

# Frontier Materials & Technologies

Основан в 2008 г.

№ 3-2

2022

16+

Ежеквартальный  
научный журнал

**Учредитель** – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

*Главный редактор*

**Криштал Михаил Михайлович**, д. ф.-м. н., профессор

*Заместитель главного редактора по направлению  
«Металлургия и материаловедение»*

**Мерсон Дмитрий Львович**, д. ф.-м. н., профессор

*Заместитель главного редактора по направлению  
«Машиностроение и машиноведение»*

**Шайкин Александр Петрович**, д. т. н., профессор

*Заместитель главного редактора по направлению  
«Сварка, родственные процессы и технологии»*

**Ковтунов Александр Иванович**, д. т. н., доцент

**Редакционная коллегия:**

**Бочкарев Петр Юрьевич**, д. т. н., профессор

**Бржозовский Борис Максович**, д. т. н., профессор

**Виноградов Алексей Юрьевич**, д. т. н., к. ф.-м. н., профессор

**Гаврюшин Сергей Сергеевич**, д. т. н., профессор

**Герштейн Грегори**, д. т. н.

**Глезер Александр Маркович**, д. ф.-м. н., профессор

**Гречников Федор Васильевич**, академик РАН, д. т. н., профессор

**Денисенко Александр Федорович**, д. т. н., профессор

**Казаков Александр Анатольевич**, д. т. н., профессор

**Карпов Михаил Иванович**, член-корреспондент РАН, д. т. н., профессор

**Кацман Александр Владимирович**, к. ф.-м. н.

**Кудря Александр Викторович**, д. т. н., профессор

**Кузьмин Сергей Викторович**, член-корреспондент РАН, д. т. н., профессор

**Ларшин Василий Петрович**, д. т. н., профессор

**Макаров Алексей Викторович**, член-корреспондент РАН, д. т. н.

**Макимова Светлана Васильевна**, д. т. н.

**Мулюков Радик Рафикович**, член-корреспондент РАН, д. ф.-м. н., профессор

**Наймарк Олег Борисович**, д. ф.-м. н., профессор

**Носов Николай Васильевич**, д. т. н., профессор

**Пилинский Александр Вениаминович**, к. т. н., доцент

**Романов Алексей Евгеньевич**, д. ф.-м. н., профессор

**Рубаник Василий Васильевич**, д. т. н.

**Старобинский Рудольф Натанович**, д. т. н., профессор

**Сундер Рамасуббу**, член Индийской академии наук, к. т. н.

**Табаков Владимир Петрович**, д. т. н., профессор

**Худобин Леонид Викторович**, д. т. н., профессор

**Шишков Владимир Александрович**, д. т. н.

**Эстрин Юрий Захарович**, д. ф.-м. н., профессор

До декабря 2021 года журнал выходил под названием «Вектор науки Тольяттинского государственного университета».

Индексируется в Scopus. Включен в Перечень ВАК, ядро РИНЦ. Доступен в Crossref, Google Scholar.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-83040 от 31 марта 2022 г.).

*Компьютерная верстка:*  
**Н.А. Никитенко**

*Ответственный/технический редактор:*  
**Н.А. Никитенко**

**Адрес редакции:** 445020, Россия, Самарская область, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14  
Тел.: (8482) 44-91-74  
E-mail:  
**vektornaukitgu@yandex.ru**

*Сайт:*  
<https://vektornaukitech.ru>

Подписано в печать  
30.09.2022.

Выход в свет 01.12.2022.

Формат 60×84 1/8.

Печать цифровая.

Усл. п. л. 13,5.

Тираж 25 экз. Заказ 3-349-22.

Цена свободная.

## СВЕДЕНИЯ О ЧЛЕНАХ РЕДКОЛЛЕГИИ

*Главный редактор*

**Кристал Михаил Михайлович**, доктор физико-математических наук, профессор, ректор (Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия).

*Заместитель главного редактора по направлению «Металлургия и материаловедение»*

**Мерсон Дмитрий Львович**, доктор физико-математических наук, профессор, директор Научно-исследовательского института перспективных технологий (Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия).

*Заместитель главного редактора по направлению «Машиностроение и машиноведение»*

**Шайкин Александр Петрович**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Энергетические машины и системы управления» (Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия).

*Заместитель главного редактора по направлению «Сварка, родственные процессы и технологии»*

**Ковтунов Александр Иванович**, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы» (Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия).

