

Научная статья

УДК 621.762.2:542.913

doi: 10.17223/24135542/37/2

## **Закономерности формирования структуры магниевых сплавов, легированных РЗМ (Nd, Dy, Ho, Er)**

**Наталья Ивановна Каракчиева<sup>1</sup>, Владимир Данилович Валихов<sup>2</sup>,  
Иван Вячеславович Амеличкин<sup>3</sup>, Алексей Сергеевич Князев<sup>4</sup>,  
Виктор Иванович Сачков<sup>5</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Томский государственный университет, Томск, Россия*

*<sup>1</sup> karakchieva@mail.tsu.ru*

*<sup>2</sup> valihov.snobls@gmail.com*

*<sup>3</sup> amelichkinivan@gmail.com*

*<sup>4</sup> kas854@mail.ru*

*<sup>5</sup> vicsachkov@outlook.com*

**Аннотация.** Изучено влияние лигатур 49 ат. % Ti 49 ат. % Al 2 ат. % РЗМ (Nd, Dy, Ho, Er) на фазовый и структурный состав и механические свойства магниевого сплава Mg95. Методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии и испытаний на растяжение установлено, что легирование лигатурами 49 ат. % Ti 49 ат. % Al 2 ат. % РЗМ (Nd, Dy, Ho, Er) приводит к изменению параметров решетки, ориентации зерен и механических свойств. Наибольшая прочность ( $80 \pm 4$  МПа) и относительное удлинение ( $17,7 \pm 1,0\%$ ) достигнуты для магниевого сплава Mg95 при введении TiAlEr. Результаты демонстрируют перспективность применения РЗМ для модификации магниевых сплавов.

**Ключевые слова:** Mg95, магниевый сплав, легирование, неодим, диспрозий, гольмий, эрбий, механические свойства

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

**Для цитирования:** Каракчиева Н.И., Валихов В.Д., Амеличкин И.В., Князев А.С., Сачков В.И. Закономерности формирования структуры магниевых сплавов, легированных РЗМ (Nd, Dy, Ho, Er) // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 37. С. 20–28. doi: 10.17223/24135542/37/2

Original article

doi: 10.17223/24135542/37/2

## Structure formation regularities of magnesium alloys alloyed with REM (Nd, Dy, Ho, Er)

Natalia I. Karakchieva<sup>1</sup>, Vladimir D. Valihov<sup>2</sup>, Ivan V. Amelichkin<sup>3</sup>,  
Aleksy S. Knyazev<sup>4</sup>, Viktor I. Sachkov<sup>5</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>1</sup> karakchieva@mail.tsu.ru

<sup>2</sup> valihov.snobls@gmail.com

<sup>3</sup> amelichkinivan@gmail.com

<sup>4</sup> kas854@mail.ru

<sup>5</sup> vicsachkov@outlook.com

**Abstract.** The study is devoted to investigating the influence of 49 at.% Ti, 49 at.% Al, 2 at.% REM (Nd, Dy, Ho, Er) master alloys on the phase and structural composition, as well as the mechanical properties, of the Mg95 magnesium alloy. Using X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, and tensile testing, it was established that alloying with 49 at.% Ti, 49 at.% Al, 2 at.% REM (Nd, Dy, Ho, Er) results in changes to lattice parameters, grain orientation, and mechanical properties. The highest strength ( $80 \pm 4$  MPa) and elongation ( $17.7 \pm 1.0\%$ ) were achieved for the Mg95 magnesium alloy upon the addition of TiAlEr. The results demonstrate the potential of using rare-earth metals for the modification of magnesium alloys.

**Keywords:** Mg95, magnesium alloy, alloying, neodymium, dysprosium, holmium, erbium, mechanical properties

**Acknowledgments:** The work was carried out with the financial support of the Development Program of Tomsk State University (Priority 2030).

**For citation:** Karakchieva, N.I., Valihov, V.D., Amelichkin, I.V., Knyazev, A.S., Sachkov, V.I. Structure formation regularities of magnesium alloys alloyed with REM (Nd, Dy, Ho, Er). *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 37, 20–28. doi: 10.17223/24135542/37/2

### Введение

Магниевые сплавы известны своим легким весом и высокой прочностью, что делает их пригодными для различных применений, особенно в аэрокосмической и автомобильной промышленности. Добавление редкоземельных металлов (РЗМ) может улучшить их свойства, такие как коррозионная стойкость и механическая прочность. Свойства магниевых сплавов с РЗМ определяются растворимостью их в твердом магнии. Выбор элементов определяется их растворимостью в магнии, которая последовательно изменяется с увеличением атомного номера таких элементов, что влияет на склонность к упрочнению при распаде магниевого твердого раствора [1].

