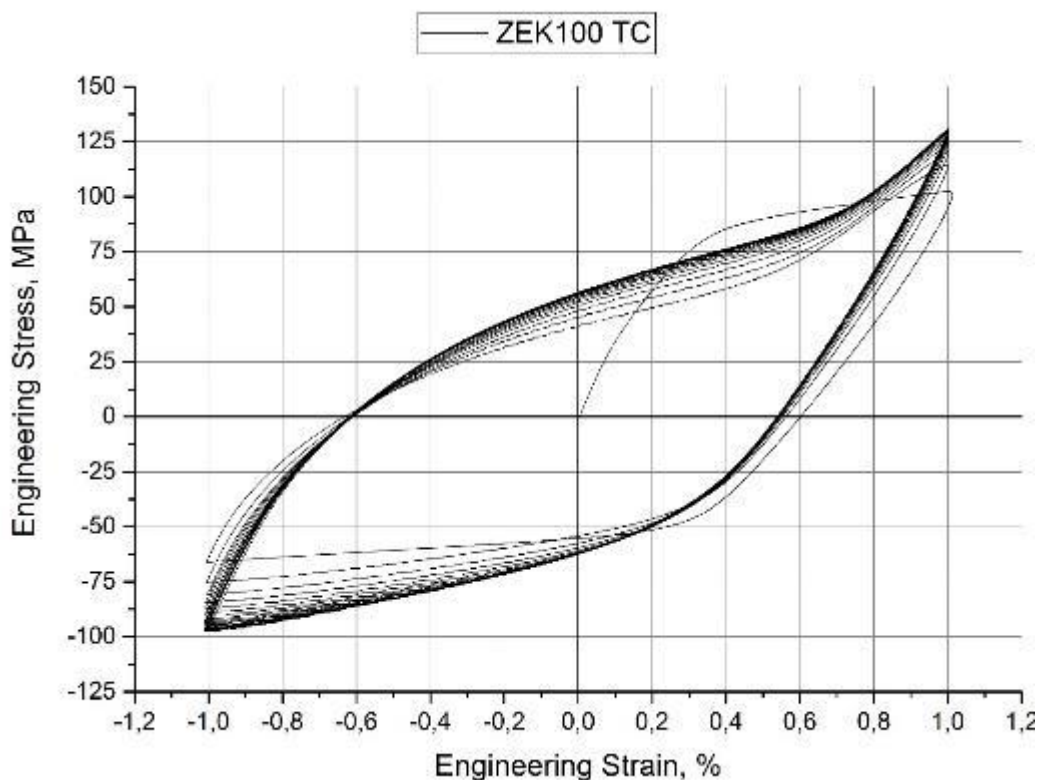
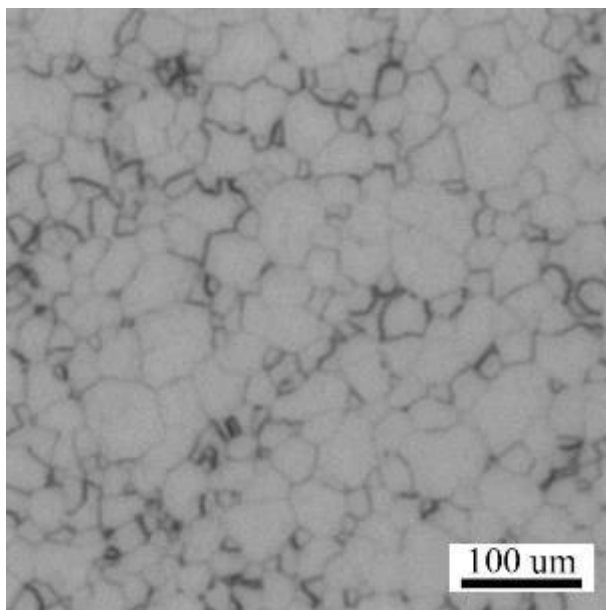


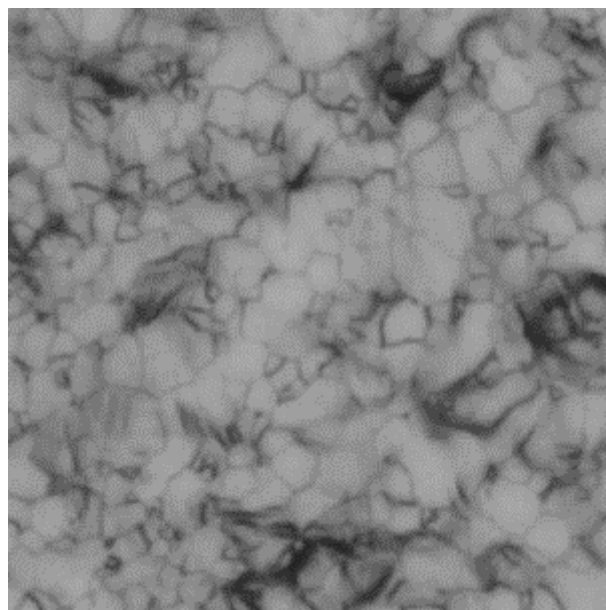
Рисунок 45 – Петля гистерезиса деформации для сплава ZEK100, растяжение-сжатие при 25°C

Далее была проанализирована последовательность изображений в видеоряде при циклической деформации сплава ZEK100 (растяжение-сжатие) с постоянной амплитудой деформации 1%. На первом цикле деформации (Рисунок 46) можно отметить следующее:

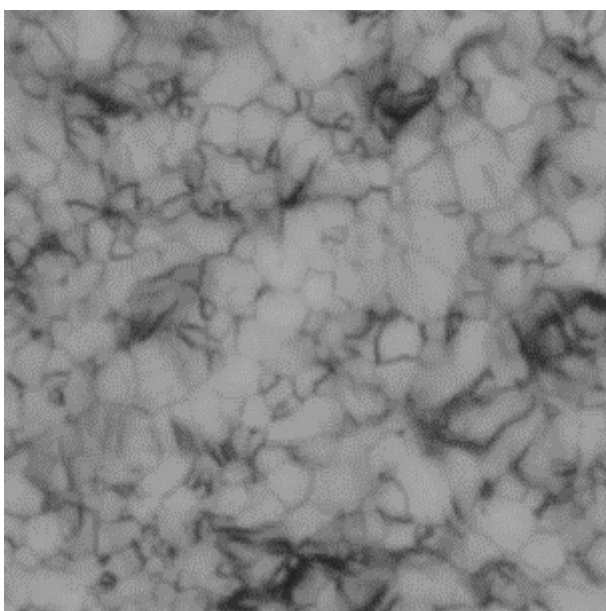
- Как на этапе растяжения, так и на этапе сжатия наблюдается макропластическая деформация (образование деформационного рельефа) и незначительное двойникование.
- При разгрузке до 0 Н после растяжения наблюдается небольшой детвиннинг (уменьшение двойников), в то время как на стадии разгрузки после сжатия видимые изменения отсутствуют.



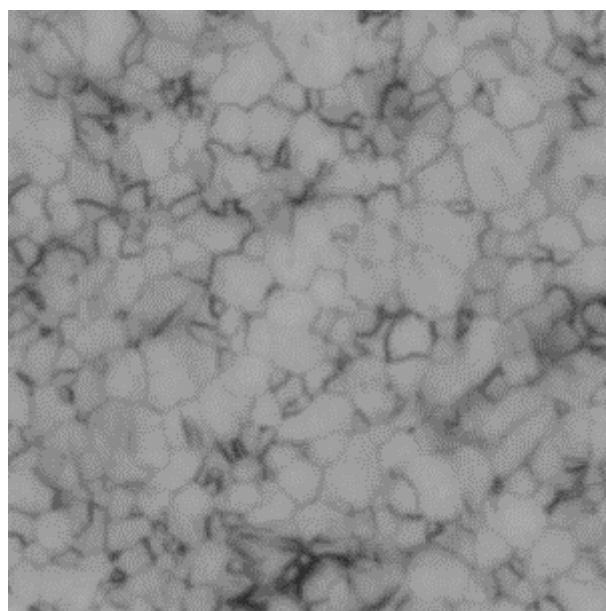
a)



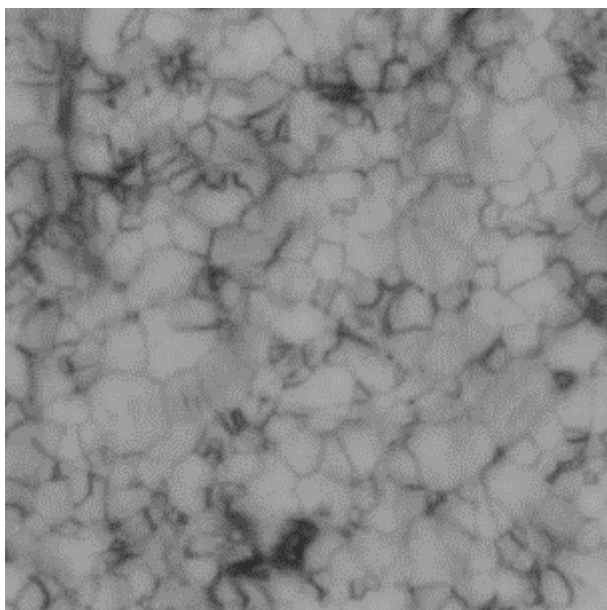
б)



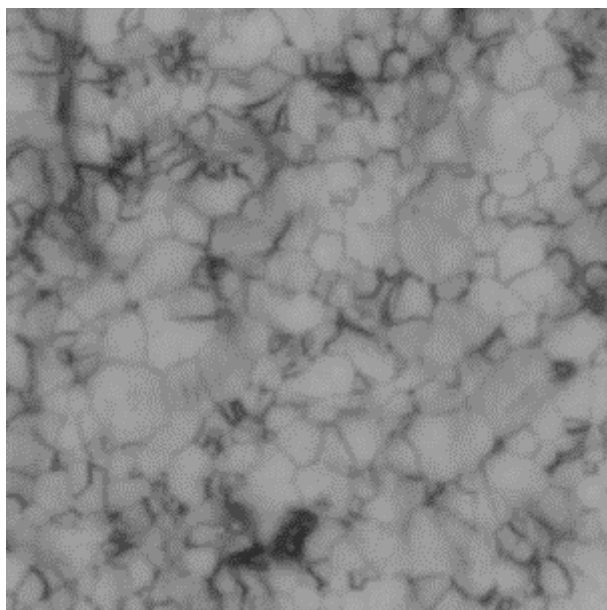
в)



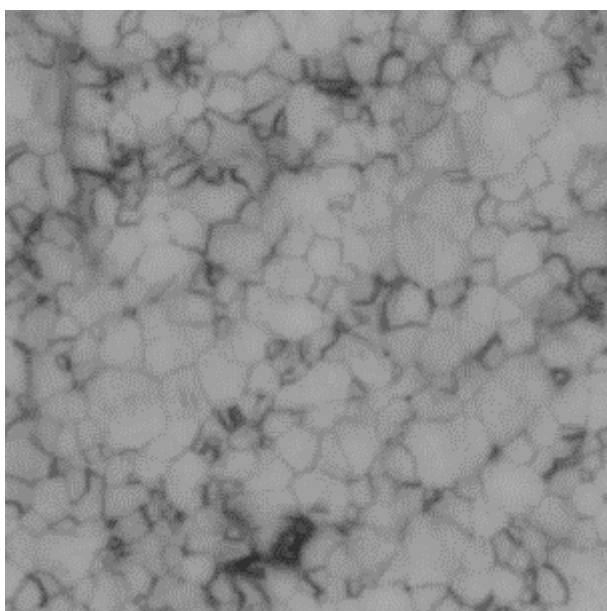
г)



д)



е)



ж)

Рисунок 46 – Кадры видеоряда первого цикла деформации в испытании на растяжение-сжатие сплава ZE100: а - исходное состояние; б – растяжение до $\epsilon=1\%$; в – разгрузка до $\sigma=0$ МПа; г – разгрузка до $\epsilon=0\%$; д – сжатие до $\epsilon=-1\%$; е – разгрузка до $\sigma=0$ МПа; ж – разгрузка до $\epsilon=0\%$

По результатам кластерного анализа сигнала акустической эмиссии (Рисунок 47-Рисунок 49) можно заключить, что кластер 1 соответствует шуму, кластер 2, 4 – дислокационному скольжению, 5 – двойникованию. В деформации доминирует

дислокационное скольжение, что по всей видимости связано с мелкозернистой структурой.

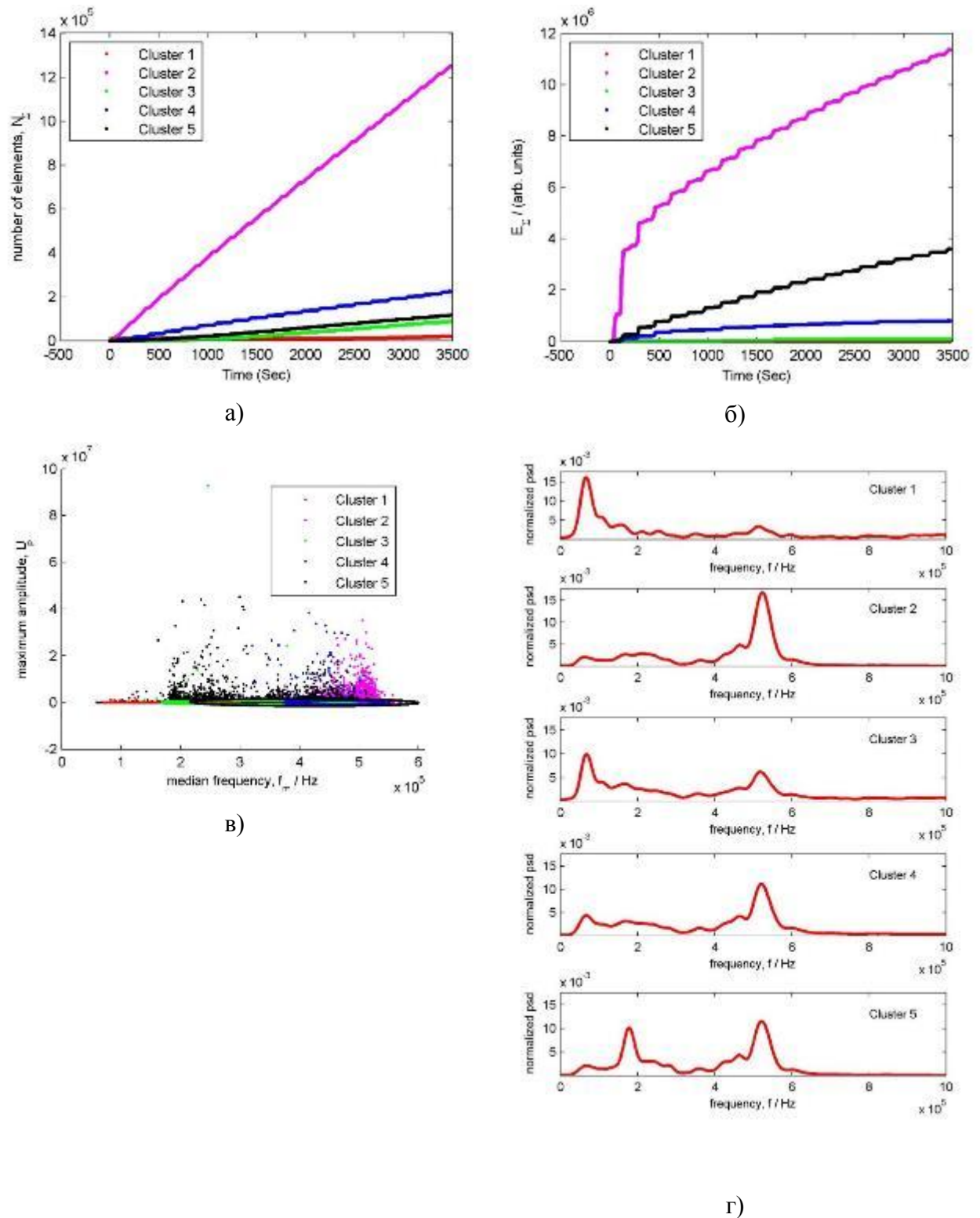


Рисунок 47 – Результаты кластерного анализа сигнала акустической эмиссии: а – Количество элементов в кластерах; б – суммарная энергия кластеров; в – распределение амплитуды по медианной частоте; г – функции спектральной плотности

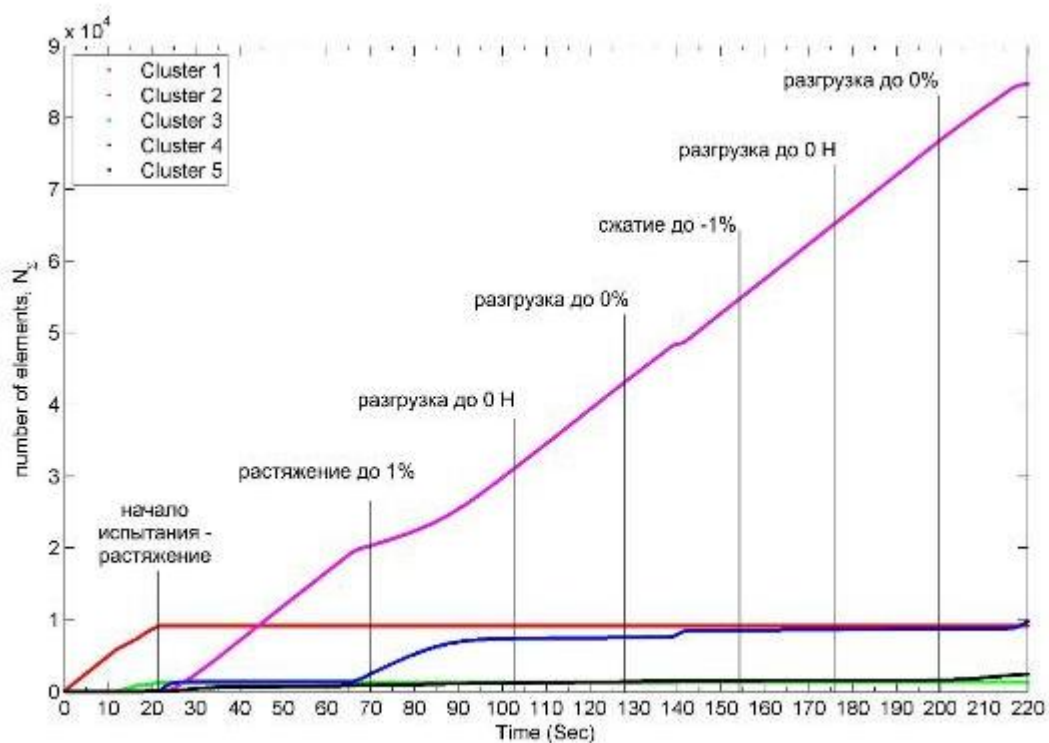


Рисунок 48 – Количество элементов в кластерах (сплав ZEK100 TC 25°C 1 цикл)

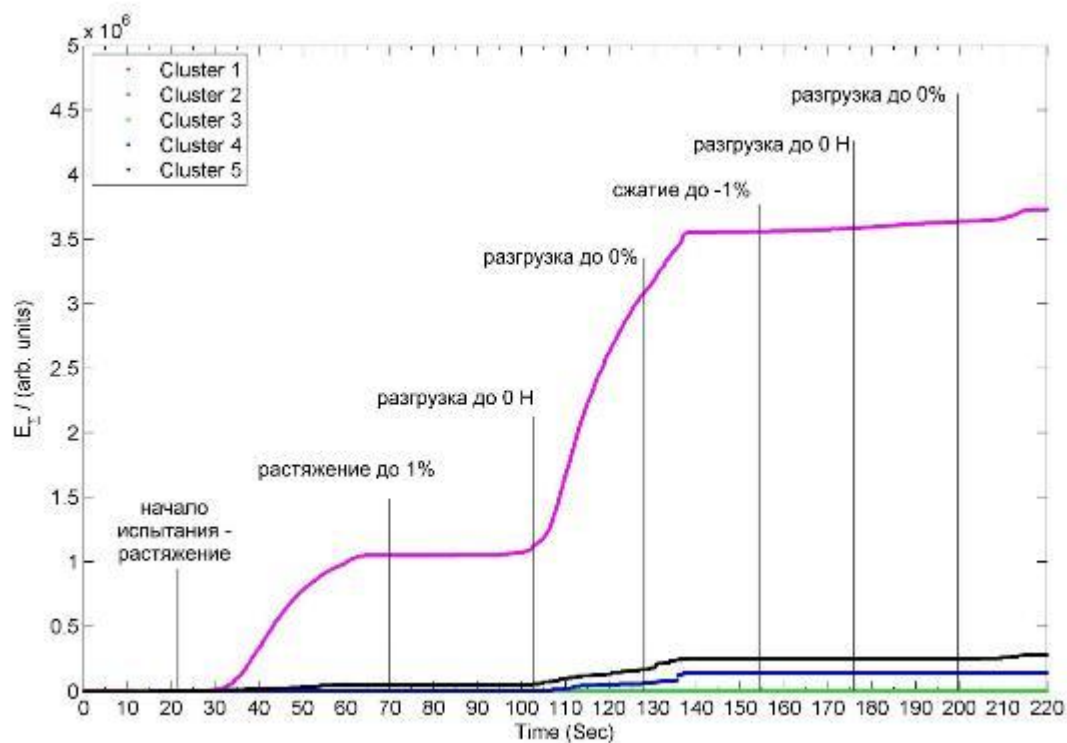


Рисунок 49 – Суммарная энергия кластеров (сплав ZEK100 TC 25°C 1 цикл)

Сплав ZEK100, сжатие-растяжение при 25°C.