*Редакционная коллегия:*

**Бочкарев Петр Юрьевич**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технология машиностроения и прикладная механика» (Камышинский технологический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета, Камышин, Россия), профессор кафедры «Техническое обеспечение АПК» (Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова, Саратов, Россия).

**Бржозовский Борис Максевич**, доктор технических наук, профессор главный научный сотрудник лаборатории теории механизмов и структуры машин (Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия).

**Виноградов Алексей Юрьевич**, доктор технических наук, кандидат физико-математических наук, профессор факультета механической и промышленной инженерии (Норвежский университет науки и технологии, Тронхейм, Норвегия).

**Гаврюшин Сергей Сергеевич**, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией компьютерных систем автоматизации производства и цифровых технологий (Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Москва, Россия).

**Герштейн Грегори**, доктор технических наук, заведующий лабораторией (Ганноверский университет имени Готфрида Вильгельма Лейбница, Ганновер, Германия).

**Глезер Александр Маркович**, доктор физико-математических наук, профессор, директор Научного центра металловедения и физики материалов (Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина, Москва, Россия).

**Гречников Федор Васильевич**, академик РАН, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой обработки металлов давлением (Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия).

**Денисенко Александр Федорович**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технология машиностроения, станки и инструменты» (Самарский государственный технический университет, Самара, Россия).

**Казаков Александр Анатольевич**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Металлургические и литейные технологии», руководитель научно-испытательной лаборатории «Металлургическая экспертиза» (Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия).

**Карпов Михаил Иванович**, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией материаловедения (Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия).

**Кацман Александр Владимирович**, кандидат физико-математических наук, PhD, старший научный сотрудник (Технион – Израильский технологический институт, Хайфа, Израиль).

**Кудря Александр Викторович**, доктор технических наук, профессор, заместитель заведующего кафедрой металловедения и физики прочности (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия).

**Кузьмин Сергей Викторович**, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, первый проректор, профессор кафедры «Оборудование и технология сварочного производства» (Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия).

**Ларшин Василий Петрович**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии машиностроения (Одесский национальный политехнический университет, Одесса, Украина).

**Макаров Алексей Викторович**, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, главный научный сотрудник, заведующий отделом материаловедения и лабораторией механических свойств (Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия).

**Макимова Светлана Васильевна**, доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом «Физико-химические процессы пайки» (Институт электросварки им. Е.О. Патона Национальной академии наук Украины, Киев, Украина).

**Мулюков Радик Рафикович**, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор, директор (Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук, Уфа, Россия).

**Наймарк Олег Борисович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией «Физические основы прочности» (Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия).

**Носов Николай Васильевич**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технология машиностроения, станки и инструменты» (Самарский государственный технический университет, Самара, Россия).

**Пилинский Александр Вениаминович**, кандидат технических наук, доцент, MSME (Master of Science in Mechanical Engineering), менеджер («Реймер Металс Корпорейшн», Лос-Анджелес, США).

**Романов Алексей Евгеньевич**, доктор физико-математических наук, профессор Института перспективных систем передачи данных, руководитель научно-исследовательского центра перспективных функциональных материалов и лазерных коммуникационных систем (Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия)

**Рубаник Василий Васильевич**, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, заведующий лабораторией физики металлов (Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, Витебск, Республика Беларусь).

**Старобинский Рудольф Натанович**, доктор технических наук, профессор, научный консультант (консалтинг-бюро “Prof. Starobinski. Silencers. Consulting and Engineering”, Гамбург, Германия).

**Сундер Рамасуббу**, член Индийской академии наук, кандидат технических наук, директор (“BISS (P) Ltd”, Бангалор, Индия).

**Табakov Владимир Петрович**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Инновационные технологии в машиностроении» (Ульяновский государственный технический университет, Ульяновск, Россия).

**Худобин Леонид Викторович**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Инновационные технологии в машиностроении» (Ульяновский государственный технический университет, Ульяновск, Россия).

**Шишков Владимир Александрович**, доктор технических наук, начальник технического отдела (ООО «Палладио», Тольятти, Россия).

**Эстрин Юрий Захарович**, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры инженерных материалов (Университет им. Монаша, Мельбурн, Австралия).