Магниевые сплавы, обогащенные такими элементами, как неодим (Nd), диспрозий (Dy), гольмий (Ho) и эрбий (Er), обладают улучшенными свойствами,

среди которых микротвердость, коррозионная стойкость и механическая стабильность. Для Nd характерно низкое значение, а для Dy, Ho, Er – высокие значения растворимости в магнии. Легирующие элементы влияют на фазовый состав, обеспечивая создание сложнолегированного термически стабильного твердого раствора, гетерогенной дисперсной структуры, повышение термической стабильности и температуры коагуляции упрочняющих фаз, укрепление границ зерен. Структурообразование магниевых сплавов, легированных Nd, Dy, Ho и Er, имеет определенные закономерности, на которые влияют различные методы обработки и фазовые превращения [2, 3]. Добавление РЗМ приводит к уменьшению размера зерен сплава, что, в свою очередь, улучшает пластичность и прочность [4]. Также введение РЗМ в состав магниевого сплава снижает анизотропию [5, 6].

Методы предварительной деформации, такие как прокатка, могут значительно изменять микроструктуру и характеристики старения структуры сплавов Mg–РЗМ. Этот метод способствует образованию двойных кристаллов, которые служат центрами зародышеобразования осажденных фаз [7].

При введении La, Ce, Pr, Nd увеличиваются предел прочности и предел текучести (как при комнатной температуре, так и при повышенной), причем возрастание уровня прочностных свойств связано с увеличением их растворимости в твердом растворе на основе магния (т.е. Mg–La < Mg–Ce < Mg–Pr < Mg–Nd). Легирование данными элементами приводит к увеличению пластичности, что связано с уменьшением величины зерна при введении малых количеств. При введении больших количеств РЗМ образуются хрупкие кристаллы фаз, что уменьшает пластичность. Пластичность Mg–Ce наименьшая из данных сплавов [7].

В настоящей работе исследованы закономерности изменения фазового состава, структуры зерна и механических свойств литых магниевых сплавов при введении лигатуры состава TiAlРЗМ (Nd, Dy, Ho, Er), полученной «гидридной технологией».

### **Материалы и методы**

Для получения лигатур состава 49 ат. % Ti 49 ат. % Al 2 ат. % РЗМ (РЗМ = Nd, Dy, Ho, Er) использовали порошки металлов титана (ПТЭМ-1), алюминия (99%, ТУ 1791-99-019-98), неодима (НМ-1), диспрозия (ДиМ-1), гольмия (ГоМ-1), эрбия (ЭрМ-1). Лигатуры получали «гидридной технологией» [8].

Легированные магниевые сплавы получали методом литья. Магний (Mg95, далее обозначен как Mg) в виде кубиков 60 × 30 × 30 прогревали в муфельной печи (160°C, 60 мин), далее закладывали в тигель-ковш (780°C), продували аргоном. Когда магний расплавлялся и температура достигала 740–750°C, с поверхности расплава снимали шлак и вводили лигатуру состава TiAlРЗМ (РЗМ = Nd, Dy, Ho, Er) в количестве 0,1 мас. %. Перемешивали расплав (45 с, 600 об./мин), и осуществляли разливку в предварительно прогретый кокиль (120–140°C).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре Shimadzu 6000 (Shimadzu Corporation, Киото, Япония) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Исследование микроструктуры проводили с использованием оптической микроскопии на микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40 MAT и с предварительным химическим травлением в растворе пикриновой кислоты. По полученным снимкам методом случайных секущих были определены средние размеры зерен в сплаве Mg95 с добавлением лигатур.

Микроструктуру исходных порошков и образцов лигатур изучали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU (Tescan, Брно, Чехия), оснащенный системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с безазотным детектором Ultim MAX 40.