Ниже представлена петля гистерезиса деформации для сплава ZEK100, сжатие-растяжение при 25°C (Рисунок 50).

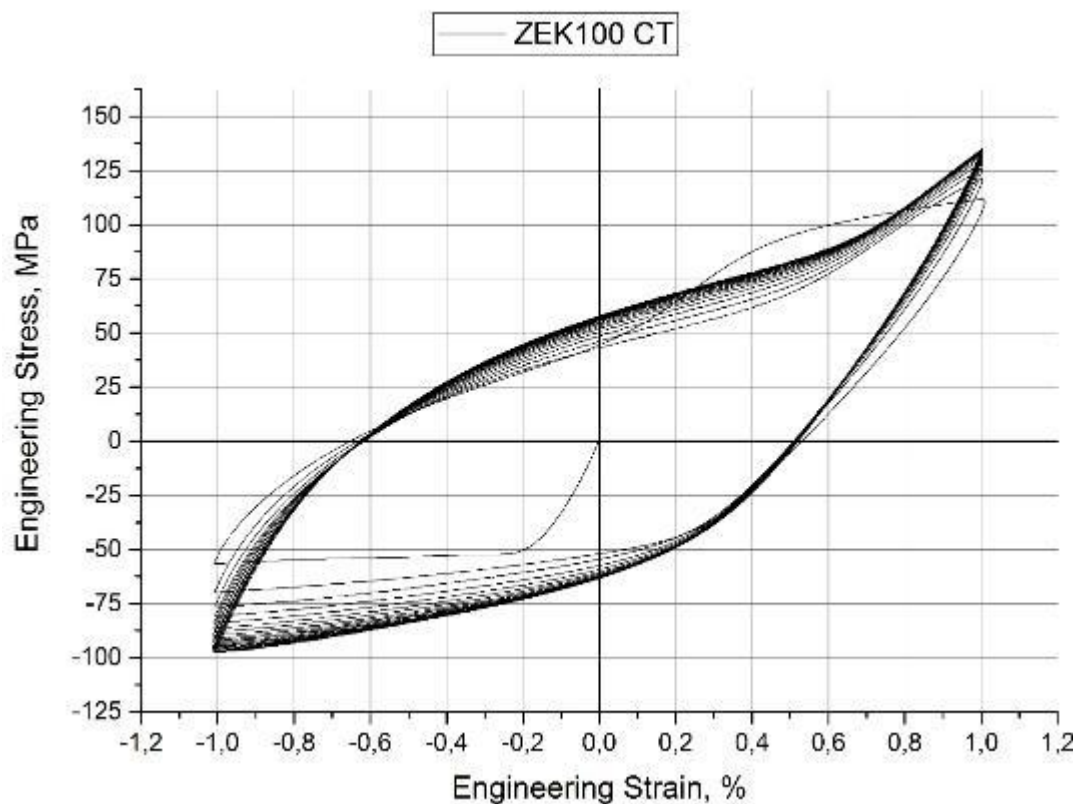
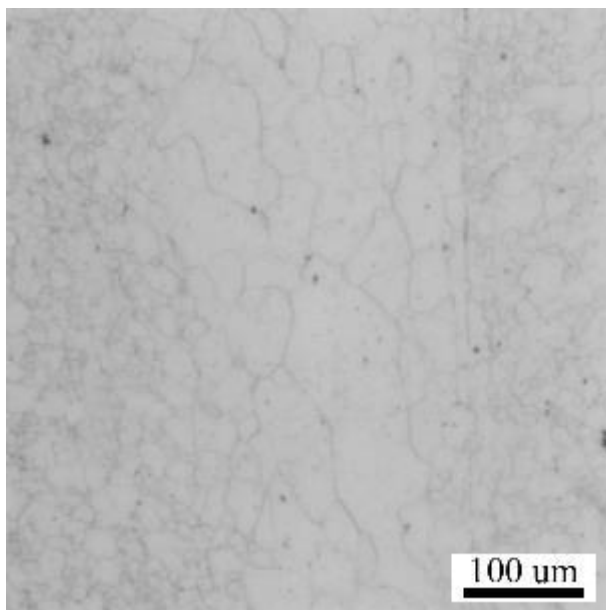


Рисунок 50 – Петля гистерезиса деформации для сплава ZEK100, сжатие-растяжение при 25°C

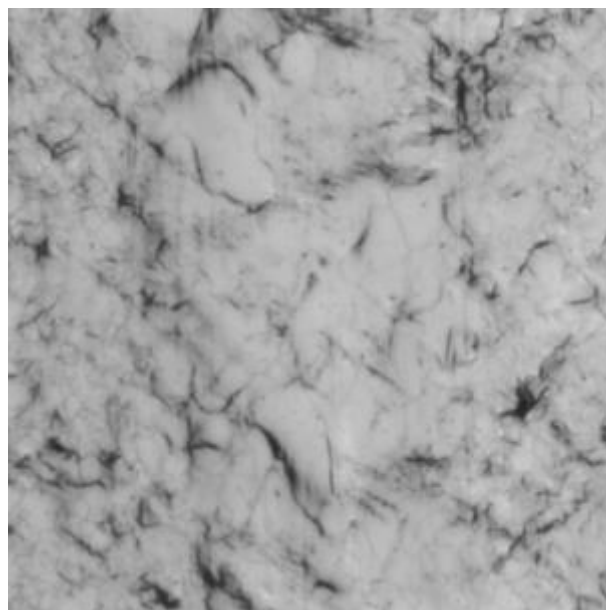
По результатам анализа видеоряда (Рисунок 51) первого цикла деформации можно заключить, что:

Как на этапе сжатия, так и на этапе растяжения наблюдается макропластическая деформация (образование деформационного рельефа) и незначительное двойникование.

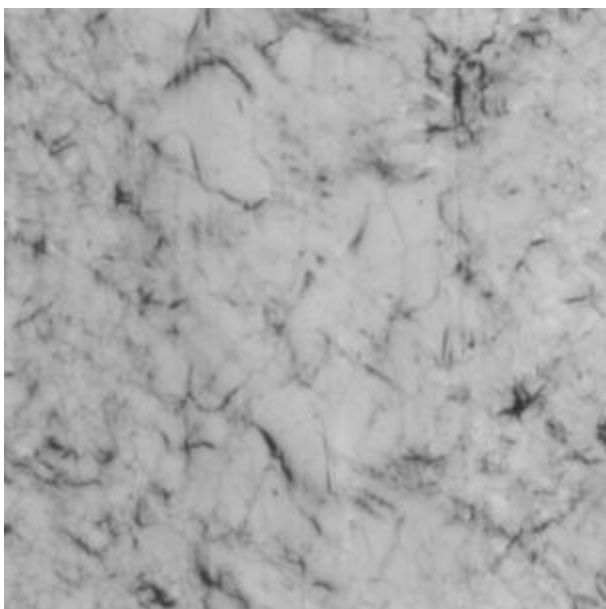
При разгрузке до 0 Н после сжатия наблюдается детвиннинг (уменьшение двойников) и уменьшение рельефа, в то время как на стадии разгрузки после растяжения отмечено только уменьшение деформационного рельефа.



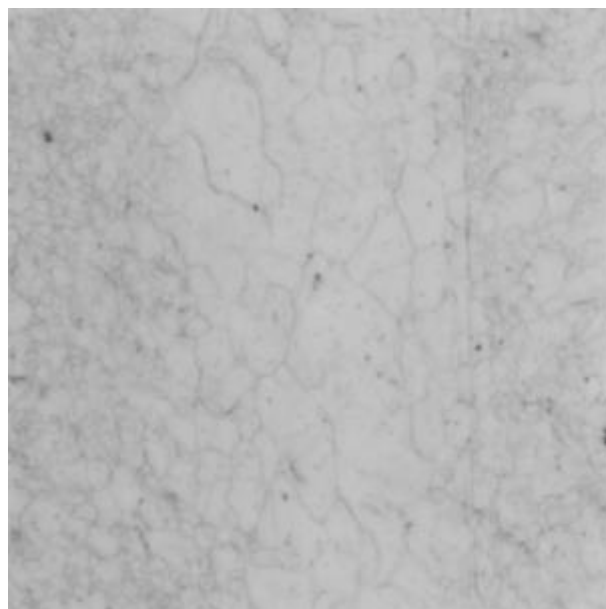
a)



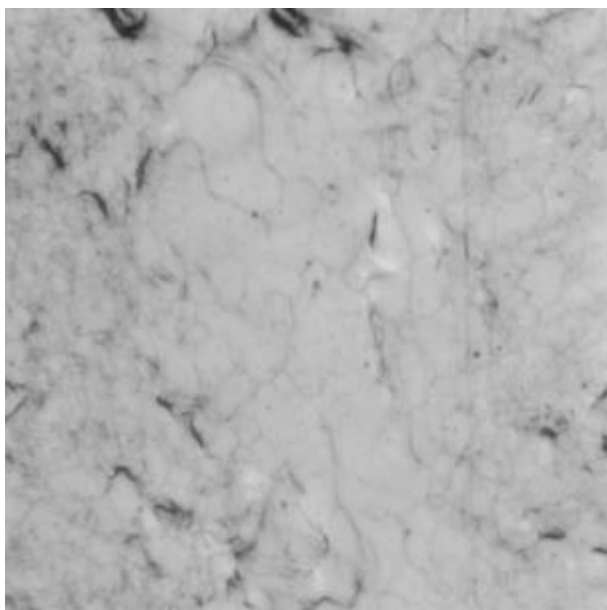
б)



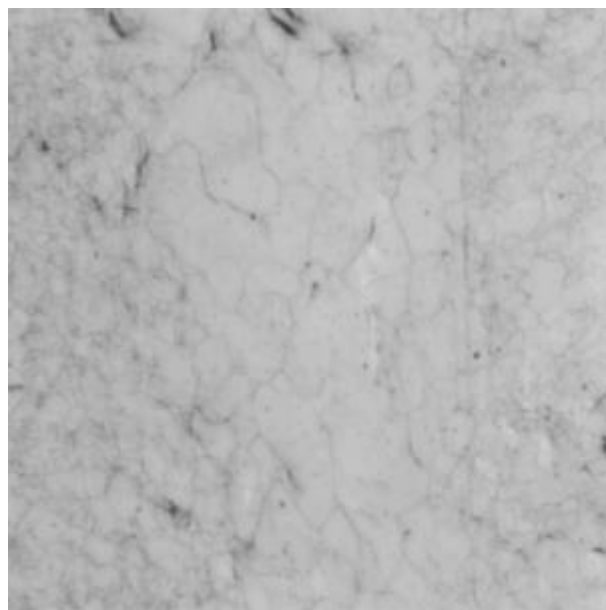
в)



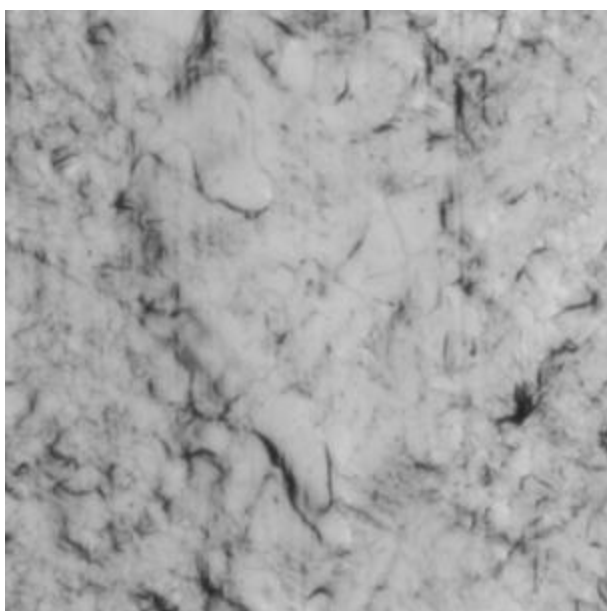
г)



д)



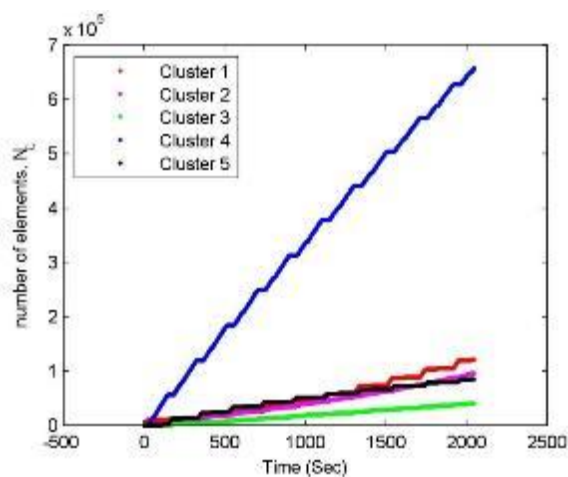
е)



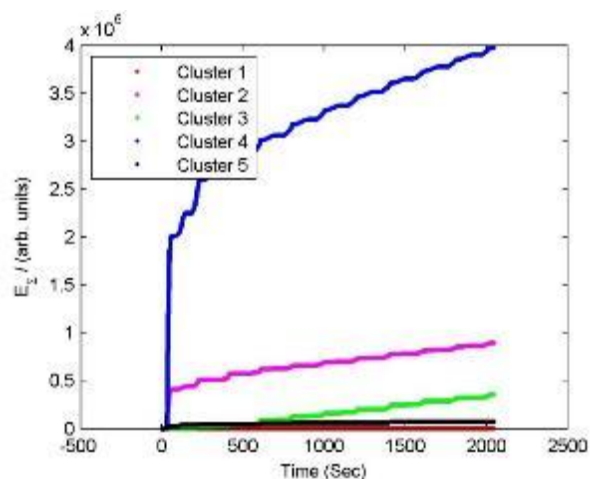
ж)

Рисунок 51 – Кадры видеоряда первого цикла деформации в испытании на сжатие-растяжение сплава ZEK100: а - исходное состояние; б – сжатие до $\varepsilon = -1\%$; в – разгрузка до $\sigma = 0$ МПа; г – разгрузка до $\varepsilon = 0\%$; д – растяжение до $\varepsilon = -1\%$; е – разгрузка до $\sigma = 0$; ж – разгрузка до $\varepsilon = 0\%$

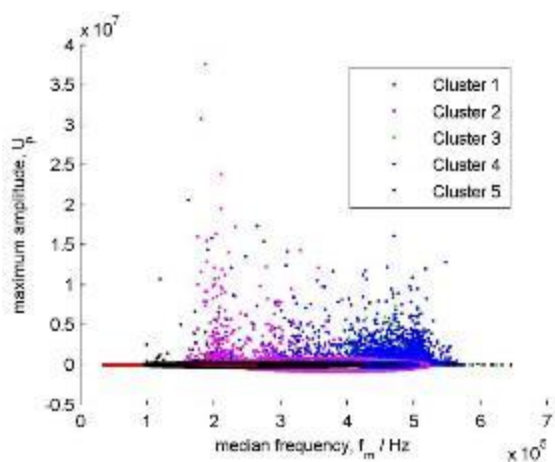
По результатам кластерного анализа сигнала акустической эмиссии (Рисунок 52-Рисунок 54) можно заключить, что кластер 1 соответствует шуму; кластеры 3, 4 – дислокационному скольжению; 2, 5 – двойникованию. Как и в испытаниях на растяжение-сжатие, в деформации доминирует дислокационное скольжение, однако двойникование более заметно на этапе сжатия.



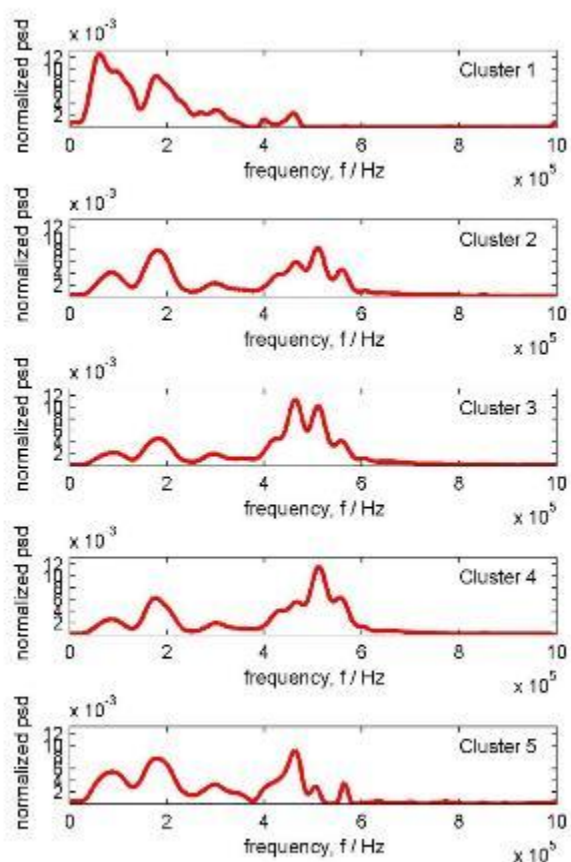
а)



б)



в)



г)

Рисунок 52 – Результаты кластерного анализа сигнала акустической эмиссии: а – Количество элементов в кластерах; б – суммарная энергия кластеров; в – распределение амплитуды по медианной частоте; г – функции спектральной плотности

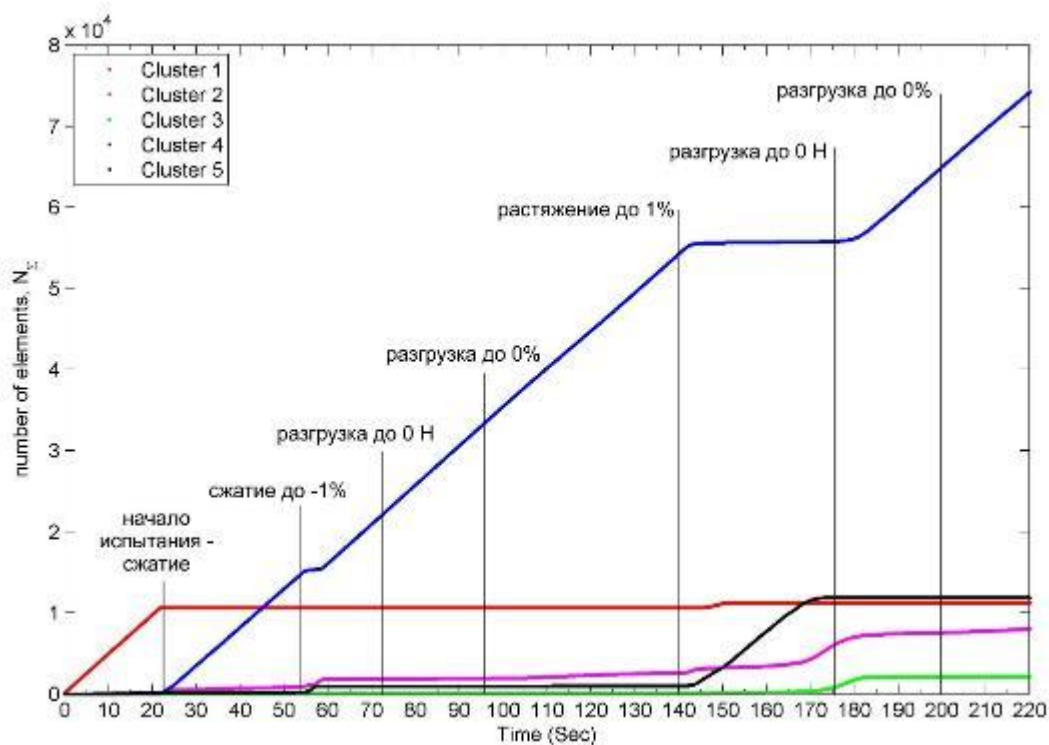


Рисунок 53 – Количество элементов в кластерах (сплав ZEK100 СТ 25°C 1 цикл)

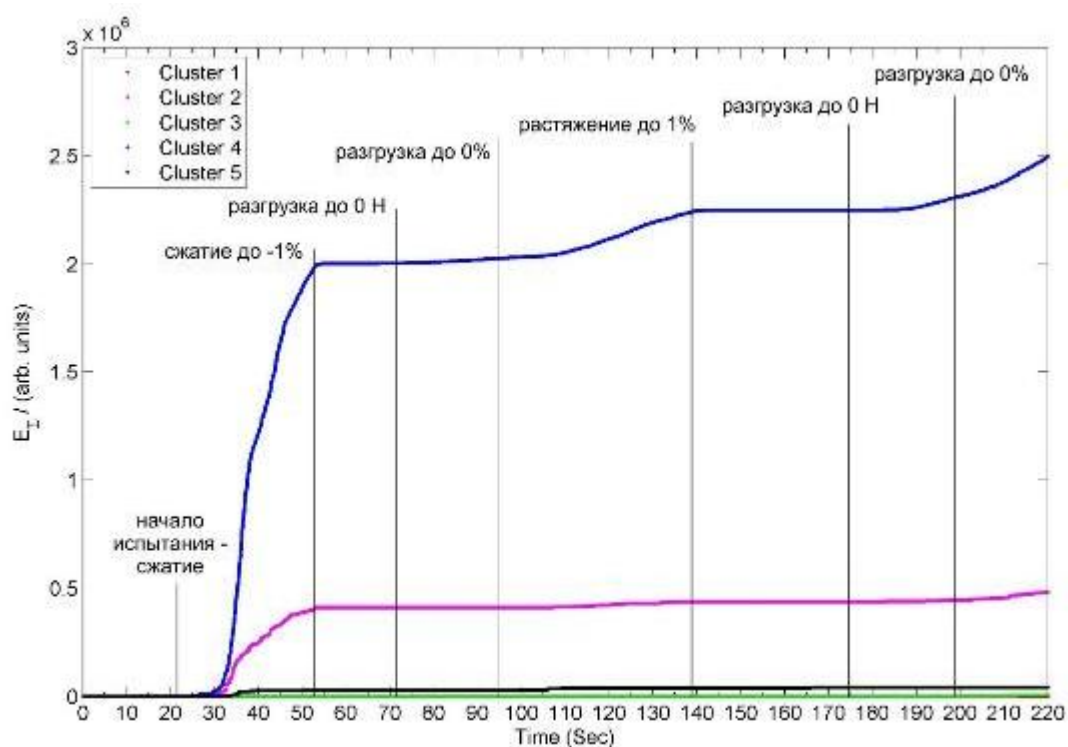


Рисунок 54 – Суммарная энергия кластеров (сплав ZEK100 СТ 25°C 1 цикл)

Сопоставление визуальных наблюдений и результатов кластерного анализа АЭ представлено ниже (Таблица 4).