---

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Ударная вязкость титанового сплава ВТ6 с ультрамелкозернистой структурой, полученной методом равноканального углового прессования</b> Модина Ю.М., Дьяконов Г.С., Стоцкий А.Г., Мифтахов Д.Т., Семенова И.П. ....	7
<b>Выбор межатомных потенциалов для моделирования экстремальных воздействий в решетке вольфрама</b> Моркина А.Ю., Тувалев И.И., Дмитриев С.В., Бебихов Ю.В., Семенов А.С., Шарاپова Ю.Р. ....	16
<b>Влияние интенсивной пластической деформации на механические свойства чистого цинка</b> Поленок М.В., Хафизова Э.Д., Исламгалиев Р.К. ....	25
<b>Исследование влияния соотношения реакционных газов при осаждении покрытия системы Ti-Al-C-N на износостойкость режущего инструмента</b> Рамазанов К.Н., Варданян Э.Л., Мухамадеев В.Р., Назаров А.Ю., Мухамадеев И.Р., Николаев А.А. ....	32
<b>Структурно-фазовые превращения в Zn-Li-Mg сплаве, подвергнутом интенсивной пластической деформации кручением</b> Ситдииков В.Д., Кулясова О.Б., Ситдиикова Г.Ф., Исламгалиев Р.К., Женг Ю. ....	44
<b>Формирование покрытий методом плазменно-электролитического оксидирования на сверхупругом сплаве Ti-18Zr-15Nb в кальцийсодержащих электролитах</b> Фаррахов Р.Г., Аубакирова В.Р., Горбатков М.В., Лебедев Ю.А., Парфенов Е.В. ....	56
<b>Исследование влияния температурно-скоростных условий на механические свойства биорезорбируемого цинкового сплава Zn-4Ag-Cu в процессе равноканального углового прессования</b> Фахретдинова Э.И., Хафизова Э.Д., Асфандияров Р.Н., Рааб Г.И., Исламгалиев Р.К., Семенов А.С. ....	68
<b>Термическая стабильность структуры стали ЭИ-961Ш после комбинированной обработки</b> Фрик А.А., Никитина М.А., Исламгалиев Р.К. ....	79
<b>Планарные сверхструктурные дефекты в сплавах сверхструктуры L1<sub>0</sub></b> Халиков А.Р., Бебихов Ю.В., Корзникова Е.А., Дмитриев С.В. ....	90
<b>Структура и механические свойства алюминиевого сплава АК12Д, подвергнутого обработке трением с перемешиванием</b> Халикова Г.Р., Закирова Г.Р., Фархутдинов А.И., Корзникова Е.А., Трифионов В.Г. ....	99
<b>НАШИ АВТОРЫ</b> .....	109

---

## CONTENT

<b>Impact strength of VT6 titanium alloy with the ultra-fine grain structure produced by the equal-channel angular pressing method</b> Modina Iu.M., Dyakonov G.S., Stotskiy A.G., Miftakhov D.T., Semenova I.P. ....	7
<b>The selection of interatomic potentials for simulation of extreme actions within the tungsten lattice</b> Morkina A.Yu., Tuvalev I.I., Dmitriev S.V., Bebikhov Yu.V., Semenov A.S., Sharapova Yu.R. ....	16
<b>The influence of severe plastic deformation on mechanical properties of pure zinc</b> Polenok M.V., Khafizova E.D., Islamgaliev R.K. ....	25
<b>The study of influence of the reaction gases ratio at the Ti–Al–C–N coating deposition on the cutting tool wear resistance</b> Ramazanov K.N., Vardanyan E.L., Mukhamadeev V.R., Nazarov A.Yu., Mukhamadeev I.R., Nikolaev A.A. ....	32
<b>Structural-phase transformations in the Zn–Li–Mg alloy exposed to the severe plastic torsion deformation</b> Sitdikov V.D., Kulyasova O.B., Sitdikova G.F., Islamgaliev R.K., Zheng Yu. ....	44
<b>The formation of PEO coatings on the superelastic Ti–18Zr–15Nb alloy in calcium-containing electrolytes</b> Farrakhov R.G., Aubakirova V.R., Gorbakov M.V., Lebedev Yu.A., Parfenov E.V. ....	56
<b>The study of influence of temperature and speed conditions on the mechanical properties of bioresorbable Zn–4Ag–Cu zinc alloy during equal-channel angular pressing</b> Fakhretdinova E.I., Khafizova E.D., Asfandiyarov R.N., Raab G.I., Islamgaliev R.K., Semenov A.S. ....	68
<b>Thermal stability of the ЭИ-961III steel structure after combined processing</b> Frik A.A., Nikitina M.A., Islamgaliev R.K. ....	79
<b>Planar superstructural defects in the alloys with <math>L1_0</math> superstructure</b> Khalikov A.R., Bebikhov Yu.V., Korzniikova E.A., Dmitriev S.V. ....	90
<b>The structure and mechanical properties of the AK12D (Al–Si–Cu–Ni–Mg) aluminum alloy subjected to friction stir processing</b> Khalikova G.R., Zakirova G.R., Farkhutdinov A.I., Korzniikova E.A., Trifonov V.G. ....	99
<b>OUR AUTHORS</b> .....	109