Твердость образцов магниевых сплавов, легированных  $\text{TiAl(P3M)}$ , измеряли по методу Бринелля на универсальном твердомере Метолаб 703 (Метолаб, Москва, Россия) твердосплавным индентором с диаметром 2,5 мм, нагрузкой 31,25 кг и временем выдержки 20 с. Значение твердости определяли как средний результат измерения не менее 20 отпечатков индентора.

Микротвердость образцов легированного магниевого сплава после термомеханической обработки измеряли по методу Виккерса на приборе DM8 (AFFRI, Италия) с нагрузкой на индентор 50 г и временем выдержки 10 с. Значение микротвердости определяли как средний результат измерения не менее 20 отпечатков индентора.

Испытания на растяжение проводили согласно ГОСТ 1497–84 с использованием универсальной электромеханической испытательной машины Tinius Olsen 50ST.

## **Результаты и обсуждения**

Использование в качестве лигатур для магниевого сплава  $\text{TiAlP3M}$  (Nd, Dy, Ho, Er) создает принципиально новые композиции. Природа легирующего элемента влияет на кристаллическую структуру и механические свойства магниевого сплава. Исследование фазового состава образцов легированного магниевого сплава, показало, что идентифицируется практически 100% содержание фазы магния (карточка Mg\_194), что связано с низким содержанием лигатуры (0,1 мас. %) в составе образцов (рис. 1). Однако ориентация зерен и количественное преобладание зерен определенной ориентации отличаются (таблица). Так, если для литого сплава магния характерная ориентация зерен (002) в количестве 78%, при легировании лигатурой, содержащей неодим, значение близко к исходному сплаву (без добавления легирующих добавок) – 80%, то при легировании в составе с диспрозием оно уменьшается до 62%. В образцах магниевого сплава, легированного гольмием, преимущественная ориентация зерен (101) ~39%, эрбием – преимущественная ориентация (102) ~73%. Для всех образцов характерна анизотропия. Во всех образцах магниевого сплава сформировались частицы с неравномерными параметрами решетки. Определение наличия микронапряжения методами

Шеррера и Вильямсона–Холла показало, что при легировании Mg95 значение в микроискажениях параметров решеток, равное 0,38, характерно для образца Mg95–TiAlEr, 0,41 – Mg95–TiAlNd; 0,42 – Mg95–TiAlDy, Mg95–TiAlHo.

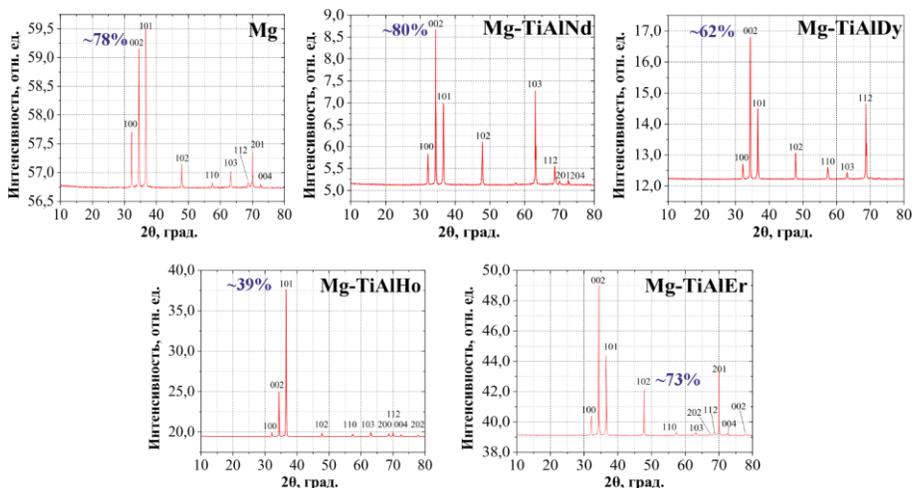


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов Mg95–TiAlP3M (P3M = Nd, Dy, Ho, Er), полученных методом литья

#### Параметры решетки исследуемых образцов

Параметры решетки, Å	Образцы				
	Mg95	Mg95–TiAlNd	Mg95–TiAlDy	Mg95–TiAlHo	Mg95–TiAlEr
<i>a</i>	3,2139	3,2101	3,2051	3,2070	3,2145
<i>c</i>	5,2150	5,2057	5,2130	5,2019	5,2200
Размер ОКР, нм	94	> 150	69	> 150	97
$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	0,4	0,1	0,2	0,1	1,0

В результате механических испытаний на одноосное растяжение при комнатной температуре образцов магниевых сплавов с P3M установлено, что повышенные значения относительного удлинения показывают образцы, в составе которых содержатся Nd – (15,4 ± 1,0)%, Dy – (15,0 ± 1,0)%, Er (17,7 ± 1,0)% (рис. 2). Образец сплава с содержанием в составе Ho показал меньшее значение относительного удлинения – (13,7 ± 1,0)%. Характер кривой напряжение–деформация для всех образцов одинаковый.