Таблица 3 – Активность различных механизмов на первом цикле деформации сплава ZEK100 при комнатной температуре (0 – активность отсутствует, + - небольшая активность; ++ - средняя активность; +++ - высокая активность, N – количество элементов, E – энергия кластера)

Цикл	Механизм деформации (по данным АЭ)		Визуальные изменения
	Двойникование	Дислокационное скольжение	
Сжатие 1	++	+++	незначительное двойникование, макропластическая деформация
Растяжение 1	+	++	незначительное двойникование, макропластическая деформация
Сжатие 2 (после предварительного растяжения)	0	+++	незначительное двойникование, макропластическая деформация
Растяжение 2 (после предварительного сжатия)	0	+	небольшое двойникование, небольшая макропластическая деформация
Разгрузка до 0 Н после сжатия 1	0	0	детвиннинг, уменьшение рельефа
Разгрузка до 0 Н после растяжения 1	0	0	уменьшение рельефа
Разгрузка до 0 Н после сжатия 2	0	0	отсутствуют
Разгрузка до 0 Н после растяжения 2	0	0	детвиннинг

Сплав ZEK100, растяжение-сжатие при 110°C.

Ниже представлена петля гистерезиса деформации для сплава ZEK100, растяжение-сжатие при 110°C (Рисунок 55).

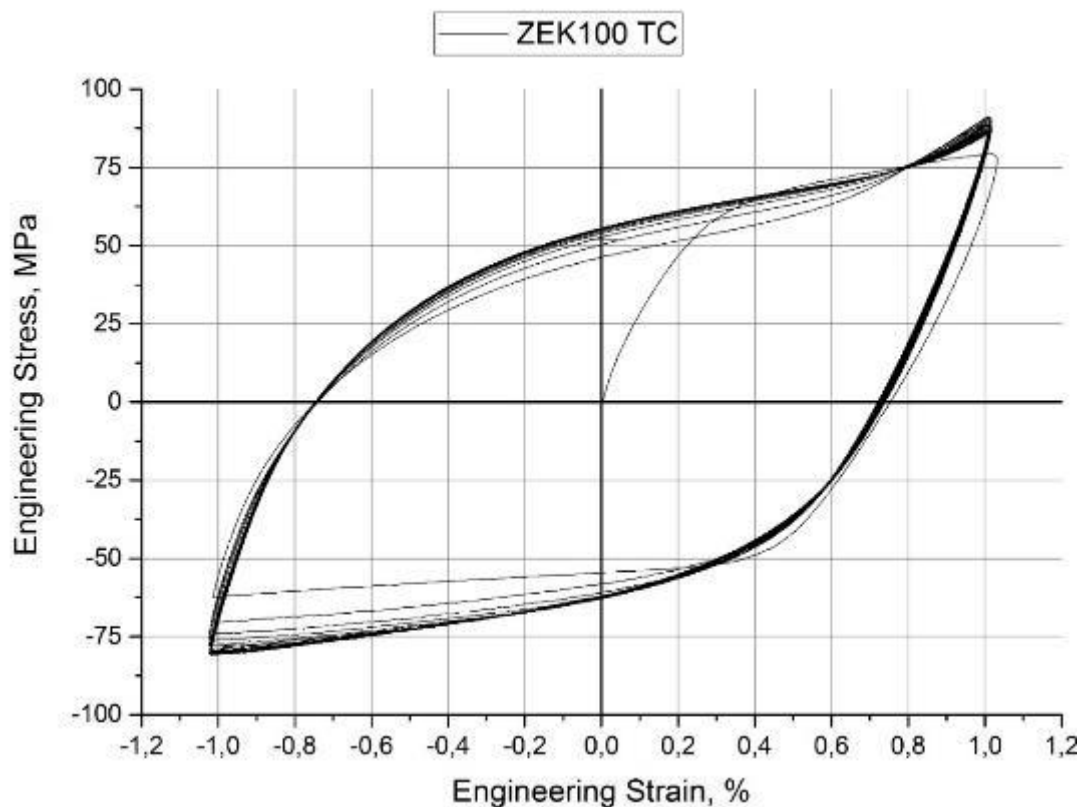
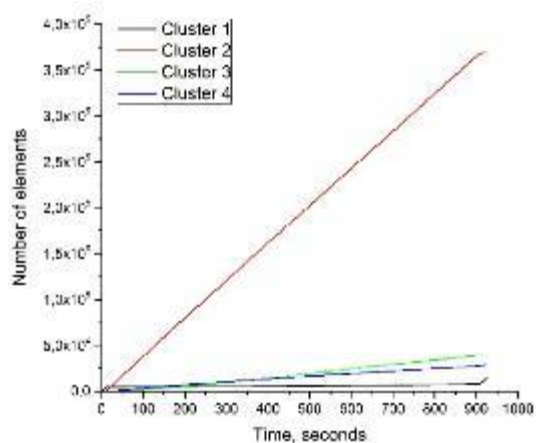
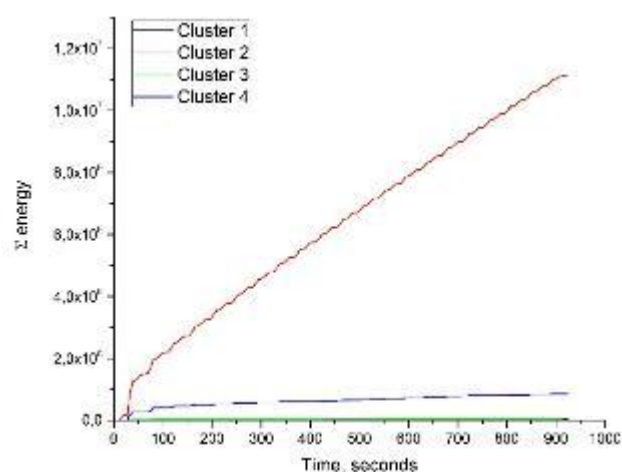


Рисунок 55 – Петля гистерезиса деформации для сплава ZEK100, растяжение-сжатие при 110°C

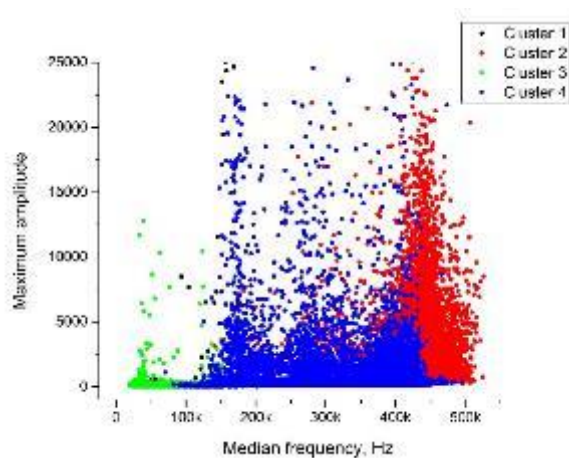
По результатам кластерного анализа сигнала акустической эмиссии (Рисунок 56-Рисунок 60) можно заключить, что кластеры 1, 3 соответствует шуму; кластеры 2, 4 – дислокационному скольжению; кластер двойникования отсутствует, что свидетельствует о доминировании дислокационного скольжения в процессе деформации.



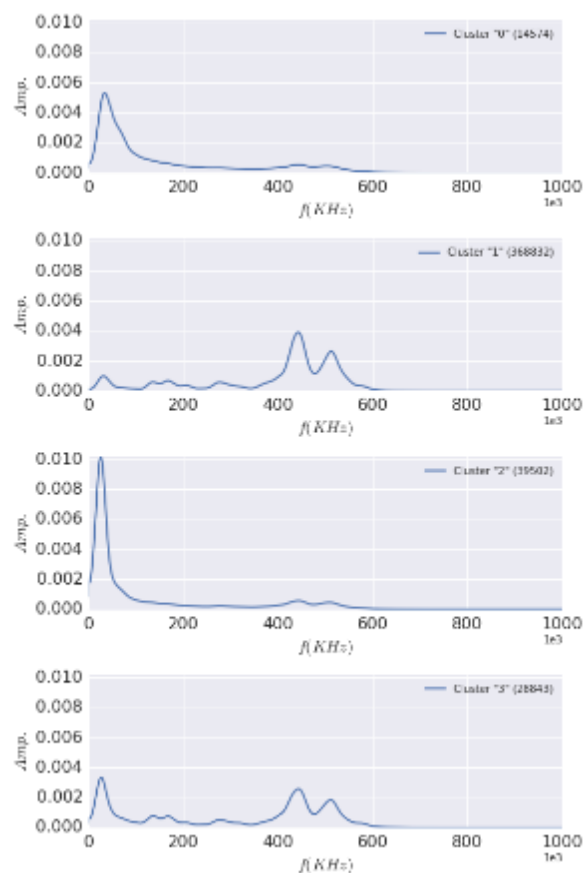
а)



б)



в)



г)

Рисунок 56 – Результаты кластерного анализа сигнала акустической эмиссии: а – Количество элементов в кластерах; б – суммарная энергия кластеров; в – распределение амплитуды по медианной частоте; г – функции спектральной плотности

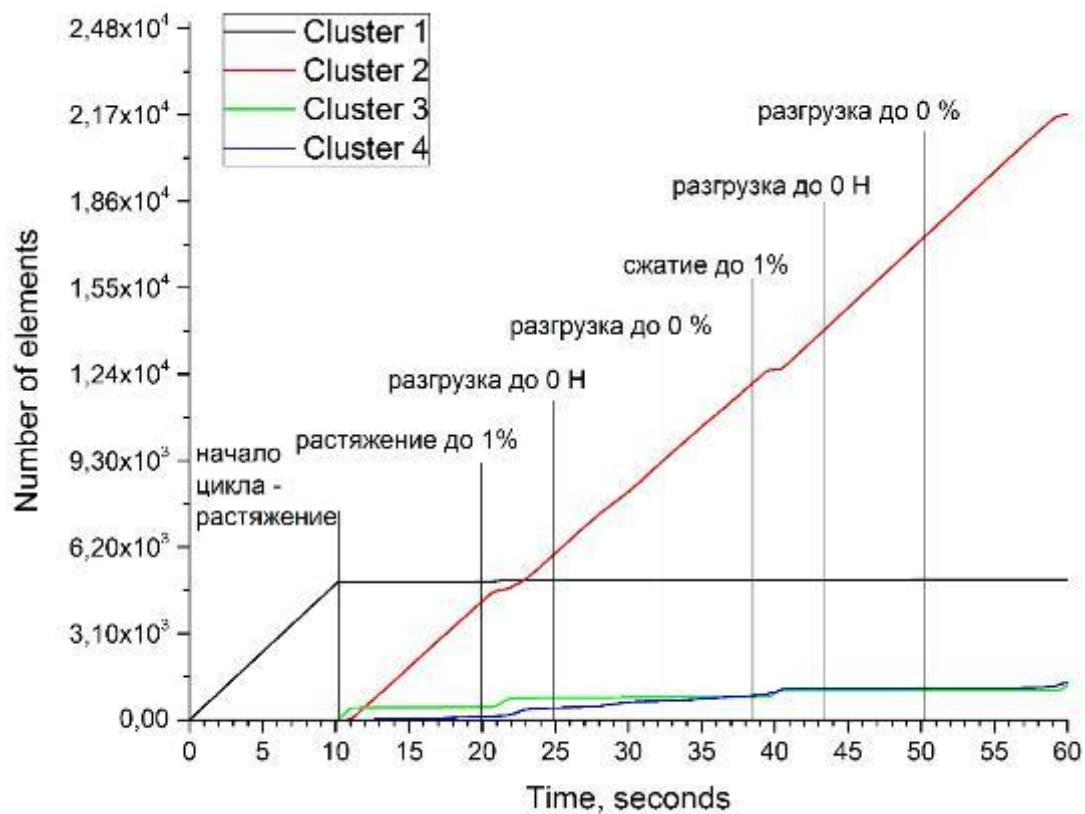


Рисунок 57 – Количество элементов в кластерах (сплав ZEK100 TC 110°C 1 цикл)

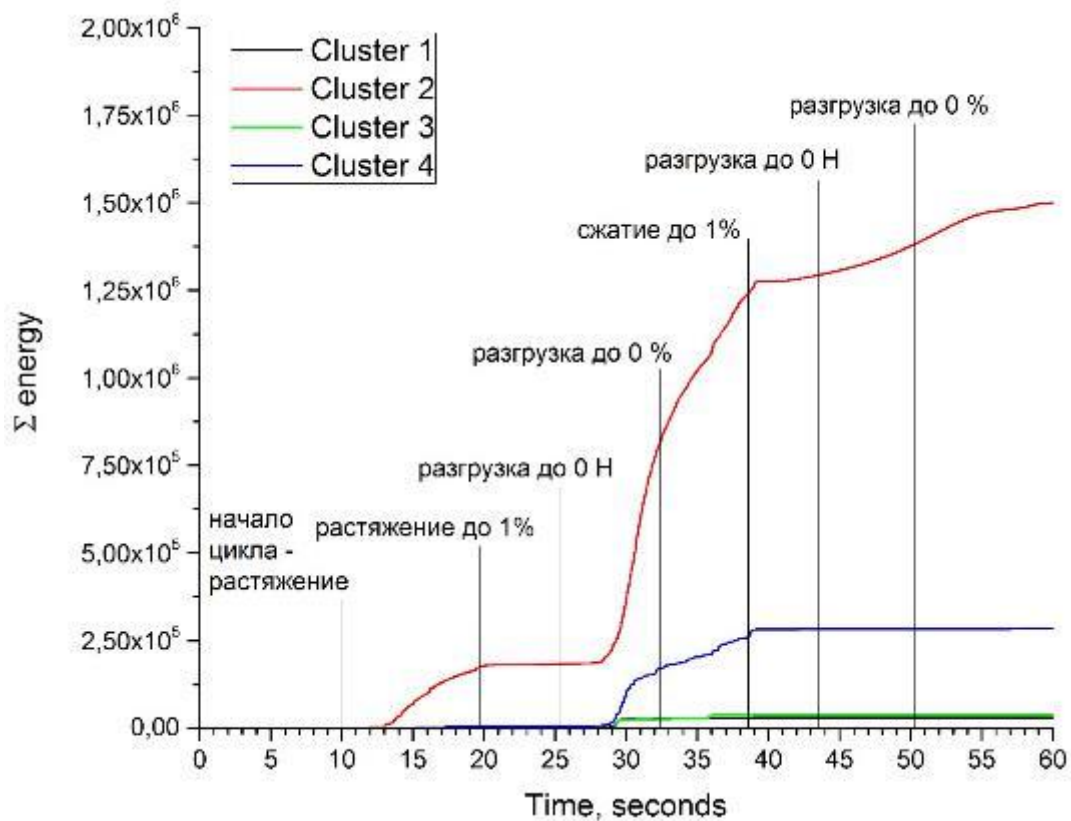


Рисунок 58 – Суммарная энергия кластеров (сплав ZEK100 TC 110°C 1 цикл)

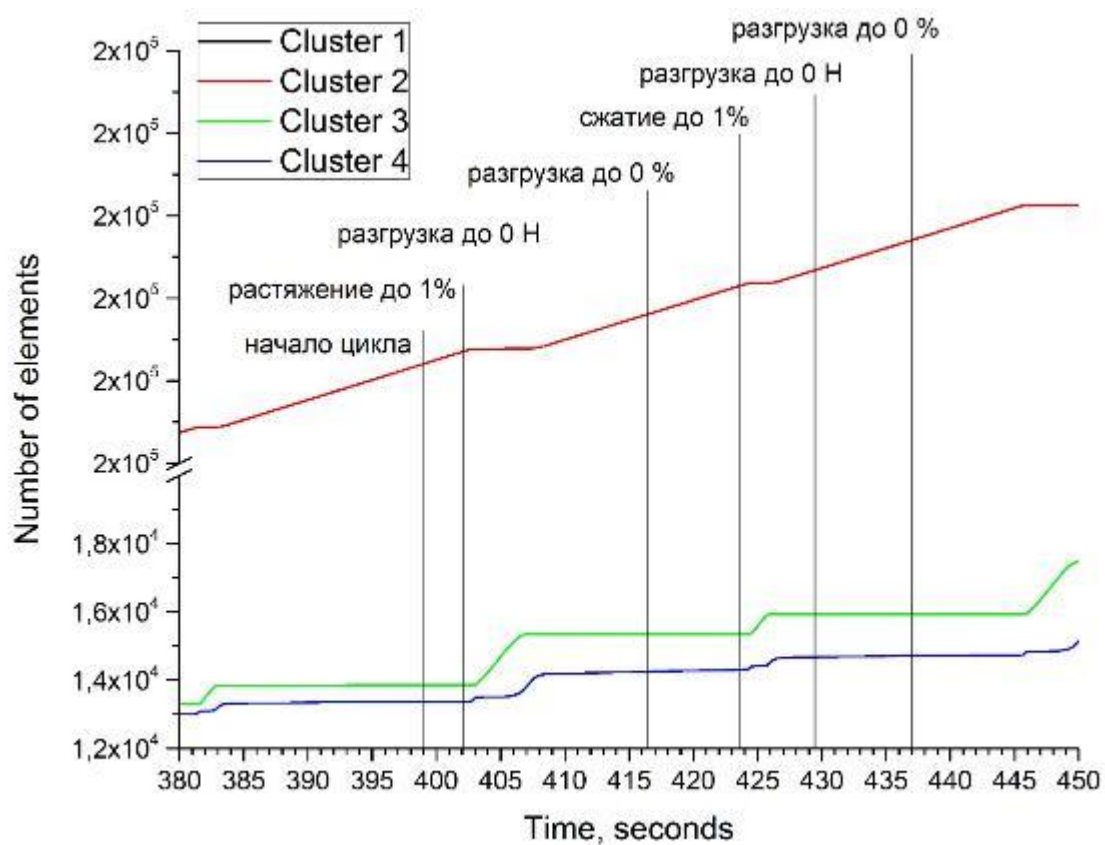


Рисунок 59 – Количество элементов в кластерах (сплав ZE100 TC 110°C 10 цикл)

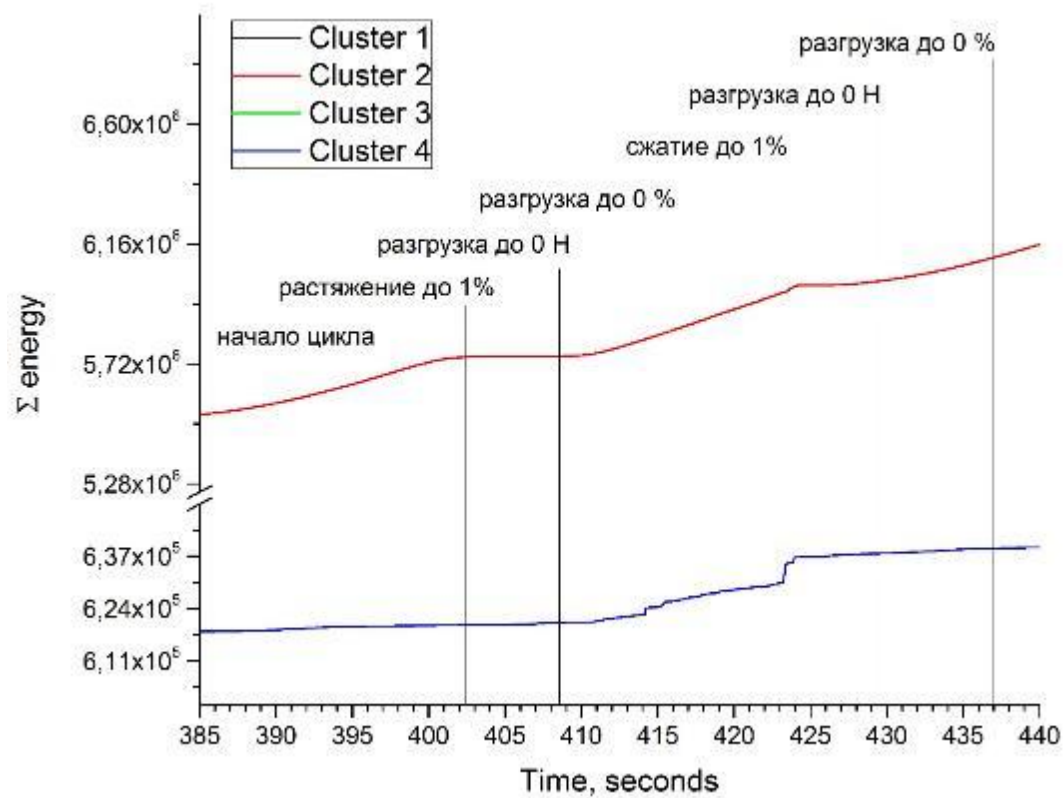


Рисунок 60 – Суммарная энергия кластеров (сплав ZE100 TC 110°C 10 цикл)

Сплав ZEK100, сжатие-растяжение при 110°C.