## Ударная вязкость титанового сплава ВТ6 с ультрамелкозернистой структурой, полученной методом равноканального углового прессования

© 2022

*Модина Юлия Михайловна*<sup>\*1</sup>, кандидат технических наук, младший научный сотрудник  
*Дьяконов Григорий Сергеевич*<sup>2</sup>, кандидат технических наук, научный сотрудник  
*Стоцкий Андрей Геннадиевич*<sup>3</sup>, младший научный сотрудник  
*Мифтахов Данил Тимурович*, оператор электронно-вычислительных и вычислительных машин  
*Семенова Ирина Петровна*<sup>4</sup>, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник  
*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)*

\*E-mail: modina\_yulia@mail.ru

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7836-3990>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5389-5547>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2667-1115>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1857-9909>

Поступила в редакцию 04.05.2022

Принята к публикации 13.07.2022

**Аннотация:** Широкое использование двухфазных титановых сплавов в авиадвигателестроении, а также стремительное развитие данной отрасли подразумевают всё более жесткие требования к конструкционным материалам и увеличению их надежности, прочностных и эксплуатационных свойств. Формирование ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния в металлах и сплавах методами интенсивной пластической деформации (ИПД) позволяет достичь высоких прочностных показателей. Однако важным аспектом УМЗ материалов является их структурный и текстурный эффект, который может привести к сильной анизотропии их свойств. В связи с этим в работе исследовано влияние микроструктурных особенностей на механические свойства и ударную вязкость сплава ВТ6 после равноканального углового прессования (РКУП) и последующей деформации осадкой, имитирующей штамповку. Показано, что формирование УМЗ состояния в титановом сплаве ВТ6 с размером зерен около 0,4 мкм позволяет повысить предел прочности до 1250 МПа. Дополнительная осадка УМЗ сплава при  $T=750$  °C приводит к увеличению зерен до 0,5–1 мкм и снижению прочности до 1090 МПа в результате процессов возврата и рекристаллизации. Проведены испытания на ударную вязкость с концентратором V-типа при комнатной температуре, показано, что ударная вязкость УМЗ сплава ВТ6 составила 0,41 МДж/м<sup>2</sup>. Обнаружена анизотропия ударной вязкости в УМЗ сплаве ВТ6 после РКУП и дополнительной осадки ввиду металлографической и кристаллографической текстуры, сформированной в результате деформационной обработки. В направлении испытания № 1 значение ударной вязкости наименьшее и составляет 0,31 МДж/м<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** титановые сплавы; ВТ6; интенсивная пластическая деформация; ультрамелкозернистая структура; металлографическая и кристаллографическая текстура деформации; механические свойства; ударная вязкость.

**Благодарности:** Микроструктурные исследования и испытания на ударную вязкость выполнены за счет средств гранта Российского научного фонда № 21-79-10167. Механические испытания на растяжение выполнены за счет средств гранта в области науки из бюджета Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых (НОЦ-ГМУ-2021). Исследовательская часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ФГБОУ ВО «УГАТУ».

**Для цитирования:** Модина Ю.М., Дьяконов Г.С., Стоцкий А.Г., Мифтахов Д.Т., Семенова И.П. Ударная вязкость титанового сплава ВТ6 с ультрамелкозернистой структурой, полученной методом равноканального углового прессования // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 3. С. 7–15. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-7-15.

### ВВЕДЕНИЕ

Такие ответственные изделия, как лопатки компрессора газотурбинного двигателя (ГТД), работают в достаточно агрессивных условиях, в частности в условиях повышенных нагрузок в сочетании с термическим воздействием. Эти детали изготавливают из титановых сплавов, поскольку высокая удельная прочность в сочетании с жаропрочностью в необходимом диапазоне делают их особенно важными для авиации. Титановый сплав ВТ6 имеет широкое применение в авиастроении, и его значимость как конструкционного материала для данной отрасли остается высокой.