Значения механических свойств (условный предел текучести и предел прочности) в зависимости от состава лигатуры отличаются. Так, условный предел текучести для всех образцов с учетом погрешности измерения одинаков – (14 ± 2,0) МПа. Значения предела прочности отличаются и располагаются в следующем ряду по возрастанию: Ho (64 ± 4) МПа, Dy (67 ± 4) МПа, Nd (77 ± 4) МПа, Er (80 ± 4) МПа. С учетом ошибки измерения можно сгруппировать в порядке увеличения: (Dy, Ho)–(Nd, Er). Твердость по Бринеллю для всех образцов одинакова и составляет (49,5 ± 0,4) НВ.

Разницу в отклонении значений механических характеристик образцов магниевых сплавов при легировании можно провести по характеру излома образцов в результате испытаний на растяжение. Исходя из морфологии поверхности разрушения сплава Mg95 с различными легирующими составами (см. рис. 2), которая имеет характерный «ручьистый» узор, можно сделать вывод, что основным механизмом разрушения сплавов было хрупкое транскристаллитное разрушение.

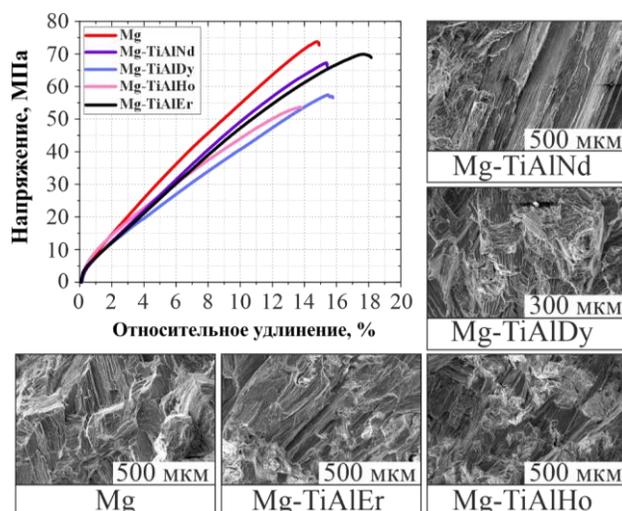


Рис. 2. Диаграмма одноосного растяжения сплавов Mg95–TiAlPЗМ: Mg – Mg95, Nd – Mg95–TiAlNd, Dy – Mg95–TiAlDy, Ho – Mg95–TiAlHo, Er – Mg95–TiAlEr

Структура сплава Mg95–TiAlPЗМ (PЗМ = Nd, Ho, Er) на разрушенной поверхности представлена типичными ступенями хрупкого разрушения, однако в объеме сплава встречаются нерастворившиеся включения лигатуры TiAlPЗМ. Структура поверхности разрушения сплава Mg95–TiAlDy характерна для квазихрупкого разрушения с редкими частицами лигатуры неправильной формы с размерами 50–80 мкм.

Таким образом, при легировании магниевого сплава PЗМ можно построить график зависимости изменения механических характеристик от природы третьего металла в составе лигатуры (рис. 3). Видно, что наблюдается разброс среди всех параметров:

- условный предел текучести: одинаковое значение (13–14 МПа) для всех образцов; минимальные различия могут указывать на схожесть базовой структуры;

- предел прочности: исходный сплав Mg95 и Mg95–TiAlEr имеют более высокие значения (близкие по величине) предела прочности (84 и 80 МПа); сплав Mg95–TiAlHo имеет наименьшую прочность (64 МПа);

- твердость по Бринеллю: значение практически стабильно для всех образцов (49–50 НВ); незначительные колебания в пределах погрешности измерений;

– относительное удлинение варьирует от 13,7% (Mg95–TiAlHo) до 17,7% (Mg95–TiAlEr).