Ниже представлена петля гистерезиса деформации для сплава ZEK100, сжатие-растяжение при 110°C (Рисунок 61).

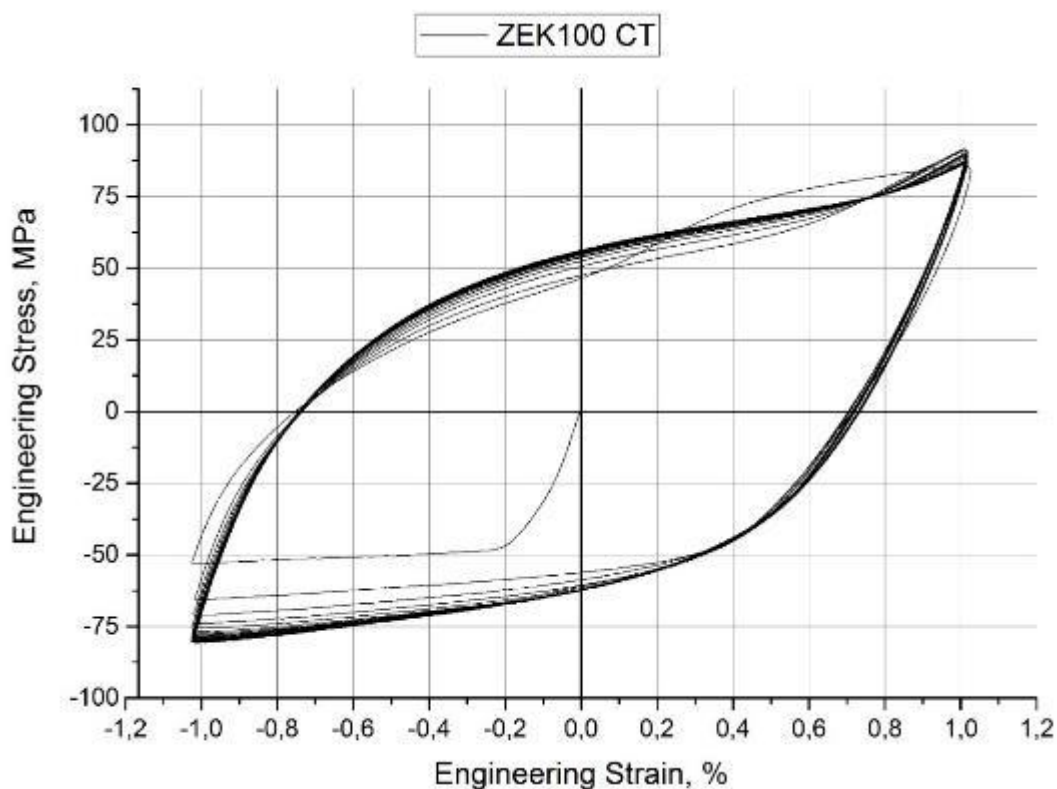
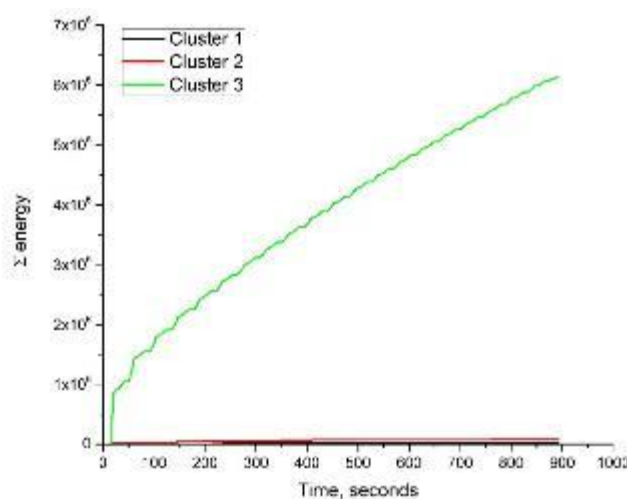
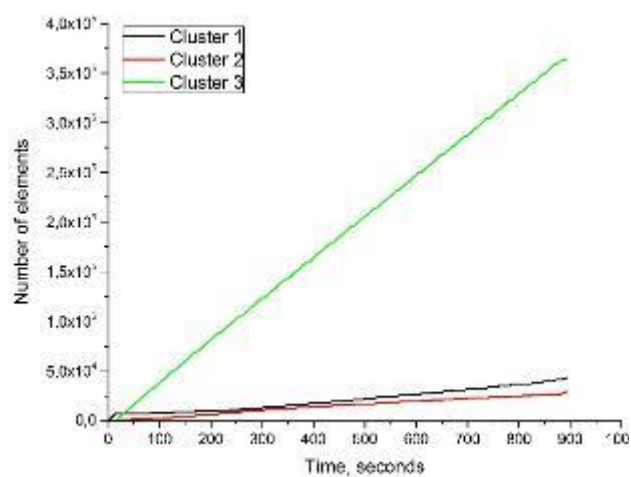


Рисунок 61 – Петля гистерезиса деформации для сплава ZEK100, сжатие-растяжение при 110°C

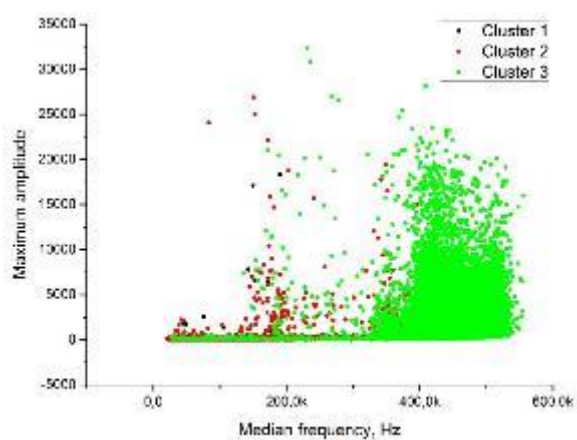
По результатам кластерного анализа сигнала акустической эмиссии (Рисунок 62-Рисунок 64) можно заключить, что кластеры 1, 2 соответствует шуму; кластер 3 – дислокационному скольжению; кластер двойникования отсутствует, что свидетельствует о доминировании дислокационного скольжения в процессе деформации.



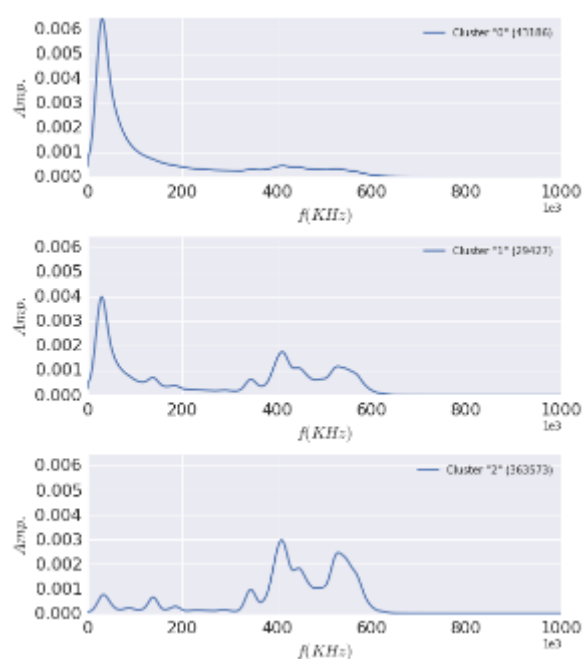
а)



б)



в)



г)

Рисунок 62 – Результаты кластерного анализа сигнала акустической эмиссии: а – Количество элементов в кластерах; б – суммарная энергия кластеров; в – распределение амплитуды по медианной частоте; г – функции спектральной плотности

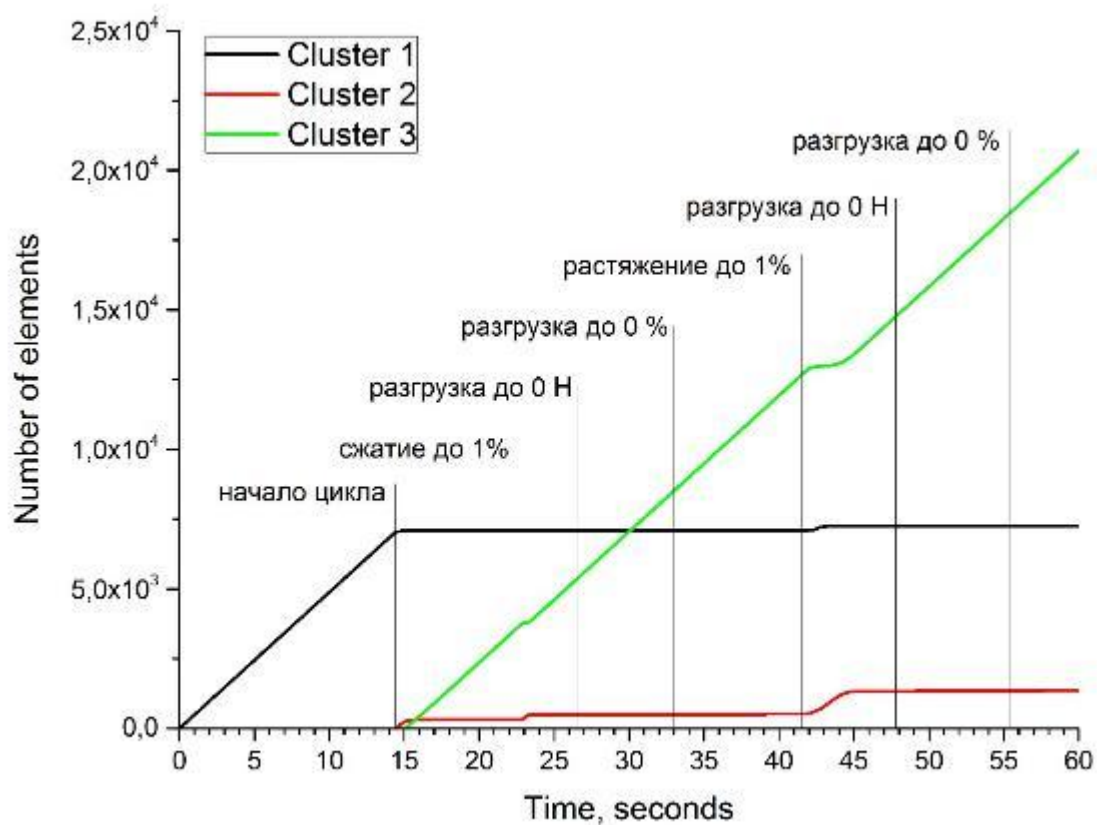


Рисунок 63 – Число элементов в кластерах (сплав ZEK100 СТ 110°C 1 цикл)

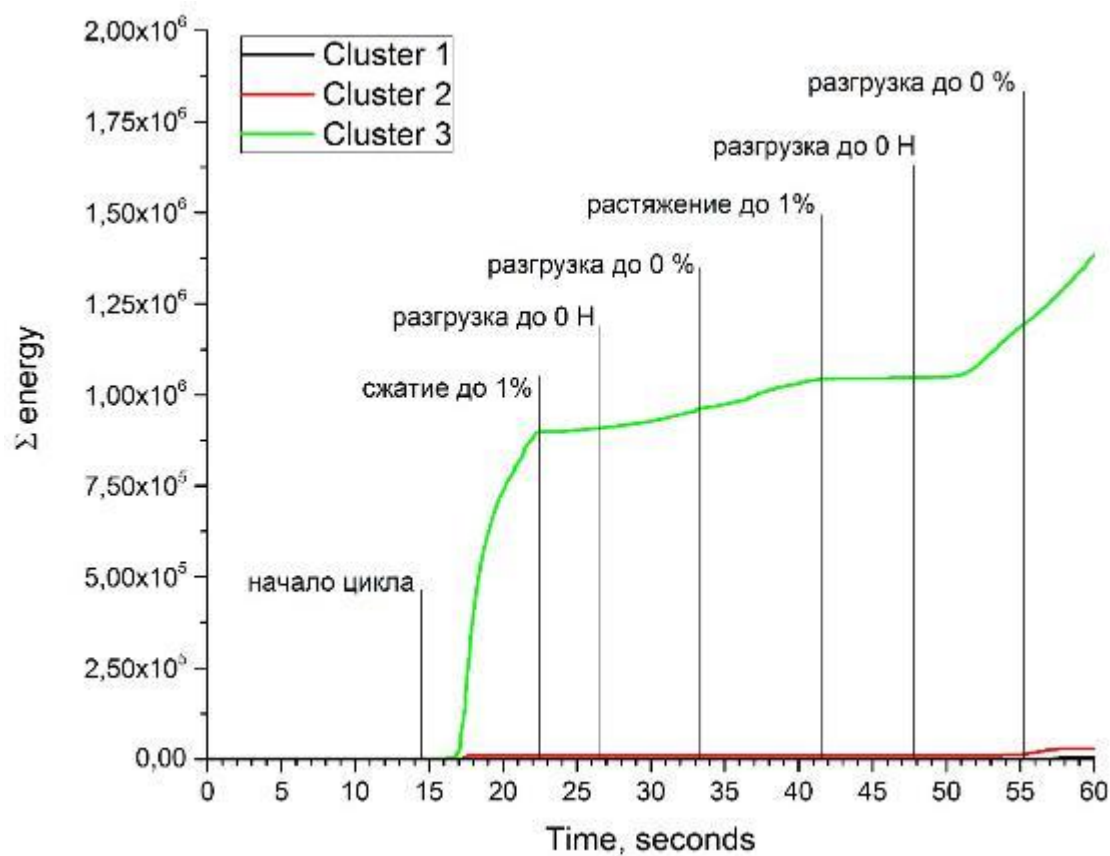


Рисунок 64 – Суммарная энергия кластеров (сплав ZEK100 СТ 110°C 1 цикл)

Сопоставление результатов кластерного анализа АЭ представлено ниже (Таблица 4).

Таблица 4 – Активность различных механизмов на первом цикле деформации сплава ZEK100 при температуре 110°C (0 – активность отсутствует, + - небольшая активность; ++ - средняя активность; +++ - высокая активность, N – количество элементов, E – энергия кластера)

Цикл	Механизм деформации (по данным АЭ)	
	Двойникование	Дислокационное скольжение
Сжатие 1	0	+++
Растяжение 1	0	+
Сжатие 2 (после предварительного растяжения)	0	+++
Растяжение 2 (после предварительного сжатия)	0	+
Разгрузка до 0 Н после сжатия 1	N: 0 E: 0	N: ++ E: 0
Разгрузка до 0 Н после растяжения 1	N: 0 E: 0	N: ++ E: 0
Разгрузка до 0 Н после сжатия 2	N: 0 E: 0	N: ++ E: +
Разгрузка до 0 Н после растяжения 2	N: 0 E: 0	N: ++ E: 0

4.4. Анализ кинетики и механизмов деформации сплава ZE10

Сплав ZE10, растяжение-сжатие при 25°C.

Ниже представлена петля гистерезиса деформации для сплава ZE10, растяжение-сжатие при 25°C (Рисунок 65).

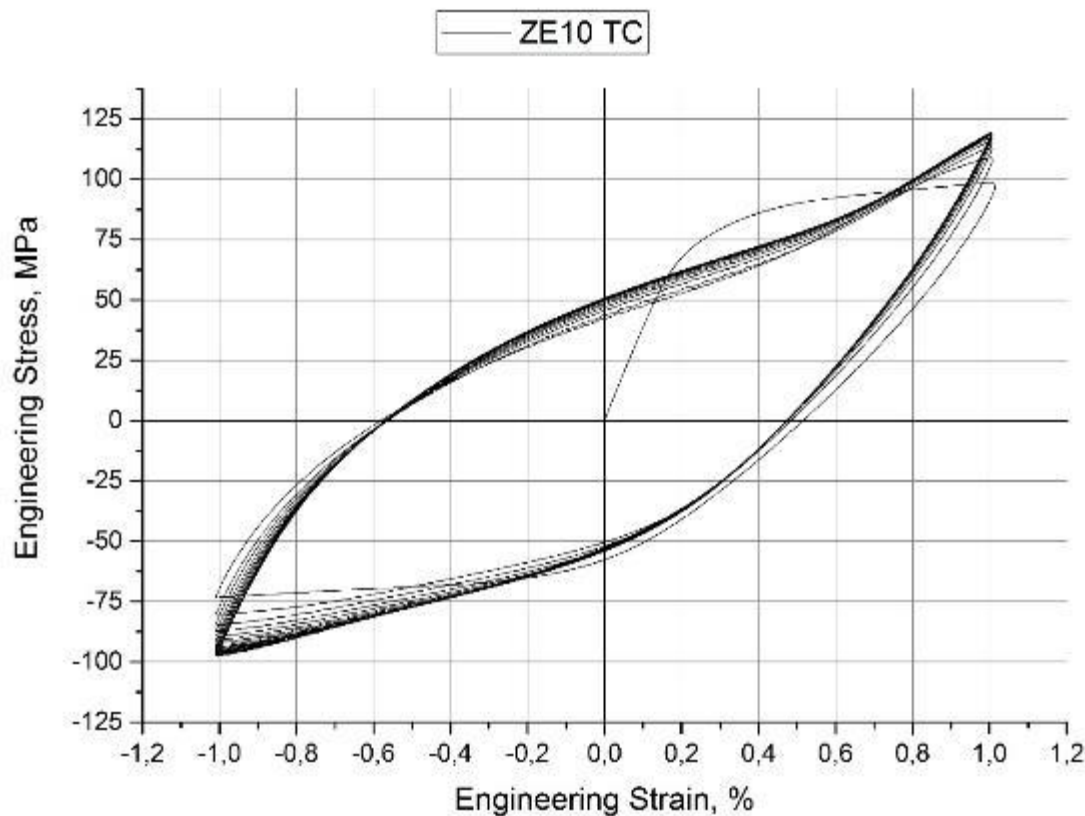
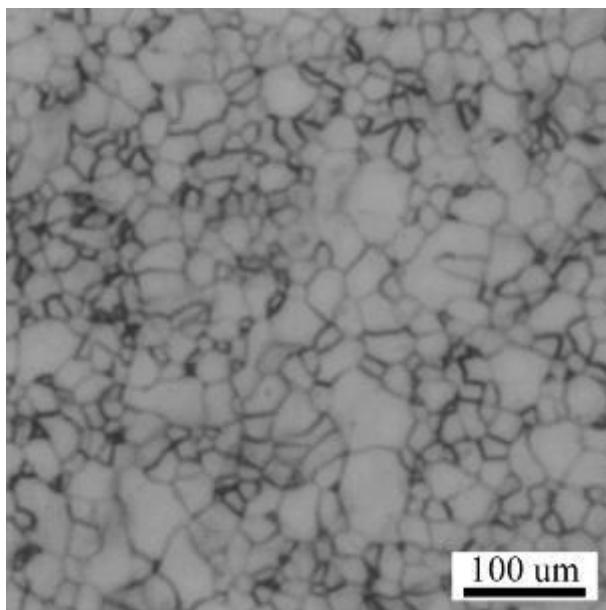


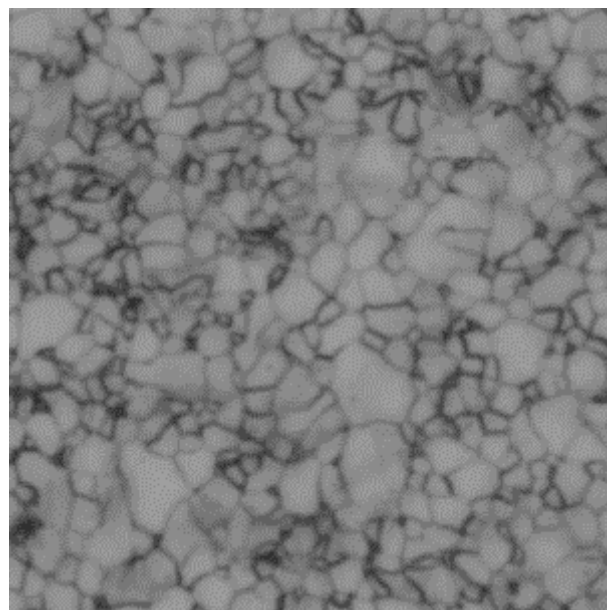
Рисунок 65 – Петля гистерезиса деформации для сплава ZE10, растяжение-сжатие при 25°C

Далее была проанализирована последовательность изображений в видеоряде при циклической деформации сплава ZE10 (растяжение-сжатие) с постоянной амплитудой деформации 1%. На первом цикле деформации (Рисунок 67) можно отметить следующее:

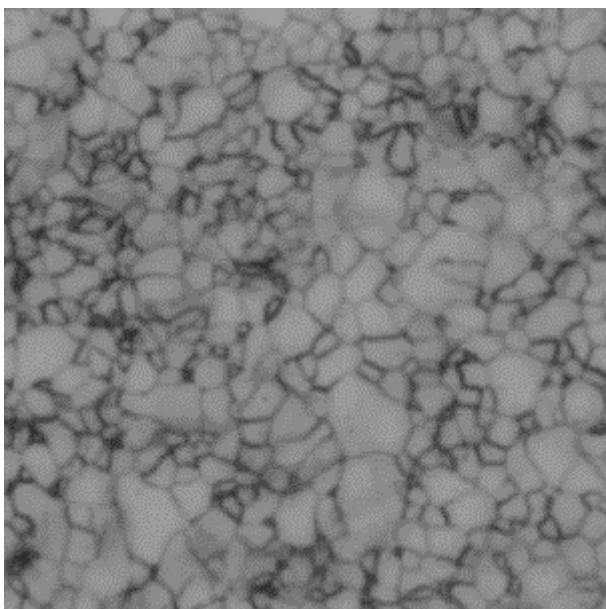
- Как на этапе растяжения, так и на этапе сжатия наблюдается макропластическая деформация (образование деформационного рельефа), на этапе сжатия отмечено небольшое двойникование.
- При разгрузке до 0 Н видимые изменения отсутствуют.