При создании все более мощных газотурбинных установок возникает необходимость модифицировать материал изделий. С одной стороны, разработка новых композиций сплавов требует больших затрат с точки зрения апробации сплава, проведения испытаний для аттестации его эксплуатационных свойств; с другой стороны, используемые классические методы деформационно-термических обработок (ДТО) для повышения механических свойств практически исчерпали свой потенциал. В отличие от стандартных ДТО, методы интенсивной пластической деформации (ИПД) показывают несравненно более высокие механические характеристики для многих материалов [1–3]. При ИПД наблюдается

не просто процесс измельчения структуры, а воздействие на фазовые и структурные составляющие, что приводит к более существенному повышению механических свойств [4; 5]. В этой связи ультрамелкозернистые (УМЗ) и наноструктурные (НС) материалы, получаемые методами ИПД и с использованием методов ИПД, вызывают большой интерес у исследователей.

Известно, что формирование УМЗ состояний в металлах и сплавах сопровождается структурно-фазовыми преобразованиями [6; 7] и изменением кристаллографической текстуры [8–10], от которых, в свою очередь, зависит комплекс механических свойств. Например, текстурированный материал вызывает сильную анизотропию механических свойств [11–13], что может негативно сказаться и на одной из важнейших характеристик конструкционных материалов – вязкости разрушения, которая отражает способность материала сопротивляться хрупкому разрушению и является структурно зависимой величиной [14].

Как правило, создание готового изделия требует нескольких технологических операций. Часто одной из последних операций, влияющей на структуру и механические свойства, является штамповка, которая проходит при относительно высоких температурах [15; 16]. Процесс формообразования УМЗ материалов показывает более высокую технологичность за счет проявления эффекта сверхпластичности и возможности понижения температуры штамповки [17; 18]. В связи с этим важной задачей является управление структурно-фазовым и текстурным состоянием УМЗ материала на каждом этапе формообразования с целью сохранения комплекса повышенных механических характеристик в конечном изделии.

Цель работы – исследование ударной вязкости и прочности титанового сплава ВТ6 в ультрамелкозернистом состоянии после равноканального углового прессования и дополнительной деформационно-термической обработки в виде осадки.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовался двухфазный титановый сплав ВТ6, полученный в горячекатаном состоянии, диаметром 20 мм. Исходный сплав в горячекатаном состоянии подвергался предварительной термической обработке (ТО) по следующему режиму: закалка в воду при температуре 960 °С, отжиг в течение 4 ч при температуре 675 °С с охлаждением на воздухе.

УМЗ состояние в заготовках ВТ6 формировали методом ИПД равноканальным угловым прессованием (РКУП) по режиму: 4 прохода по маршруту С при температуре 700 °С с углом пересечения каналов 120° ( $\epsilon=2,8$ ). Для имитации процесса формообразования деталей ГТД методом штамповки УМЗ заготовки подвергли ДТО, включающей в себя нагрев заготовки до  $T=750$  °С длительностью 30 мин, осадку ( $\epsilon=30$  %) при температуре 750 °С и охлаждение заготовки на воздухе.

Электронно-микроскопические исследования образцов (рис. 1) были проведены на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM 6390 при ускоряющем напряжении 20 кэВ и на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Механические испытания на растяжение малых плоских образцов (рис. 1) с рабочим сечением 0,5×1,0 мм и расчетной длиной 4 мм были проведены при комнатной температуре со скоростью  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup> на универсальной испытательной машине Instron 5982.

Испытания на ударную вязкость стандартных образцов размером 10×10×55 мм, вырезанных в продольном сечении заготовок после РКУП и РКУП+осадка, с концентратором напряжений V-типа были проведены при комнатной температуре на копре с падающим грузом Instron CEAST 9350 с погрешностью измерения 2 %. Для каждого состояния и направления испытывали по три образца, в результатах отражен разброс экспериментальных данных.

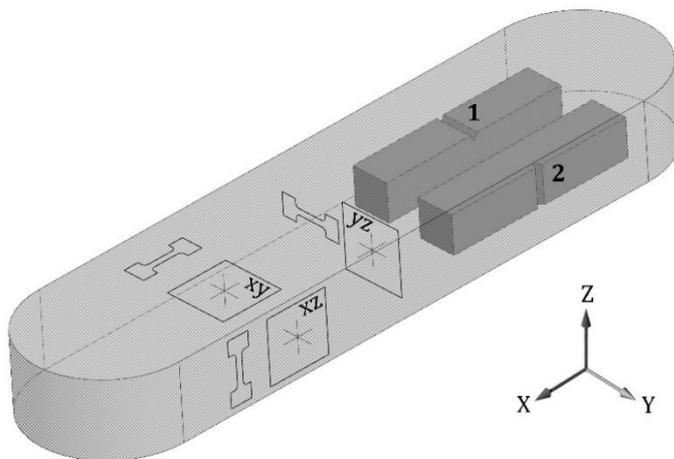


Рис. 1. Схема вырезки образцов на микроструктурные исследования (квадрат) и механические испытания на растяжение (гантель)