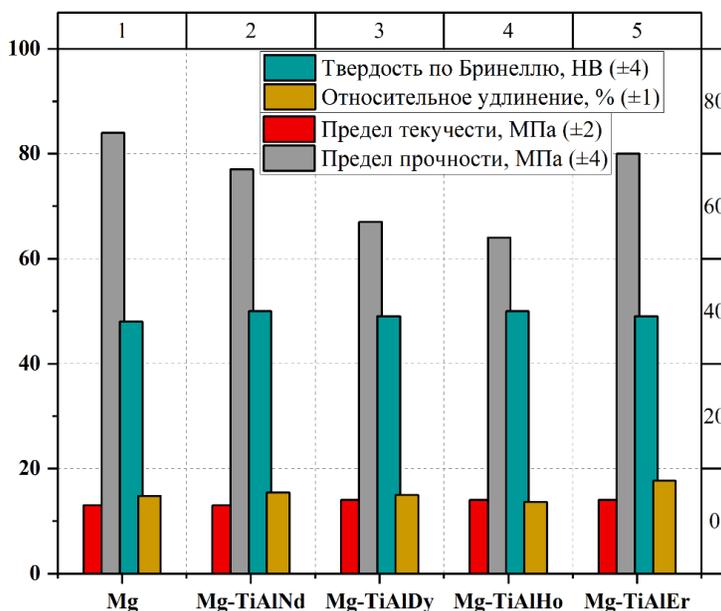


Рис. 3. Зависимости изменения механических свойств легированных магниевых сплавов от природы РЗМ (Nd, Dy, Ho, Er) по сравнению с исходным сплавом Mg95

Таким образом, наблюдается обратная зависимость между пределом прочности и относительным удлинением (см. рис. 3): максимальное удлинение (17,7%) при высокой прочности (80 МПа) характерно для сплава Mg95–TiAlEr; минимальное удлинение (13,7%) и низкая прочность (64 МПа) – для сплава Mg95–TiAlHo.

### Выводы

Введение различных редкоземельных металлов влияет на механические свойства легированного магниевого сплава Mg95.

Наилучшее сочетание прочности и пластичности характерно для сплава Mg95–TiAlEr, что делает его наиболее перспективным для применения в высокотехнологичных отраслях.

Легирование магниевого сплава лигатурами состава TiAlPЗМ (PЗМ = Nd, Dy, Ho, Er) не приводит к пределу текучести (13–14 МПа) и твердости по Виккерсу (48–50 НВ) для всех образцов, однако приводит к уменьшению значений относительного удлинения в ряду Nd (15,4 ± 1,0)–Dy (15,0 ± 1,0)–Ho (13,7 ± 1,0), но к увеличению до (17,7 ± 1,0)% для образца состава Mg95–TiAlEr.

Сплав Mg95–TiAlEr имеет более высокие значения прочности – (80 ± 4) МПа по сравнению со сплавом Mg95–TiAlHo – (64 ± 4) МПа.

В дальнейшей работе по данной тематике планируются исследования влияния термомеханической обработки (ТМО) на структуру и свойства магниевых сплавов с лигатурами TiAlPЗМ. На данный момент в этом направлении проведена прокатка образцов. Термомеханическую обработку проводили в многопроходной продольной прокатке с общей степенью осадки заготовок 80%, нагретых до температуры 350–400°C. Прокатку проводили на электромеханических вальцах ВЭМ-3 СМ. Результаты измерения микротвердости по Виккерсу сплавов Mg95 с лигатурами TiAlPЗМ показали значения от 48 до 50 НВ.