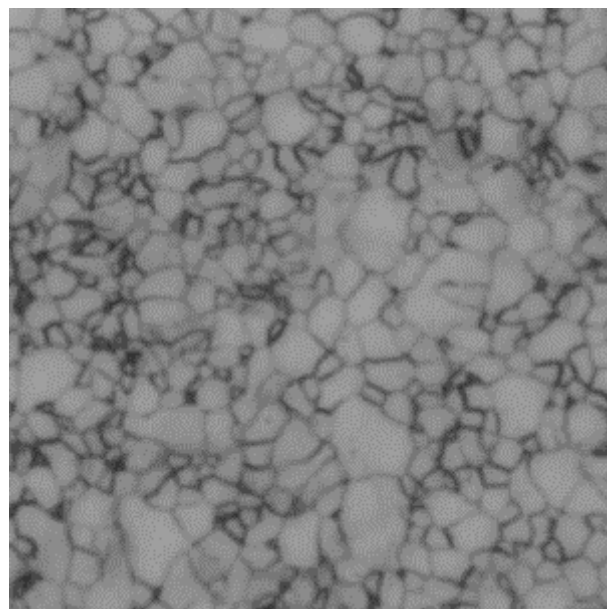
a)



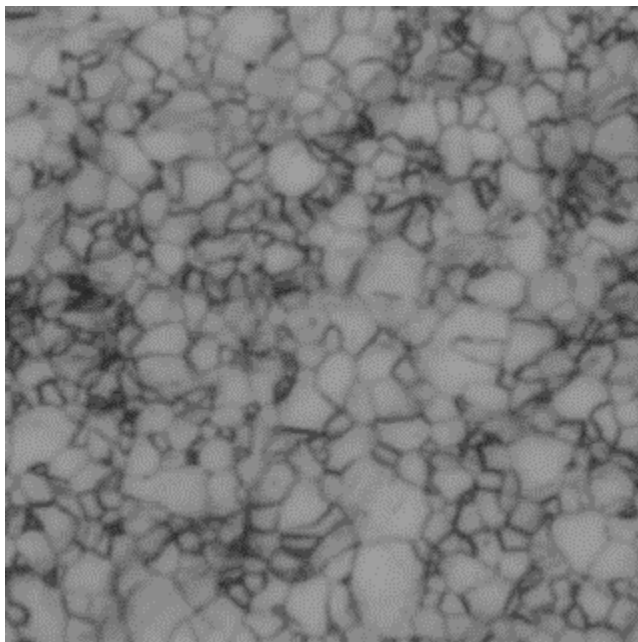
б)



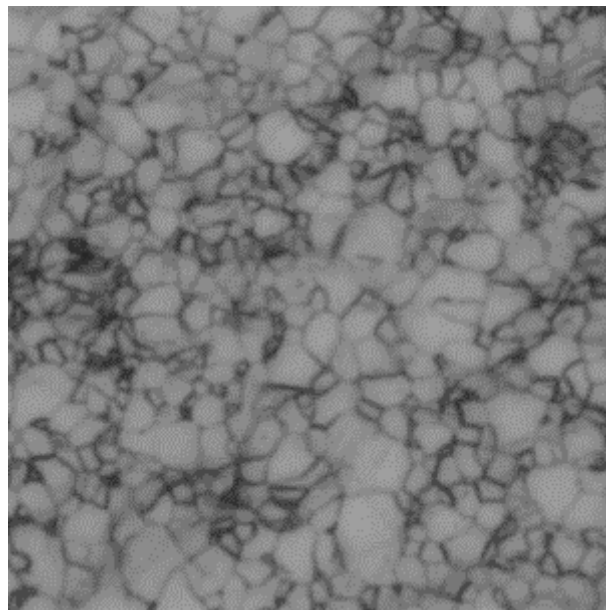
B)



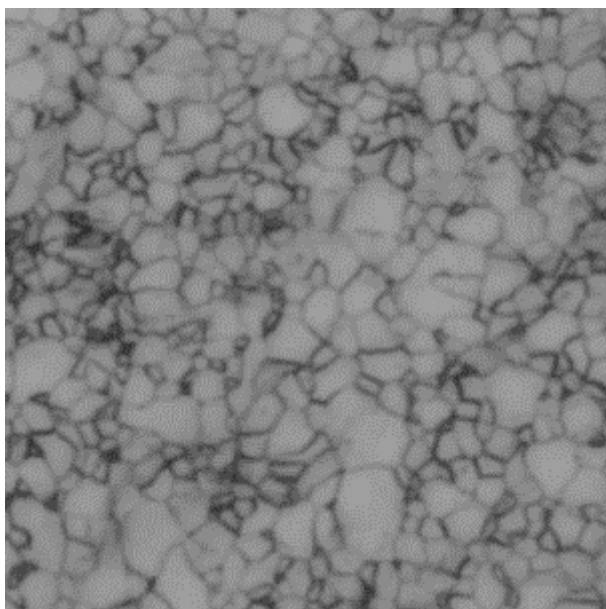
r)



д)



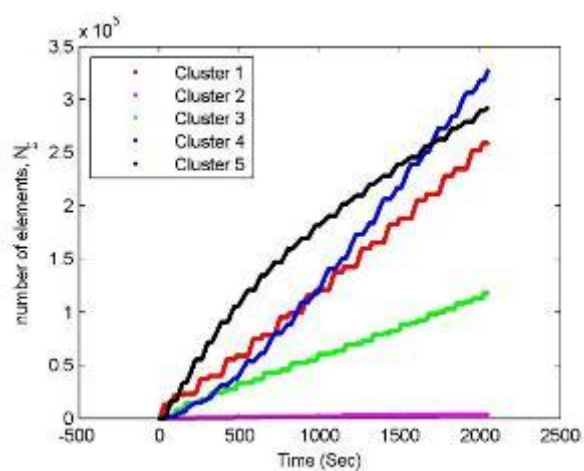
е)



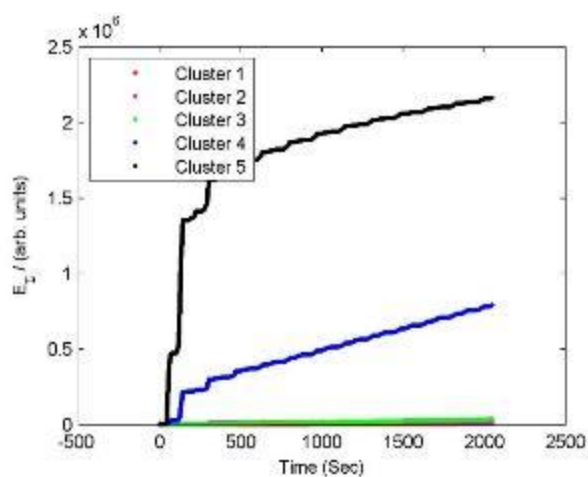
ж)

Рисунок 66 – Кадры видеоряда первого цикла деформации в испытании на растяжение-сжатие сплава ZE10 при 25°C: а - исходное состояние; б – сжатие до $\varepsilon=1\%$; в – разгрузка до $\sigma=0$ МПа; г – разгрузка до $\varepsilon=0\%$; д – растяжение до $\varepsilon=1\%$; е – разгрузка до $\sigma=0$ МПа; ж – разгрузка до $\varepsilon=0\%$

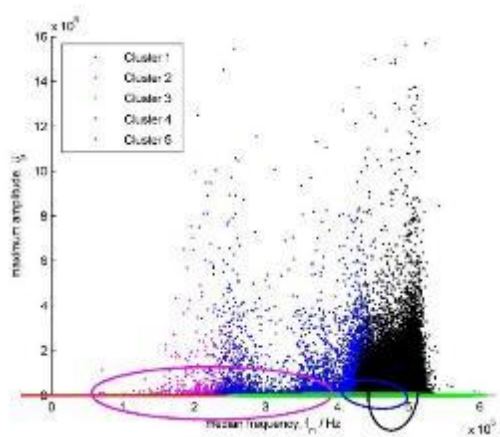
По результатам кластерного анализа сигнала акустической эмиссии (Рисунок 67-Рисунок 69) можно заключить, что кластер 1 соответствует шуму; кластеры 3, 4, 5 – дислокационному скольжению; 2 – двойникованию. В целом в сигнале АЭ доминирует дислокационное скольжение.



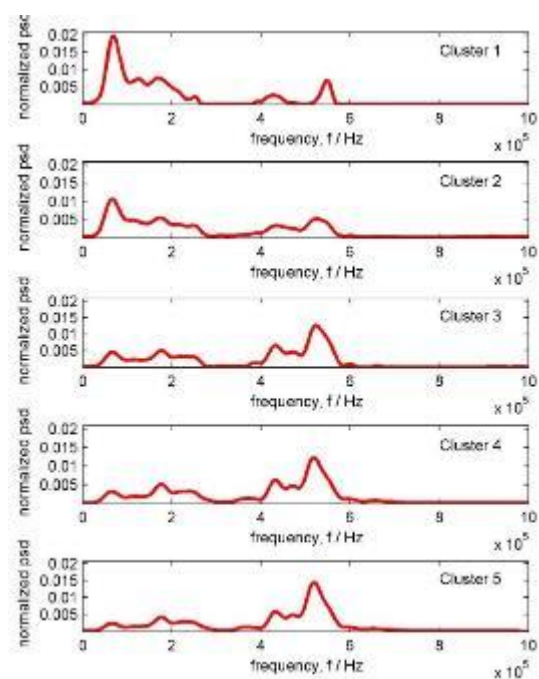
а)



б)



в)



г)

Рисунок 67 – Результаты кластерного анализа сигнала акустической эмиссии (сплав ZE10 TC 25°C): а – Количество элементов в кластерах; б – суммарная энергия кластеров; в – распределение амплитуды по медианной частоте; г – функции спектральной плотности

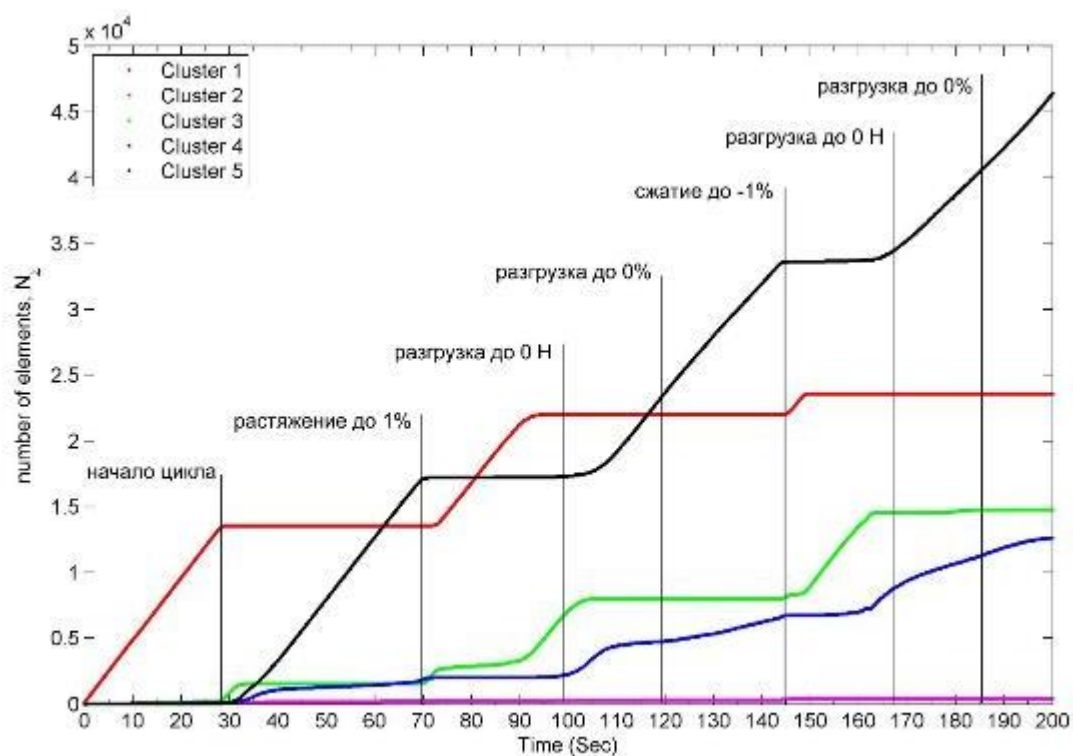


Рисунок 68 – Количество элементов в кластерах (сплав ZE10 TC 25°C 1 цикл)

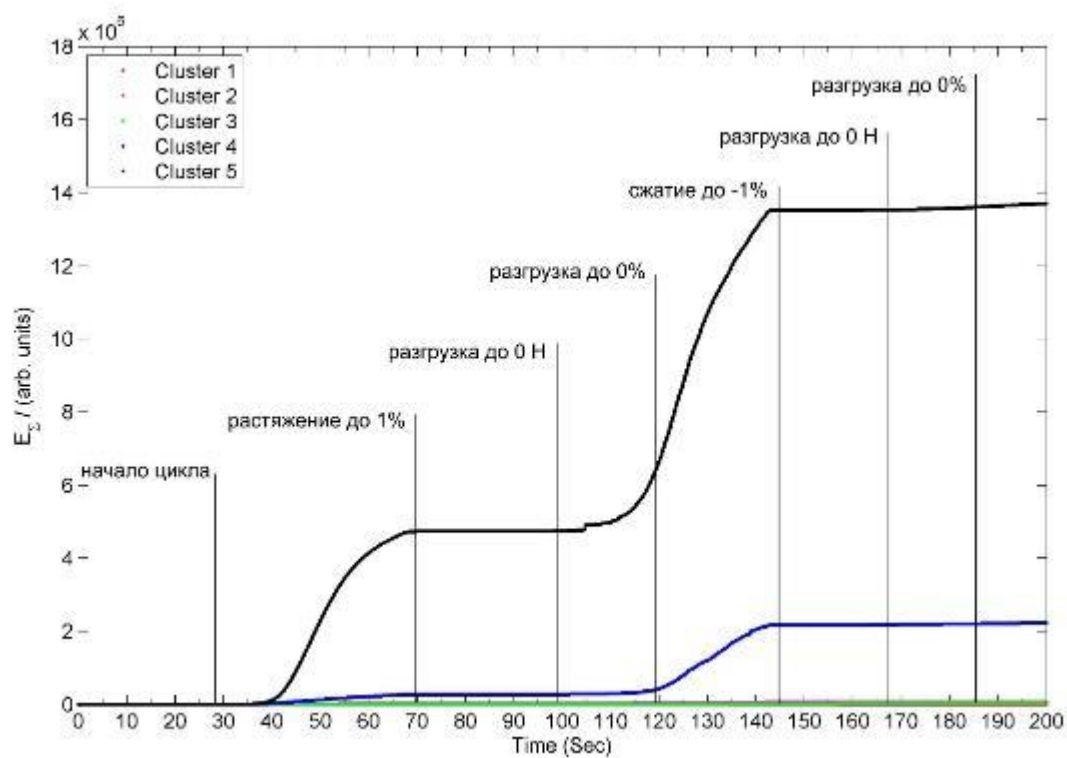


Рисунок 69 – Суммарная энергия кластеров (сплав ZE10 TC 25°C 1 цикл)

Сплав ZE10, сжатие-растяжение при 25°C.

Ниже представлена петля гистерезиса деформации для сплава ZE10, сжатие-растяжение при 25°C (Рисунок 70).

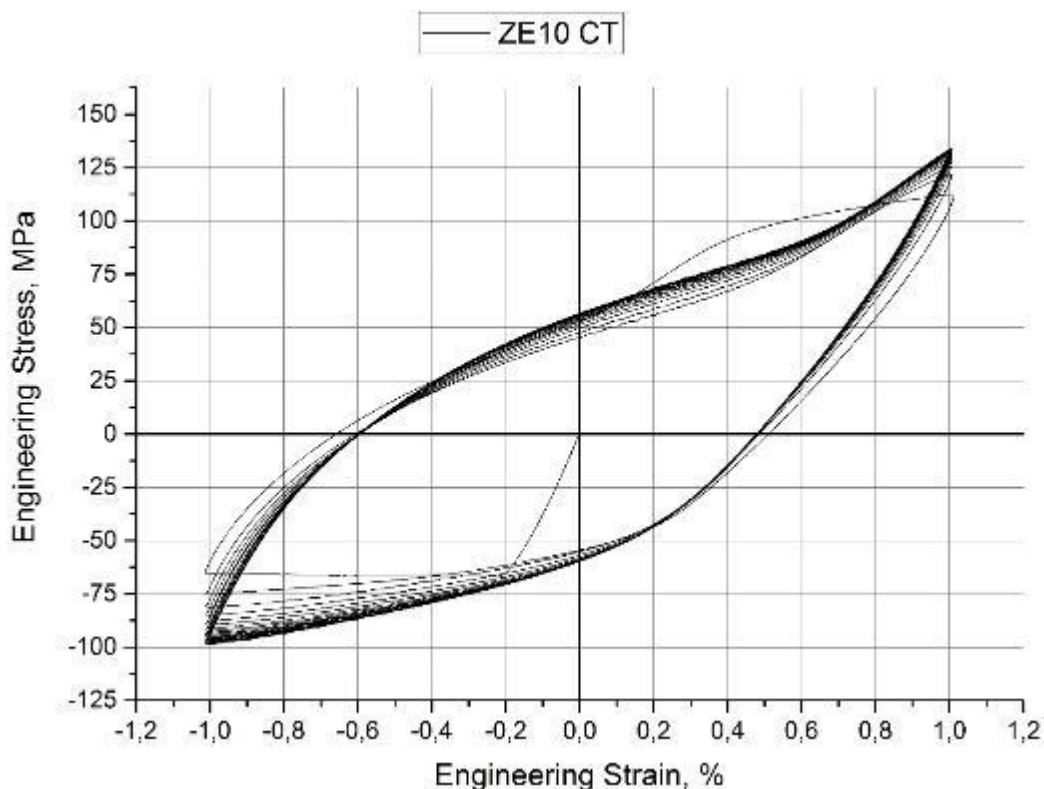
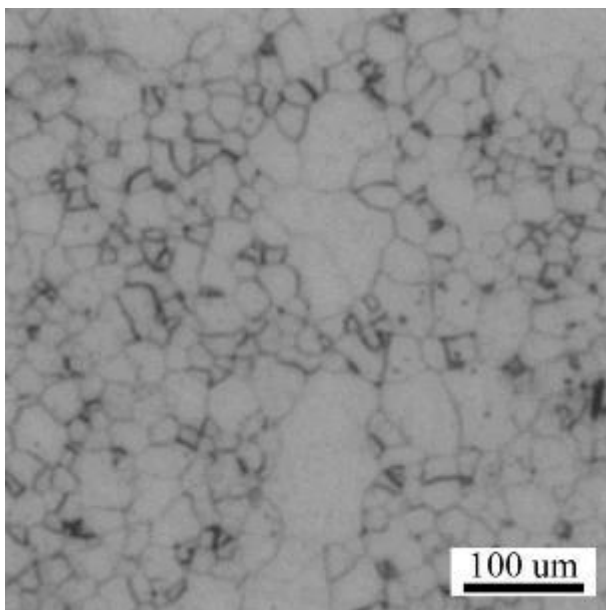


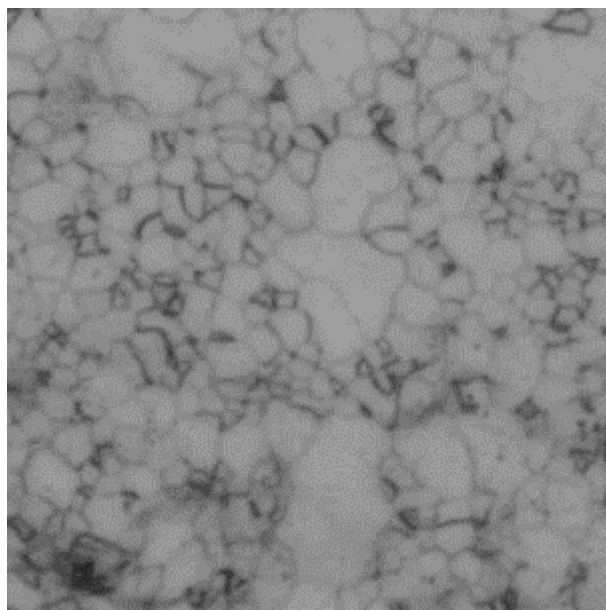
Рисунок 70 – Петля гистерезиса деформации для сплава ZE10, сжатие-растяжение при 25°C

Далее была проанализирована последовательность изображений в видеоряде при циклической деформации сплава ZE10 (сжатие-растяжение) с постоянной амплитудой деформации 1%. На первом цикле деформации (Рисунок 71) можно отметить следующее:

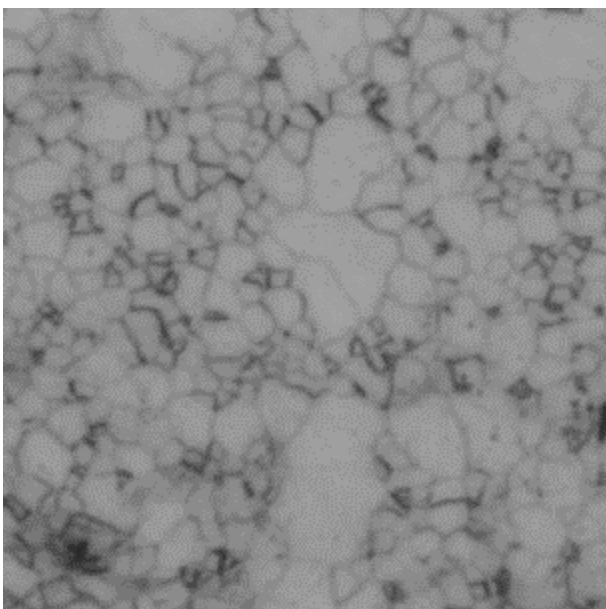
- Как на этапе растяжения, так и на этапе сжатия наблюдается макропластическая деформация (образование деформационного рельефа). Двойникование визуально не наблюдается.
- При разгрузке до 0 Н видимые изменения отсутствуют.