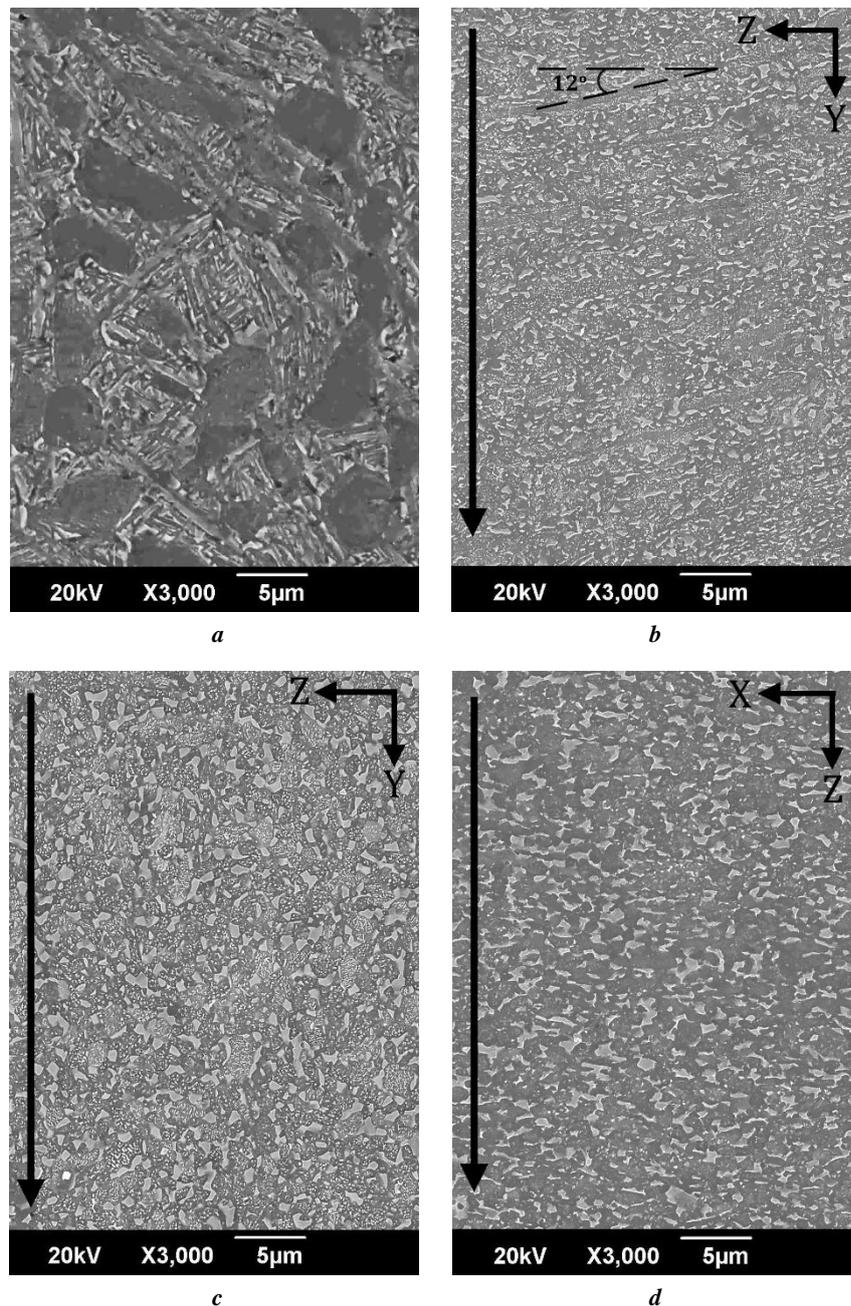
Fig. 1. The scheme of specimen cutoff for microstructure tests (box) and mechanical tension tests (dumb-bell shaped figure)

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплав после термической обработки характеризовался крупнозернистой глобулярно-пластинчатой структурой (рис. 2 а). Первичные  $\alpha$ -глобули имеют средний размер около 4 мкм, объемная доля первичных  $\alpha$ -глобулей составляет ~50 %. Пластинчатая составляющая сплава представлена чередующимися пластинами  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы.