#### Список источников

1. Рохлин Л. Л. Закономерности влияния различных редкоземельных металлов в магниевых сплавах на их прочностные свойства // Вестник Концерна ВКО «Алмаз–Антей». 2020. № 3. С. 38–44.
2. Lyon P. Magnesium alloys containing heavy rare earths. 2011. URL: <https://patents.google.com/patent/US20130195714A1/en>
3. Kong L. Two main and a new type rare earth elements in Mg alloys // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. Vol 1 (242). P. 12–26.
4. Liu H., Huang H., Sun J.P. Microstructure and mechanical properties of Mg–RE–TM cast alloys containing long period stacking ordered phases // Acta Metallurgica Sinica. 2019. Vol. 32. P. 269–285.
5. Петров А.А., Сперанский К.А. Магниевые сплавы: перспективные отрасли применения, преимущества и недостатки (обзор). Часть 2. Механизм деформации и анизотропия механических свойств магниевых сплавов // Труды ВИАМ. 2021. № 11 (105). С. 12–24.
6. Бецофен С.Я. Исследование текстуры и анизотропии механических свойств сплавов магния с РЗМ // Технология легких сплавов. 2012. № 1. С. 31–38.
7. Huang M. Effect of pre-compression deformation on aging precipitation behavior and mechanical properties of Mg–5Sn alloy // Journal of Materials Research and Technology. 2023. Vol. 27. P. 7645–7655.
8. Пат. № 2804402 С1 Российская Федерация, МПК С22С 1/04, В22Ф 3/12. Способ получения сплавов на основе интерметаллидов / В.И. Сачков, И.А. Жуков, Н.И. Каракчиева и др. № 2022122233 : заявл. 16.08.2022 : опубл. 28.09.2023.

#### References

1. Rokhlin, L. L. Effect of various rare-earth metals in magnesium alloys on their strength properties. *Journal of «Almaz – Antey» Air and Space Defence Corporation*. 2020, 3, 38–44. doi: 10.38013/2542-0542-2020-3-38-44
2. Lyon P. *Magnesium alloys containing heavy rare earths*. 2011. URL: <https://patents.google.com/patent/US20130195714A1/en>
3. Kong, L. Two main and a new type rare earth elements in Mg alloys. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017, 1 (242), 12–26.
4. Liu, H.; Huang, H.; Sun, JP. Microstructure and mechanical properties of Mg–RE–TM cast alloys containing long period stacking ordered phases. *Acta Metallurgica Sinica*. 2019, 32, 269–285.
5. Petrov, A.A.; Speransky, K.A. Magnesium alloys: prospective industries of application, advantages and disadvantages (review) Part 2. Mechanism of deformation and anisotropy of mechanical properties of magnesium alloys. *Proceedings of VIAM*. 2021, 11 (105), 12–24.
6. Betsofen S. The Investigation of Texture and Mechanical Property Anisotropy in Rare Earth Metal-Bearing Magnesium Alloys. *Light alloy technology*. 2012, 1, 31–38.

7. Huang, M. Effect of pre-compression deformation on aging precipitation behavior and mechanical properties of Mg–5Sn alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023, 27, 7645–7655.
8. Patent No. 2804402 C1 Russian Federation, IPC C22C 1/04, B22F 3/12. *Sposob polucheniya splavov na osnove intermetallidov* [Method for producing alloys based on intermetallic compounds] / V.I. Sachkov, I.A. Zhukov, N.I. Karakchieva et al. No. 2022122233: declared 16.08.2022: published 28.09.2023.

***Сведения об авторах:***

**Каракчиева Наталья Ивановна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химических технологий Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

**Валихов Владимир Данилович** – младший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: valihov.snobls@gmail.com

**Амеличкин Иван Вячеславович** – младший научный сотрудник лаборатории химических технологий Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: amelichkinivan@gmail.com

**Князев Алексей Сергеевич** – доктор химических наук, и.о. декана химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kas854@mail.ru

**Сачков Виктор Иванович** – доктор химических наук, заведующий лабораторией химических технологий Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: vicsachkov@outlook.com

***Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.***

***Information about the authors:***

**Karakchieva Natalia I.** – PhD, Senior Researcher at the Laboratory of Chemical Technologies at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

**Valikhov Vladimir D.** – Junior Research Fellow at the Laboratory of Nanotechnology Metallurgy at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: valihov.snobls@gmail.com

**Amelichkin I.V.** – Junior Research Fellow at the Laboratory of Chemical Technologies at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: amelichkinivan@gmail.com

**Knyazev Aleksey S.** – Doctor of Sciences, Director of LLC “Engineering Chemical Technology Center”, Acting Dean of Department of Chemistry at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kas854@mail.ru

**Sachkov Viktor I.** – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Chemical Technologies Laboratory of Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: vicsachkov@outlook.com

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 31.01.2025; принята к публикации 04.04.2025  
The article was submitted 31.01.2025; accepted for publication 04.04.2025*