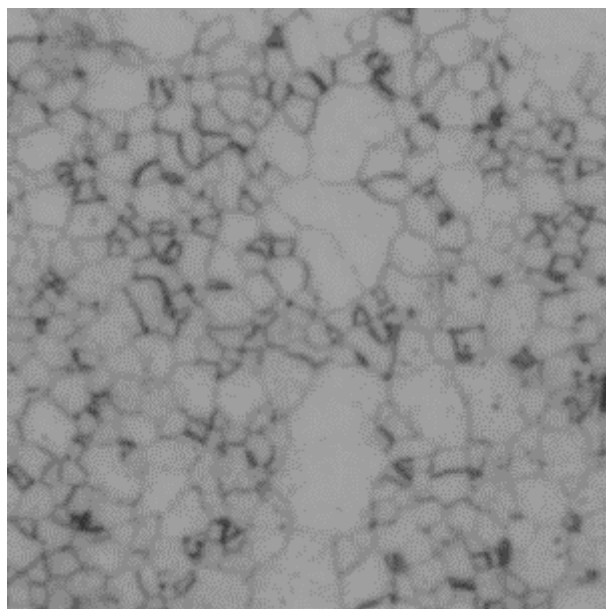
a)



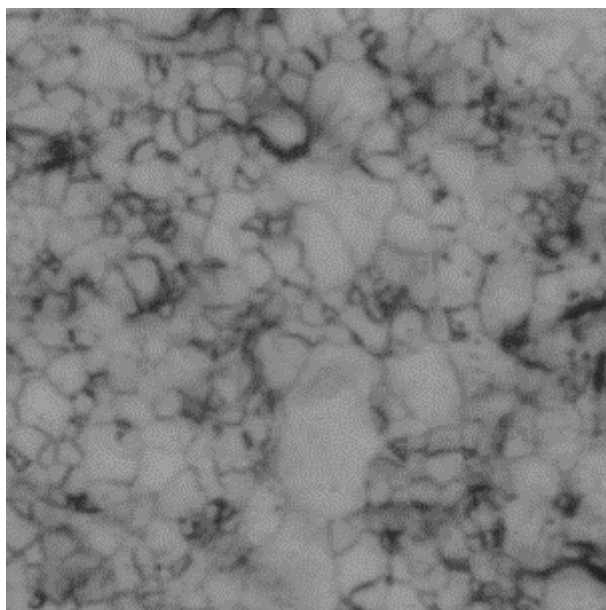
б)



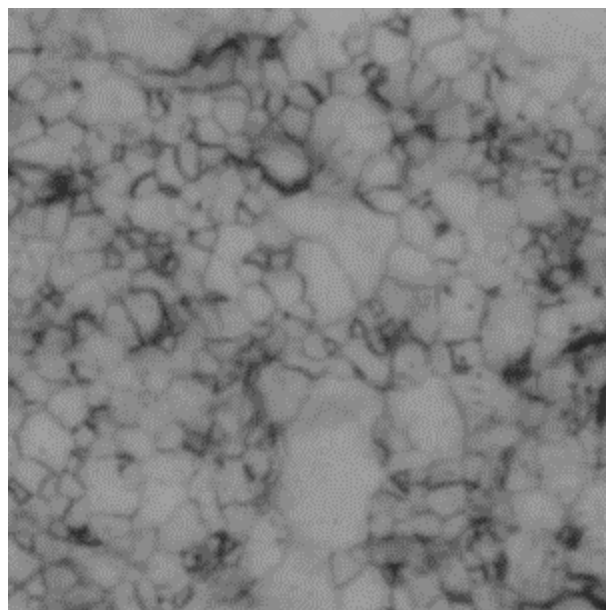
в)



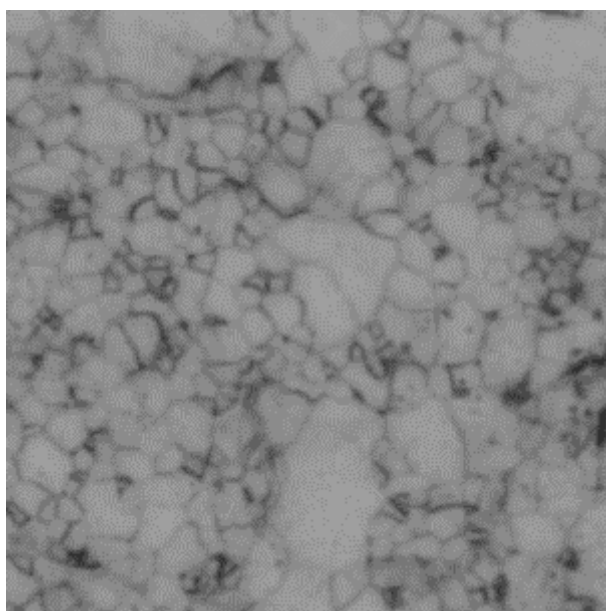
г)



д)



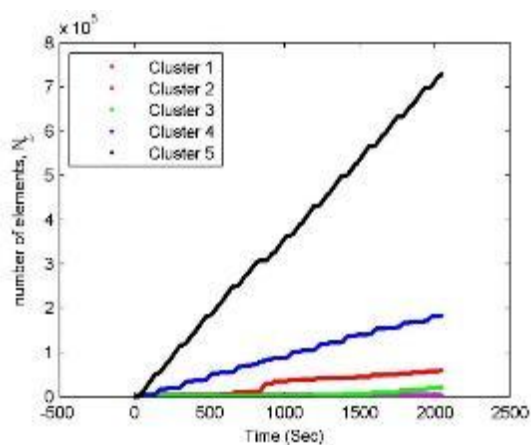
е)



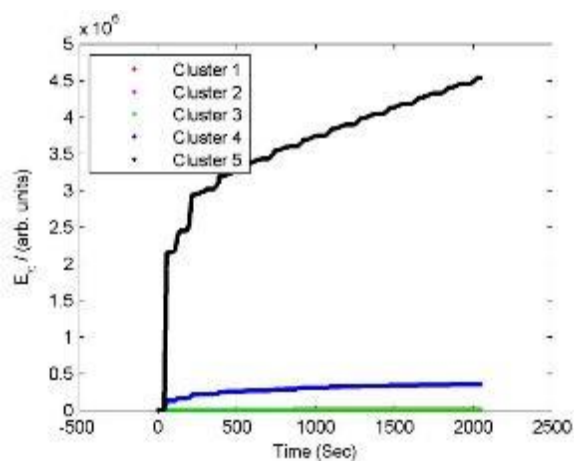
ж)

Рисунок 71 – Кадры видеоряда первого цикла деформации в испытании на сжатие-растяжение сплава ZE10 при 25°C: а - исходное состояние; б – сжатие до $\epsilon=1\%$; в – разгрузка до $\sigma=0$ МПа; г – разгрузка до $\epsilon=0\%$; д – растяжение до $\epsilon=1\%$; е – разгрузка до $\sigma=0$ МПа; ж – разгрузка до $\epsilon=0\%$

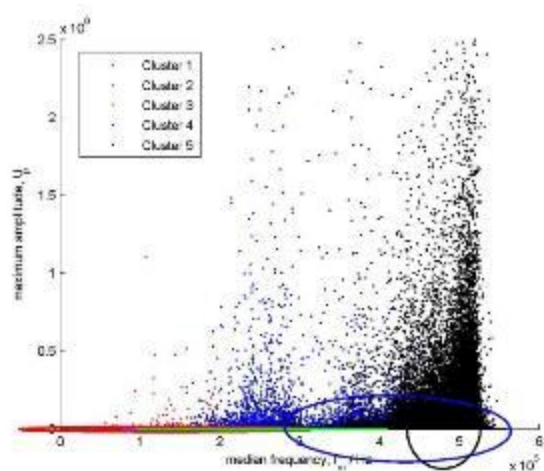
По результатам кластерного анализа сигнала акустической эмиссии (Рисунок 72-Рисунок 74) можно заключить, что кластеры 1-3 соответствуют шуму; кластеры 4, 5 – дислокационному скольжению. Кластер двойникования отсутствует, что свидетельствует о доминировании дислокационного скольжения в деформации.



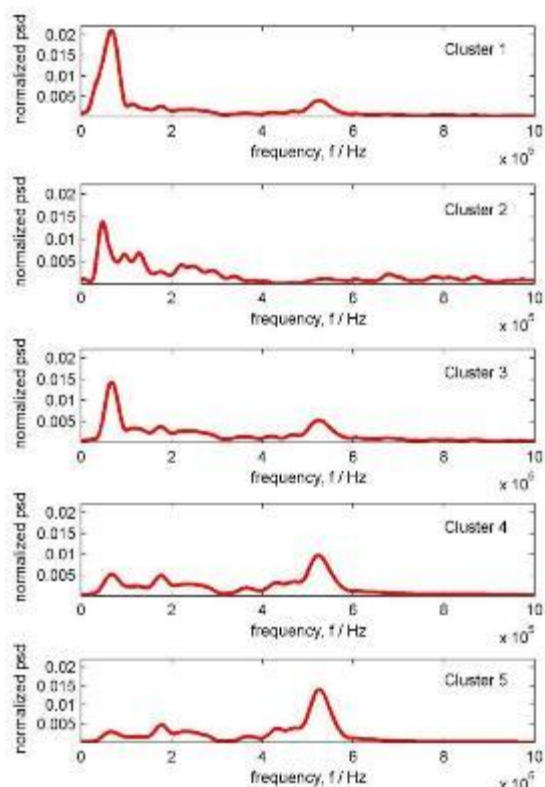
а)



б)



в)



г)

Рисунок 72 – Результаты кластерного анализа сигнала акустической эмиссии (сплав ZE10 СТ 25°C): а – Количество элементов в кластерах; б – суммарная энергия кластеров; в – распределение амплитуды по медианной частоте; г – функции спектральной плотности

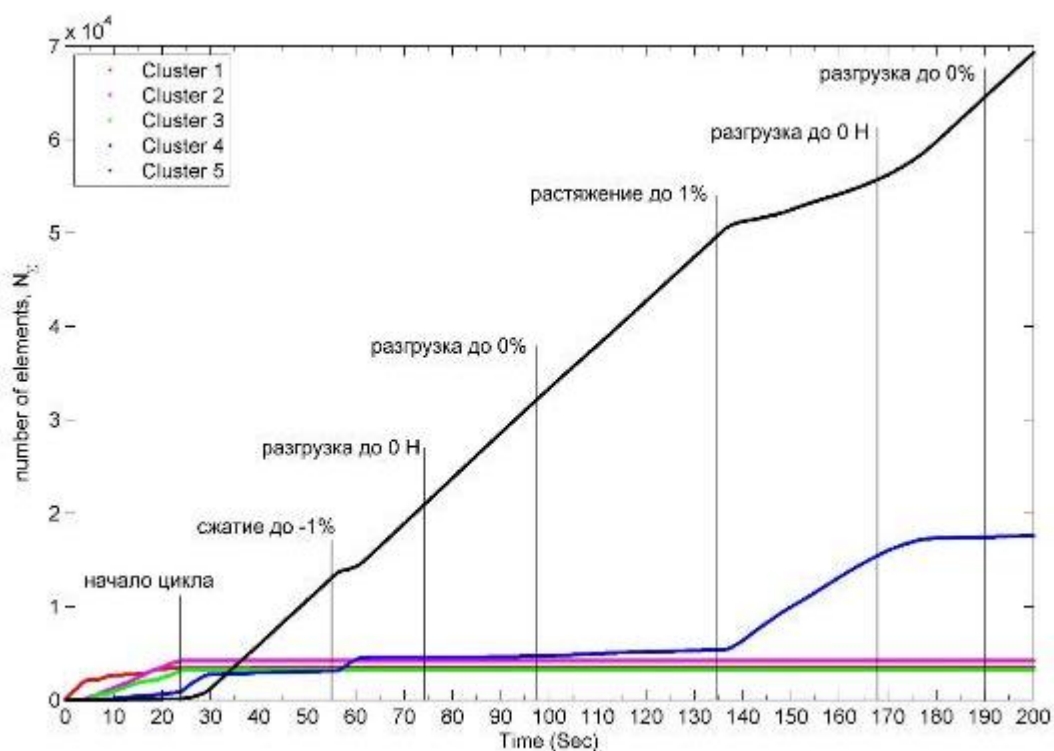


Рисунок 73 – Количество элементов в кластерах (сплав ZE10 СТ 25°C 1 цикл)

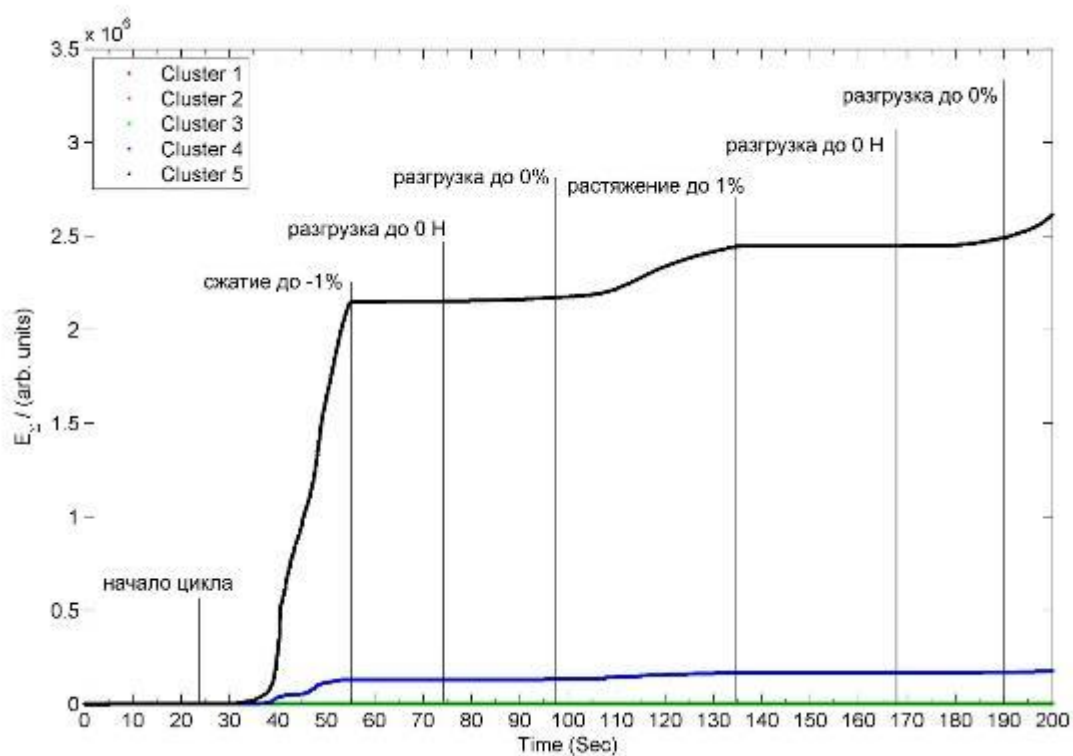


Рисунок 74 – Суммарная энергия кластеров (сплав ZE10 СТ 25°C 1 цикл)

Сопоставление визуальных наблюдений и результатов кластерного анализа АЭ представлено ниже (Таблица 6).

Таблица 5 – Активность различных механизмов на первом цикле деформации сплава ZE10 при температуре 25°C (0 – активность отсутствует, + - небольшая активность; ++ - средняя активность; +++ - высокая активность, N – количество элементов, E – энергия кластера)

Цикл	Механизм деформации (по данным АЭ)		Визуальные изменения
	Двойникование	Дислокационное скольжение	
Сжатие 1	0	+++	небольшая макропластическая деформация
Растяжение 1	0	++	макропластическая деформация
Сжатие 2 (после предварительного растяжения)	0	+++	макропластическая деформация
Растяжение 2 (после предварительного сжатия)	0	+	макропластическая деформация
Разгрузка до 0Н после сжатия 1	N: 0 E: 0	N: ++ E: 0	отсутствуют
Разгрузка до 0Н после растяжения 1	N: 0 E: 0	N: + E: 0	отсутствуют
Разгрузка до 0Н после сжатия 2	N: 0 E: 0	N: ++ E: 0	отсутствуют
Разгрузка до 0Н после растяжения 2	N: 0 E: 0	N: ++ E: 0	отсутствуют

Сплав ZE10, растяжение-сжатие при 110°C.

Ниже представлена петля гистерезиса деформации для сплава ZE10, растяжение-сжатие при 110°C (Рисунок 75).

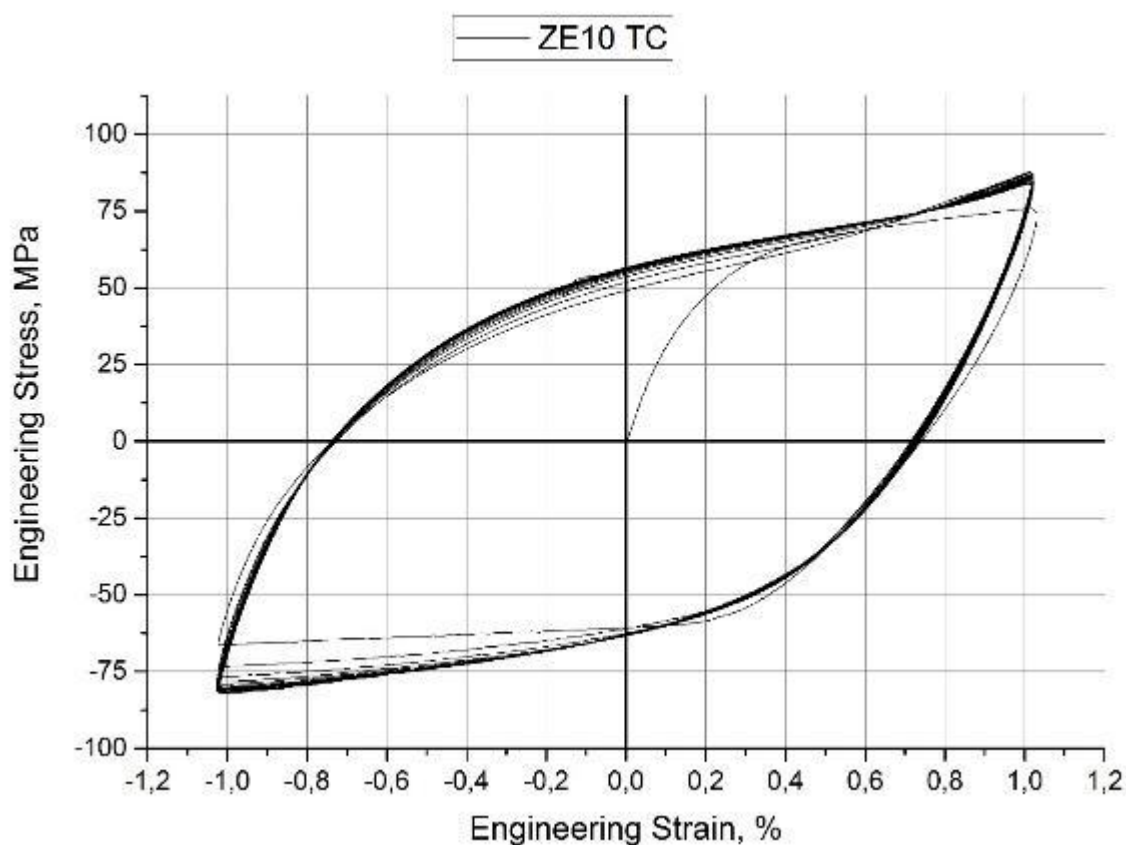
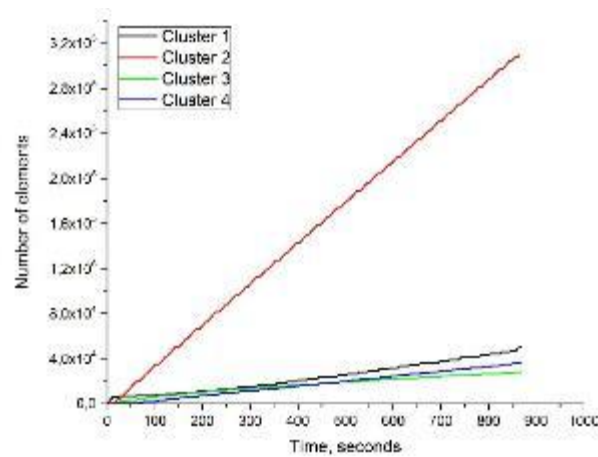
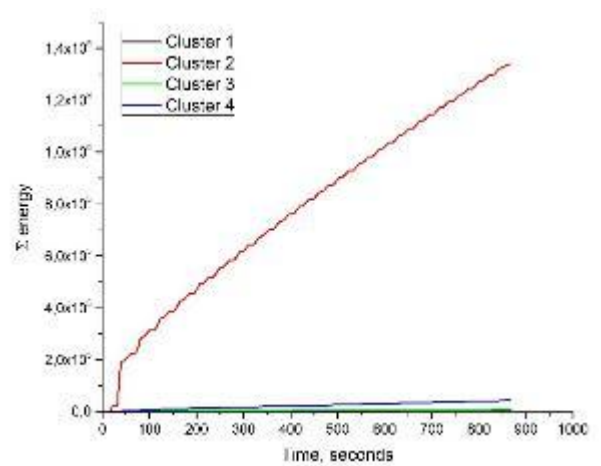


Рисунок 75 – Петля гистерезиса деформации для сплава ZE10, растяжение-сжатие при 110°C

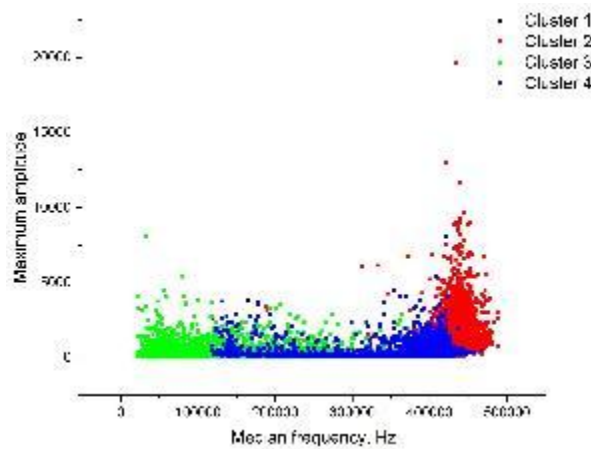
По результатам кластерного анализа сигнала акустической эмиссии (Рисунок 76-Рисунок 78) можно заключить, что кластеры 1, 3 соответствуют шуму; кластеры 2, 4 – дислокационному скольжению. Кластер двойникования отсутствует, что свидетельствует о доминировании дислокационного скольжения в деформации.