После РКУП и РКУП+осадка микроструктура сплава ВТ6 была проанализирована в поперечном сечении –

YZ (рис. 2 б, 2 с). Микроструктура после РКУП характеризовалась остаточной первичной  $\alpha$ -фазой, окруженной смесью деформированных  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, размер которых составляет 0,4 мкм. Заметно, что в плоскости YZ первичная  $\alpha$ -фаза вытянута под углом примерно  $12^\circ$  по отношению к оси z (рис. 2 б). Большая часть пластинчатой  $\alpha+\beta$  составляющей преобразовалась в частицы равноосной формы. Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) после РКУП деформации



**Рис. 2.** Микроструктура сплава ВТ6:  
*a* – после термической обработки; *b* – после деформации методом РКУП, плоскость YZ;  
*c* – после РКУП+осадка, плоскость YZ; *d* – РКУП+осадка, плоскость XZ.  
 Стрелкой обозначено направление развития трещины при испытаниях KCV

**Fig. 2.** VT6 alloy microstructure:  
*a* – after heat treatment; *b* – after ECAP deformation, YZ plane;  
*c* – after ECAP+upset, YZ plane; *d* – ECAP+upset, XZ plane.  
 An arrow indicates the direction of crack development during KCV tests

формируется ультрамелкозернистая структура со средним размером зерен/субзерен 0,4 мкм (рис. 3 а). Большое количество зерен и субзерен имеют четко различимые границы. Характерная точечная дифракция указывает на преимущественно высокоугловую разориентировку зеренной структуры (рис. 3 а).

После дополнительной деформации осадкой после РКУП размер частиц увеличился до 0,5–1 мкм (рис. 2 с, 2 d). Зерна первичной  $\alpha$ -фазы вытянутой формы, наблюдавшиеся в микроструктуре после РКУП, потеряли свою целостность и стали больше не различимы в микроструктуре сплава после осадки. Исследование методом ПЭМ микроструктуры сплава после осадки также указывает на развитие процессов рекристаллизации и роста зерен до 1 мкм (рис. 3 b). Внутри таких зерен наблюдаются дислокационные скопления и вновь образующиеся границы фрагментов. Наличие характерных тяжей на картине дифракции указывает на формирование малоугловых разориентировок (рис. 3 b).

Результаты механических испытаний на растяжение титанового сплава ВТ6 в различных структурных состояниях приведены в таблице 1.

Предел прочности ( $\sigma_B$ ) титанового сплава ВТ6 в исходном состоянии составлял 990 МПа, формирование УМЗ состоянием методом РКУП позволило повысить значение до 1250 МПа с уменьшением пластичности до 4,5 %. Дополнительная деформация осадкой снижает прочность до 1079 МПа в плоскости ХZ и до 1089 МПа в плоскости YZ с увеличением общего ( $\delta$ ) и равномерного удлинения ( $\delta_p$ ) до 12,2 и 1,1 % соответственно, однако прочностные показатели выше, чем в крупнозернистом (КЗ) состоянии.

В таблице 2 представлены результаты испытаний на ударную вязкость (KCV) титанового сплава ВТ6 в различных структурных состояниях и направлениях испытаний.

Значение ударной вязкости титанового сплава ВТ6 в крупнозернистом состоянии составляло 0,48 МДж/м<sup>2</sup>,