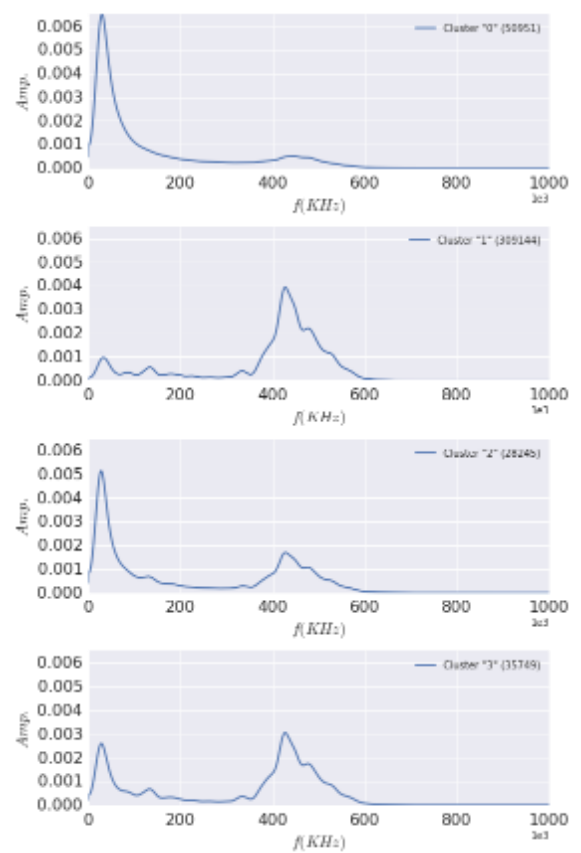
а)



б)



в)



г)

Рисунок 76 – Результаты кластерного анализа сигнала акустической эмиссии (сплав ZE10 TC 110°C): а – Количество элементов в кластерах; б – суммарная энергия кластеров; в – распределение амплитуды по медианной частоте; г – функции спектральной плотности

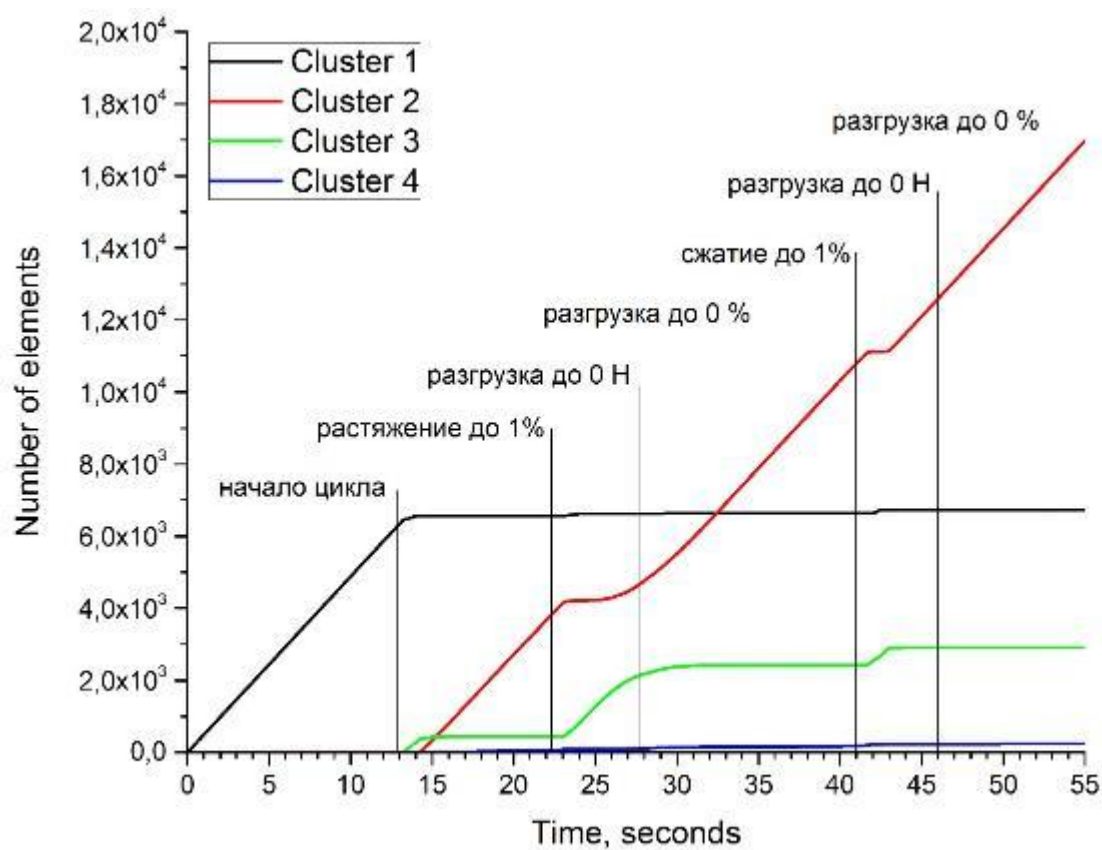


Рисунок 77 – Количество элементов в кластерах (сплав ZE10 TC 110°C 1 цикл)

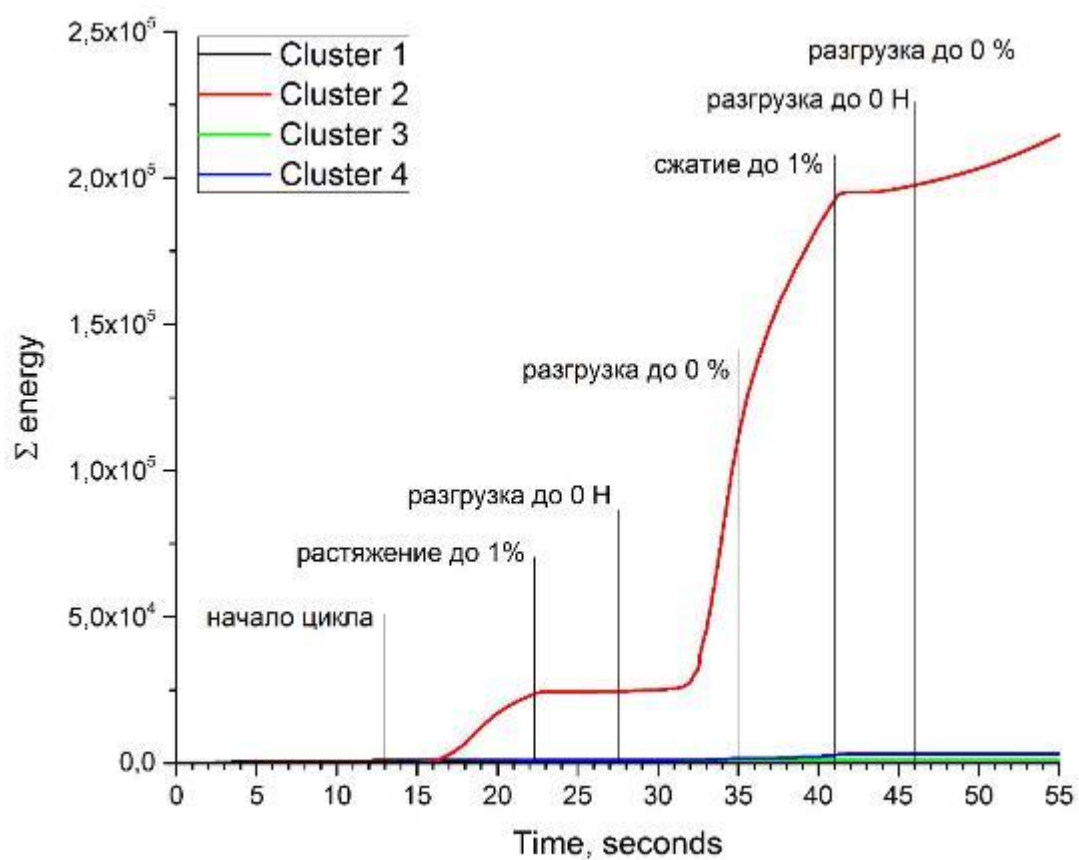


Рисунок 78 – Суммарная энергия кластеров (сплав ZE10 TC 110°C 1 цикл)

Сплав ZE10, сжатие-растяжение при 110°C.

Ниже представлена петля гистерезиса деформации для сплава ZE10, сжатие-растяжение при 110°C (Рисунок 79).

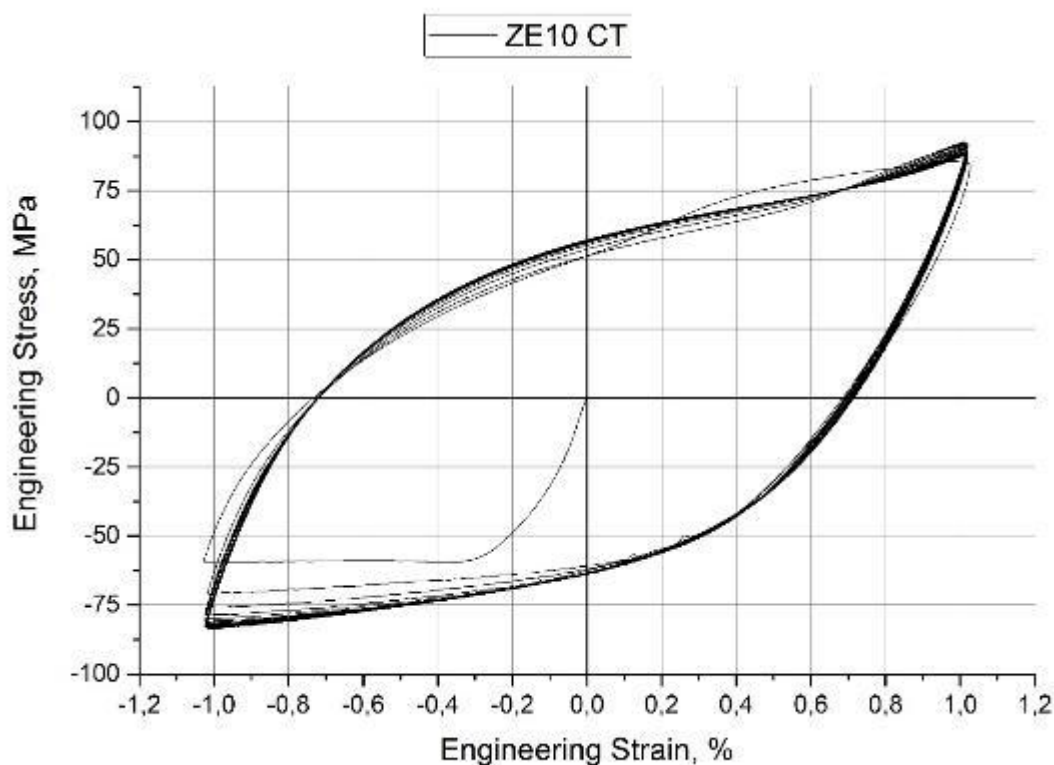
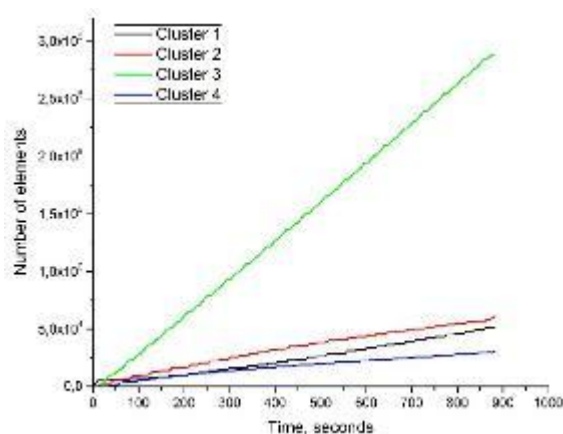
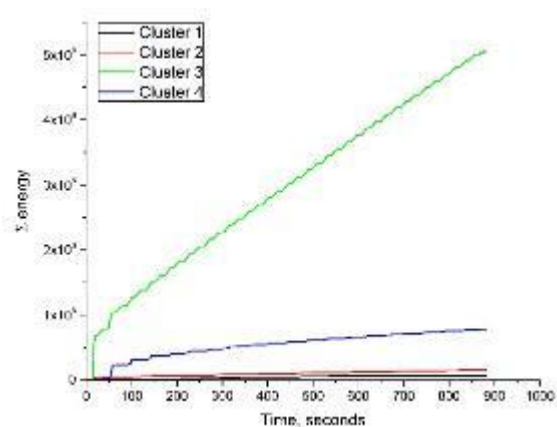


Рисунок 79 – Петля гистерезиса деформации для сплава ZE10, сжатие-растяжение при 110°C

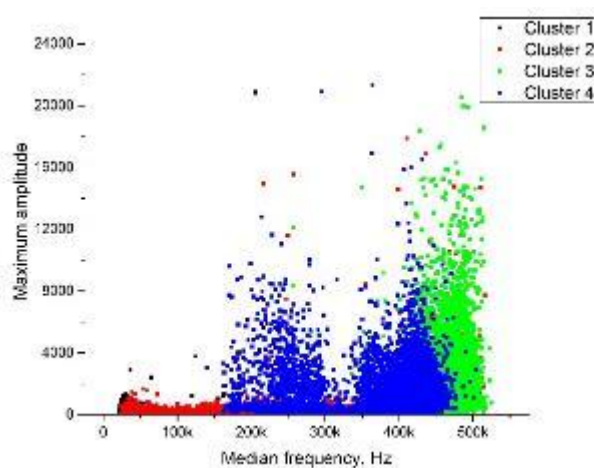
По результатам кластерного анализа сигнала акустической эмиссии (Рисунок 72-Рисунок 74) можно заключить, что кластеры 1-2 соответствуют шуму; кластеры 3, 4 – дислокационному скольжению. Кластер двойникования отсутствует, что свидетельствует о доминировании дислокационного скольжения в деформации.



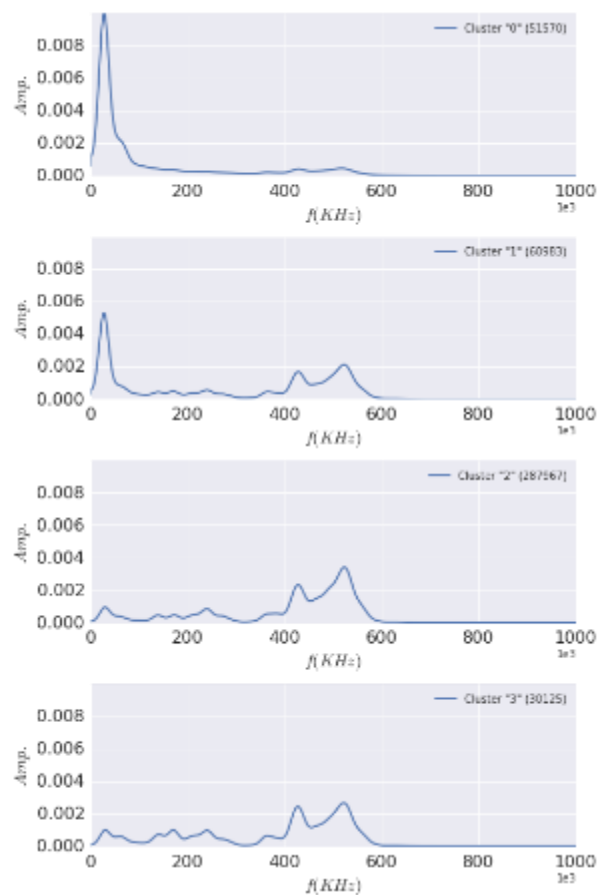
а)



б)

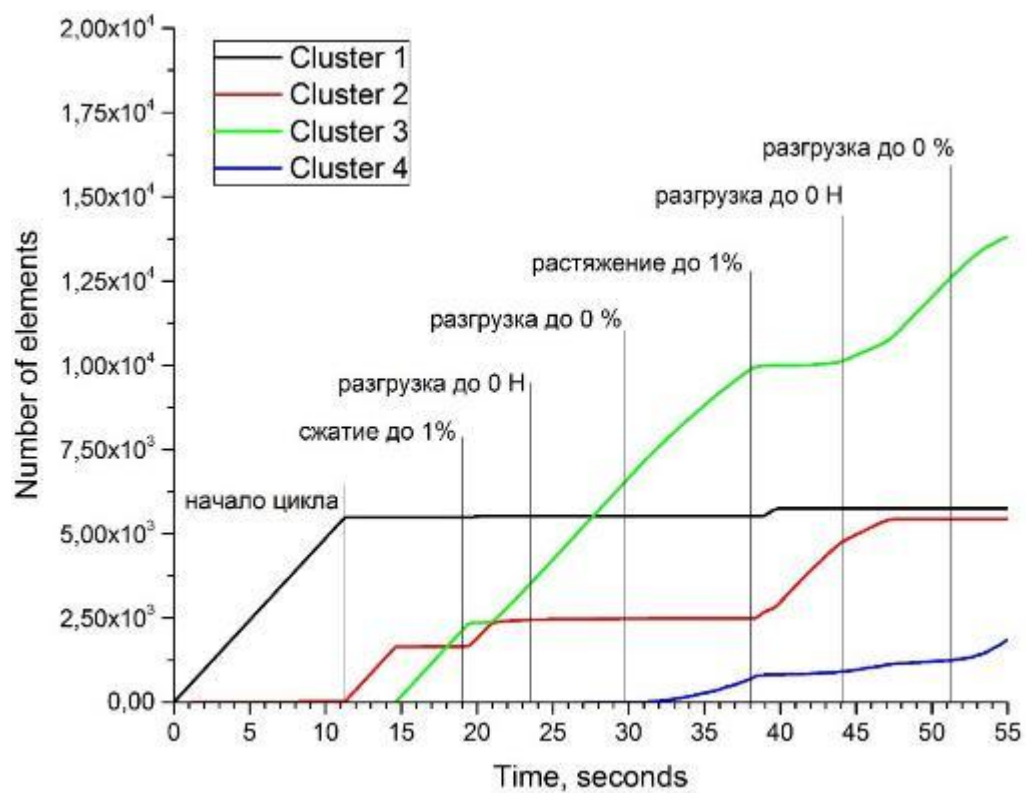


в)

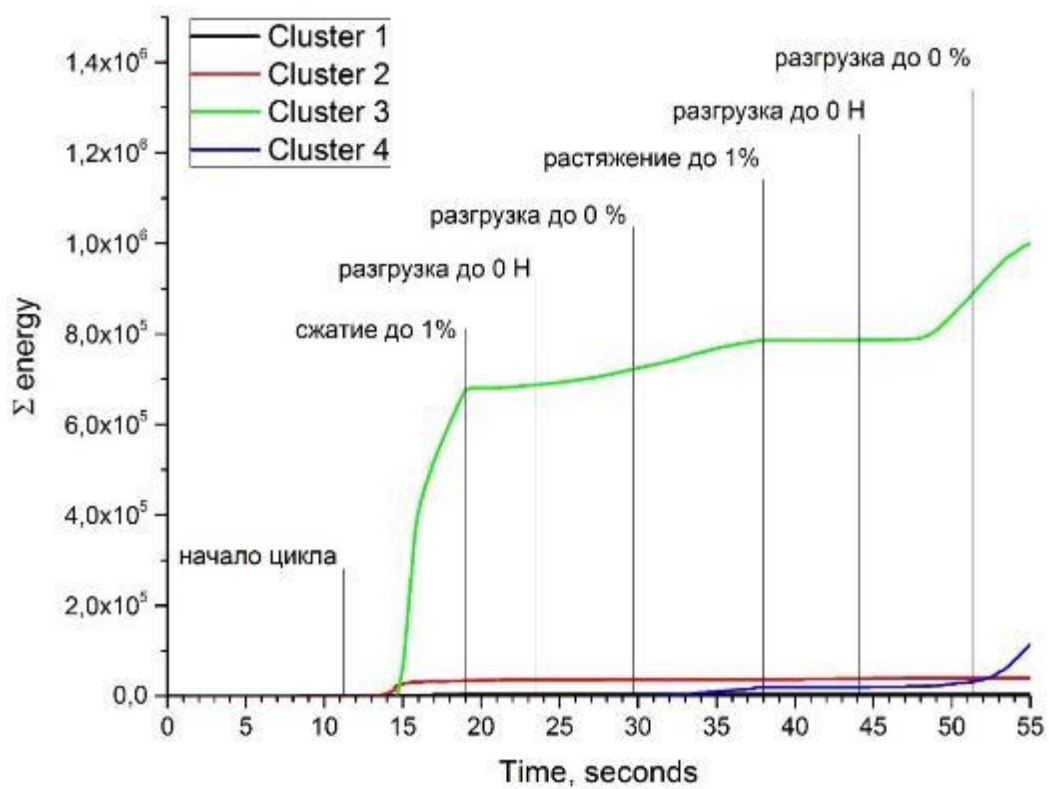


г)

Рисунок 80 – Результаты кластерного анализа сигнала акустической эмиссии (сплав ZE10 СТ 110°C): а – Количество элементов в кластерах; б – суммарная энергия кластеров; в – распределение амплитуды по медианной частоте; г – функции спектральной плотности



a)



б)

Рисунок 81 – Количество элементов в кластерах (а); суммарная энергия кластеров (б)
(сплав ZE10 СТ 110°C 1 цикл)

Сопоставление результатов кластерного анализа АЭ представлено ниже (Таблица 6).

Таблица 6 – Активность различных механизмов на первом цикле деформации сплава ZE10 при температуре 110°C (0 – активность отсутствует, + - небольшая активность; ++ - средняя активность; +++ - высокая активность, N – количество элементов, E – энергия кластера)

Цикл	Механизм деформации (по данным АЭ)	
	Двойникование	Дислокационное скольжение
Сжатие 1	0	+++
Растяжение 1	0	++
Сжатие 2 (после предварительного растяжения)	0	+++
Растяжение 2 (после предварительного сжатия)	0	+
Разгрузка до 0Н после сжатия 1	N: 0 E: 0	N: ++ E: 0
Разгрузка до 0Н после растяжения 1	N: 0 E: 0	N: + E: 0
Разгрузка до 0Н после сжатия 2	N: 0 E: 0	N: ++ E: 0
Разгрузка до 0Н после растяжения 2	N: 0 E: 0	N: 0 E: 0

Закключение

В результате проведенных работ можно сделать следующие выводы:

1. Методом двухвалкового непрерывного литья (TRC) получены перспективные сплавы магния системы Mg-Zn-Re и Mg-Zn-Zr-Re (ZE10, ZEK100) а также Mg-Zn-Zr (ZK60) и Mg-Zn-Al (AZ31).
2. Показано, что высокая скорость охлаждения при кристаллизации в ходе TRC имеет большое влияние на микроструктуру. Большая скорость охлаждения при TRC приводит к уменьшению междендритного расстояния и практически полному исчезновению дендритов в сплавах с РЗМ легирующими элементами, уменьшению сегрегации, размера зерна и диспергированию и однородному распределению вторичных фаз, что должно приводить к улучшению механических свойств.
3. Вопрос о наличии и распределении структуры LPSO в сплавах Mg-Zn-Re (ZE10, ZEK100) не может быть выяснен методами оптической и сканирующей электронной микроскопии (включая EBSD анализ) и остается открытым.
4. Исследование локальных разориентировок методом EBSD показывает, что материал после TRC находится в сильно-деформированном состоянии с большими внутренними напряжениями и можно рекомендовать (1) провести релаксирующий отжиг и/или (2) возможно, следует провести теплую деформацию путем дальнейшей прокатки с небольшой степенью деформации при повышенной температуре.
5. Текстуры полученных сплавов Mg-Zn-Re и Mg-Zn-Zr-Re (ZE10 и ZEK100, соответственно) отличаются высокой интенсивностью и напоминают текстуры прокатанных магниевых сплавов, хотя и содержат особенности распределения базисных плоскостей, имеющих явную тенденцию к ориентации параллельно плоскости прокатки.
6. Полученные микроструктуры интересующих сплавов по степени однородности и интенсивности текстуры отвечают целям проекта, в котором предполагается исследовать природу асимметрии деформации растяжения-сжатия и влияние легирование на эти процессы.
7. По характеристикам циклического деформационного поведения наилучшие показатели (минимальное упрочнение и асимметрию сжатия/растяжения) имеет сплав AZ31, наихудшие – ZK30.
8. После первого цикла деформации характер петли гистерезиса на стадии растяжения значительно изменяется, что вызывается изменением в механизмах деформации и сдвигом начала двойникования в положительную область деформации.
9. Данные АЭ находятся в хорошем согласовании с прямыми визуальными

наблюдениями.

10. Близкий к линейному характер накопления суммарной энергии двойникового кластера сигналов АЭ соответствует низкой пластичности сплава и объясняется затрудненным двойникованием в деформированных материалах. Напротив, обратноэкспоненциальная кинетика накопления суммарной энергии с выходом на насыщение (пологий участок кривой) свидетельствует о более полной реализации двойникового и, как следствие, высокой пластичности.

11. Отсутствие ярко выраженного кластера дислокационного скольжения в сплавах после термообработки, по всей видимости, может быть объяснено особенностями работы алгоритма кластеризации, который выделяет доминирующий процесс, что не означает отсутствие других возможных механизмов деформации. Вероятно, высокая активность двойникового на всем этапе деформации после термообработки, подтверждающаяся линейной кинетикой накопления двойниковых событий, маскирует одновременно протекающие процессы дислокационного скольжения.

12. Акустическая эмиссия предположительно позволяет выявить эффект Баушингера (меньшая активность дислокационного скольжения после предварительного обратного нагружения), по крайней мере в крупнозернистых материалах.

13. На этапе сжатия и разгрузки после сжатия наблюдается бóльшая суммарная энергия сигналов АЭ по сравнению с растяжением и разгрузкой после растяжения, что подтверждает более «трудную» реализацию деформации на цикле сжатия в магниевых сплавах.

14. Асимметрия деформационного поведения является прямым следствием активации различных систем двойникового при сжатии и растяжении, а также частично объясняет природу усталости магниевых сплавов – сжатие является более «трудной» деформацией по сравнению с растяжением, и при циклическом нагружении с постоянной амплитудой деформации основное накопление дефектов происходит именно на стадии сжатия, в то время как при растяжении наблюдается их релаксация.

15. С точки зрения разработки новых сплавов следует обращать особое внимание на асимметрию деформационного поведения при сжатии и растяжении. Большая анизотропия таких свойств может негативно сказаться на усталостных свойствах материала. Возможным способом уменьшения анизотропии может быть подавление двойникового и активация небазисного скольжения за счет измельчения размера зерна и/или формирования металлографической текстуры. С этой целью перспективным является использование сплавы системы Mg-Zn-RE и Mg-Zn-Zr-RE.

16. В циклической деформации сплавов Mg-Zn-RE и Mg-Zn-Zr-RE с постоянной амплитудой деформации 1% при температуре 110°C наблюдается подавление двойникования, которое выявляется как по изменению петель гистерезиса деформации, так и по поведению АЭ.

1. Barnett M. R., Barnett M. R., Betles C. Twinning and its role in wrought magnesium alloys //Advances in Wrought Magnesium Alloys: Fundamentals of Processing, Properties and Applications. – 2012. – С. 105-143.
2. Barnett M. R. Texture, twinning and uniform elongation of wrought magnesium //Materials science forum. – Trans Tech Publications, 2005. – Т. 495. – С. 1079-1084.
3. Máthis K. et al. Effect of the loading mode on the evolution of the deformation mechanisms in randomly textured magnesium polycrystals–Comparison of experimental and modeling results //International Journal of Plasticity. – 2015. – Т. 72. – С. 127-150.
4. Morrow B. M. et al. In-situ TEM observation of twinning and detwinning during cyclic loading in Mg //Metallurgical and Materials Transactions A. – 2014. – Т. 45. – №. 1. – С. 36-40.
5. Caceres C. H., Lukáč P., Blake A. Strain hardening due to $\{10\ 1\ 2\}$ twinning in pure magnesium //Philosophical Magazine. – 2008. – Т. 88. – №. 7. – С. 991-1003.
6. Vinogradov A. et al. Deformation mechanisms underlying tension–compression asymmetry in magnesium alloy ZK60 revealed by acoustic emission monitoring //Materials Science and Engineering: A. – 2015. – Т. 621. – С. 243-251.
7. Khan A. S. et al. Mechanical response and texture evolution of AZ31 alloy at large strains for different strain rates and temperatures //International Journal of Plasticity. – 2011. – Т. 27. – №. 5. – С. 688-706.
8. Gehrman R., Frommert M. M., Gottstein G. Texture effects on plastic deformation of magnesium //Materials Science and Engineering: A. – 2005. – Т. 395. – №. 1. – С. 338-349.
9. Bohlen J. et al. On the influence of the grain size and solute content on the AE response of magnesium alloys tested in tension and compression //Materials Science and Engineering: A. – 2007. – Т. 462. – №. 1. – С. 302-306.
10. Agnew S. R., Duygulu Ö. Plastic anisotropy and the role of non-basal slip in magnesium alloy AZ31B //International Journal of plasticity. – 2005. – Т. 21. – №. 6. – С. 1161-1193.
11. Agnew S. R. et al. In situ neutron diffraction and polycrystal plasticity modeling of a Mg–Y–Nd–Zr alloy: effects of precipitation on individual deformation mechanisms //Acta Materialia. – 2013. – Т. 61. – №. 10. – С. 3769-3780.
12. Agnew S. R., Yoo M. H., Tome C. N. Application of texture simulation to understanding mechanical behavior of Mg and solid solution alloys containing Li or Y //Acta Materialia. – 2001. – Т. 49. – №. 20. – С. 4277-4289.

13. Suh B. C. et al. Current issues in magnesium sheet alloys: Where do we go from here? //Scripta Materialia. – 2014. – T. 84. – C. 1-6.1.
14. Noda M., Matsumoto R., Kawamura Y. Forging induces changes in the formability and microstructure of extruded Mg 96 Zn 2 Y 2 alloy with a long-period stacking order phase //Materials Science and Engineering: A. – 2013. – T. 563. – C. 21-27.
15. Serebryany V. et al. Texture, Microstructure, and Ductility of Mg-Al-Zn Alloy after Equal Channel Angular Pressing //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications, 2010. – T. 633. – C. 365-372.
16. Avedesian M. M., Baker H. ASM International. Handbook Committee //Magnesium and magnesium alloys. – 1999. – C. 19-20.
17. Beyerlein I. J. et al. Statistical analyses of deformation twinning in magnesium //Philosophical Magazine. – 2010. – T. 90. – №. 16. – C. 2161-2190.
18. Beyerlein I. J., Tomé C. N. A probabilistic twin nucleation model for HCP polycrystalline metals //Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – The Royal Society, 2010. – C. rspa20090661.
19. Christian J. W., Mahajan S. Deformation twinning //Progress in materials science. – 1995. – T. 39. – №. 1-2. – C. 1-157.
20. Hasegawa S. et al. Evaluation of low cycle fatigue life in AZ31 magnesium alloy //International Journal of Fatigue. – 2007. – T. 29. – №. 9. – C. 1839-1845.
21. Hazeli K. et al. Microstructure-sensitive investigation of magnesium alloy fatigue //International Journal of Plasticity. – 2015. – T. 68. – C. 55-76.
22. Knezevic M. et al. Deformation twinning in AZ31: influence on strain hardening and texture evolution //Acta Materialia. – 2010. – T. 58. – №. 19. – C. 6230-6242.
23. Lin X. Z., Chen D. L. Strain controlled cyclic deformation behavior of an extruded magnesium alloy //Materials Science and Engineering: A. – 2008. – T. 496. – №. 1. – C. 106-113.
24. Yu Q. et al. An experimental study on cyclic deformation and fatigue of extruded ZK60 magnesium alloy //International Journal of Fatigue. – 2012. – T. 36. – №. 1. – C. 47-58.
25. Zhang J. et al. An experimental study of cyclic deformation of extruded AZ61A magnesium alloy //International Journal of Plasticity. – 2011. – T. 27. – №. 5. – C. 768-787.
26. Lin Y. C. et al. Investigation of uniaxial low-cycle fatigue failure behavior of hot-rolled AZ91 magnesium alloy //International Journal of Fatigue. – 2013. – T. 48. – C. 122-132.
27. Liu W. C. et al. High cycle fatigue behavior of as-extruded ZK60 magnesium alloy //Journal of Materials Science. – 2009. – T. 44. – №. 11. – C. 2916.

28. Liu W. et al. Grain refinement and fatigue strengthening mechanisms in as-extruded Mg–6Zn–0.5 Zr and Mg–10Gd–3Y–0.5 Zr magnesium alloys by shot peening //International Journal of Plasticity. – 2013. – T. 49. – C. 16-35.
29. Chen C. et al. Study on cyclic deformation behavior of extruded Mg–3Al–1Zn alloy //Materials Science and Engineering: A. – 2012. – T. 539. – C. 223-229.
30. Chen L. et al. Low-cycle fatigue behavior of an as-extruded AM50 magnesium alloy //Metallurgical and Materials Transactions A. – 2007. – T. 38. – №. 13. – C. 2235-2241.
31. Zhu R. et al. Low-cycle fatigue behavior of extruded Mg–10Gd–2Y–0.5 Zr alloys //Materials & Design. – 2014. – T. 53. – C. 992-997.
32. Begum S. et al. Low cycle fatigue properties of an extruded AZ31 magnesium alloy //International Journal of Fatigue. – 2009. – T. 31. – №. 4. – C. 726-735.
33. Yin S. M. et al. The role of twinning–detwinning on fatigue fracture morphology of Mg–3% Al–1% Zn alloy //Materials Science and Engineering: A. – 2008. – T. 494. – №. 1. – C. 397-400.
34. Proust G. et al. Modeling the effect of twinning and detwinning during strain-path changes of magnesium alloy AZ31 //International Journal of Plasticity. – 2009. – T. 25. – №. 5. – C. 861-880.
35. Wu L. et al. Twinning–detwinning behavior during the strain-controlled low-cycle fatigue testing of a wrought magnesium alloy, ZK60A //Acta Materialia. – 2008. – T. 56. – №. 4. – C. 688-695.
36. Lee S. Y., Wang H., Gharghoury M. A. Twinning-detwinning behavior during cyclic deformation of magnesium alloy //Metals. – 2015. – T. 5. – №. 2. – C. 881-890.
37. Vinogradov A. et al. Effect of grain size on the mechanisms of plastic deformation in wrought Mg–Zn–Zr alloy revealed by acoustic emission measurements //Acta Materialia. – 2013. – T. 61. – №. 6. – C. 2044-2056.
38. Kelley E. W., Hosford W. Plane-strain compression of magnesium and magnesium alloy crystals //Trans Met Soc AIME. – 1968. – T. 242. – №. 1. – C. 5-13.
39. Dobroň P. et al. Grain size effects on deformation twinning in an extruded magnesium alloy tested in compression //Scripta Materialia. – 2011. – T. 65. – №. 5. – C. 424-427.
40. Caceres C. H., Lukáč P. Strain hardening behaviour and the Taylor factor of pure magnesium //Philosophical Magazine. – 2008. – T. 88. – №. 7. – C. 977-989.

41. Stanford N., Barnett M. R. Solute strengthening of prismatic slip, basal slip and twinning in Mg and Mg–Zn binary alloys //International Journal of Plasticity. – 2013. – T. 47. – C. 165-181.
42. Máthis K. et al. Investigating deformation processes in AM60 magnesium alloy using the acoustic emission technique //Acta materialia. – 2006. – T. 54. – №. 20. – C. 5361-5366.
43. Serra A., Bacon D. J. Interaction of a moving $\{ \}$ twin boundary with perfect dislocations and loops in a hcp metal //Philosophical magazine. – 2010. – T. 90. – №. 7-8. – C. 845-861.
44. Serra A., Pond R. C., Bacon D. J. Computer simulation of the structure and mobility of twinning dislocations in HCP Metals //Acta metallurgica et materialia. – 1991. – T. 39. – №. 7. – C. 1469-1480.
45. Niewczas M. Dislocations and twinning in face centred cubic crystals //Dislocations in solids. – 2007. – T. 13. – C. 263-364.
46. Kawamura Y. et al. Rapidly solidified powder metallurgy Mg₉₇Zn₁Y₂ alloys with excellent tensile yield strength above 600 MPa //Materials Transactions. – 2001. – T. 42. – №. 7. – C. 1172-1176.
47. Kawamura Y. et al. Elevated temperature Mg 97 Y 2 Cu 1 alloy with long period ordered structure //Scripta Materialia. – 2006. – T. 55. – №. 5. – C. 453-456.
48. Kawamura Y., Yamasaki M. Formation and mechanical properties of Mg₉₇Zn₁RE₂ alloys with long-period stacking ordered structure //Materials Transactions. – 2007. – T. 48. – №. 11. – C. 2986-2992.
49. Homma T., Kunito N., Kamado S. Fabrication of extraordinary high-strength magnesium alloy by hot extrusion //Scripta Materialia. – 2009. – T. 61. – №. 6. – C. 644-647.
50. Gröbner J., Schmid-Fetzer R. Thermodynamic modeling of the Mg–Ce–Gd–Y system //Scripta Materialia. – 2010. – T. 63. – №. 7. – C. 674-679.
51. Yamasaki M., Kawamura Y. Thermal diffusivity and thermal conductivity of Mg–Zn–rare earth element alloys with long-period stacking ordered phase //Scripta Materialia. – 2009. – T. 60. – №. 4. – C. 264-267.
52. Zhang J., Pan F., Bai C. Microstructure and Deformation Behavior of Mg–Zn–Al–Re Magnesium Alloy //Characterization of Minerals, Metals, and Materials. – 2012. – C. 421-426.
53. Prasad A. et al. Production of High Purity Mg–X Rare Earth Binary Alloys using Zr //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications, 2013. – T. 765. – C. 301-305.

54. Ma C. et al. Tensile properties of extruded ZK60–RE alloys //Materials Science and Engineering: A. – 2003. – T. 349. – №. 1. – C. 207-212.
55. Abe E. et al. Long-period ordered structure in a high-strength nanocrystalline Mg-1 at% Zn-2 at% Y alloy studied by atomic-resolution Z-contrast STEM //Acta Materialia. – 2002. – T. 50. – №. 15. – C. 3845-3857.
56. Okuda H. et al. In situ measurements on stability of long-period stacking-ordered structures in Mg 85 Y 9 Zn 6 alloys during heating examined by multicolor synchrotron radiation small-angle scattering //Scripta Materialia. – 2014. – T. 75. – C. 66-69.
57. Wu L. Mechanical behavior and the role of deformation twinning in wrought magnesium alloys investigated using neutron and synchrotron X-ray diffraction //Doctoral Dissertations. – 2009. – C. 642.
58. Máthis K. et al. Investigation of tension–compression asymmetry of magnesium by use of the acoustic emission technique //Materials Science and Engineering: A. – 2011. – T. 528. – №. 18. – C. 5904-5907.
59. Dobroň P. et al. Acoustic emission during stress relaxation of pure magnesium and AZ magnesium alloys //Materials Science and Engineering: A. – 2007. – T. 462. – №. 1. – C. 307-310.
60. Matsuda M. et al. Interaction between long period stacking order phase and deformation twin in rapidly solidified Mg 97 Zn 1 Y 2 alloy //Materials Science and Engineering: A. – 2004. – T. 386. – №. 1. – C. 447-452.
61. Matsuda M. et al. Variation of long-period stacking order structures in rapidly solidified Mg 97 Zn 1 Y 2 alloy //Materials Science and Engineering: A. – 2005. – T. 393. – №. 1. – C. 269-274.
62. Lisitsyn V. et al. The role of Ca microalloying on the microstructure and corrosion behavior of Mg–6Zn–Mn–(0.5–2) Si alloys //Corrosion Science. – 2009. – T. 51. – №. 4. – C. 776-784.
63. Cheng Y. et al. Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2009. – T. 19. – №. 3. – C. 517-524.