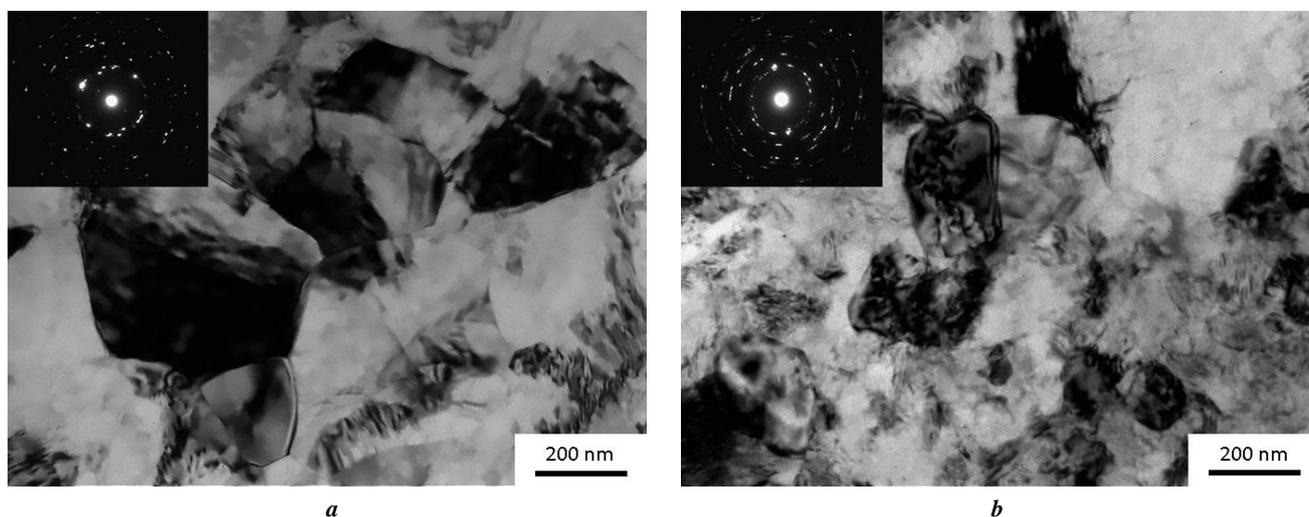


Рис. 3. Микроструктура в ПЭМ титанового сплава ВТ6 после: **a** – РКУП; **b** – РКУП+осадка (поперечное сечение – yz)  
 Fig. 3. VT6 titanium alloy microstructure in TEM after: **a** – ECAP; **b** – ECAP+upset (cross section – yz)

Таблица 1. Механические свойства титанового сплава ВТ6 в различных состояниях  
 Table 1. Mechanical properties of VT6 titanium alloy in different states

Состояние (плоскость)	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\delta_p$ , %
Крупнозернистое	990±20	920±20	13,0±1,0	4,5±0,5
УМЗ РКУП (YZ)	1250±25	1220±36	4,5±1,3	0,6±0,1
УМЗ (РКУП+осадка (ХZ))	1079±9	1039±15	12,2±1,5	1,1±0,3
УМЗ (РКУП+осадка (YZ))	1089±21	1066±27	9,0±0,1	0,7±0,2

Таблица 2. Ударная вязкость титанового сплава ВТ6 в различных состояниях  
Table 2. Impact strength of VT6 titanium alloy in different states

Состояние (направление)	KCV, МДж/м <sup>2</sup>	A, Дж	A <sub>z</sub> , Дж	A <sub>p</sub> , Дж
Крупнозернистое	0,48±0,02	38,4±0,9	14,4±1,0	24,0±0,8
УМЗ РКУП (YZ)	0,41±0,01	31,4±0,3	27,2±1,6	4,2±1,4
УМЗ РКУП+осадка (№ 1)	0,31±0,03	25,4±2,8	19,5±1,0	5,9±2,9
УМЗ РКУП+осадка (№ 2)	0,40±0,07	32,4±5,2	25,5±5,0	6,9±2,5

формирование УМЗ состояния методом РКУП снижает ударную вязкость до 0,41 МДж/м<sup>2</sup>. Дополнительная осадка в направлении № 2 позволяет сохранить ударную вязкость равной 0,4 МДж/м<sup>2</sup>, однако в направлении № 1 она снижается до 0,31 МДж/м<sup>2</sup>.

На рис. 4 а–d представлены изломы образцов из титанового сплава ВТ6 в различных состояниях после испытаний на ударную вязкость, типичные для титановых сплавов: имеют плоскую область, которая представлена волокнистой зоной с характерными для нее ямками разрушения, и сдвиговую кромку. Во всех состояниях изломы имеют матовую однородную поверхность, что свидетельствует о макропластическом характере разрушения.

Размер ямок разрушения волокнистой зоны в КЗ состоянии равен ~6 мкм, после РКУП – 2,4 мкм, после РКУП+осадка (YZ) – 2 мкм, после РКУП+осадка (XZ) – 1,9 мкм (рис. 4).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При деформации методом РКУП пластинчатая составляющая подверглась процессам фрагментации и глобуляризации, что привело к формированию мелких частиц средним размером 0,4 мкм. При этом микроструктурный анализ показал металлографическую текстуру, что свойственно материалу после деформации методом РКУП по маршруту С.

После РКУП заготовку подвергали нагреву и осадке при T=750 °C. Это привело к заметному росту глобулярных частиц α- и β-фазы, их размеры возросли до 0,5–1 мкм (рис. 2 с, 2 d). Схожая эволюция УМЗ структуры при осадке была рассмотрена на примере сплава ВТ8М-1 [19].

По результатам механических испытаний на растяжение видно, что предел прочности титанового сплава ВТ6 после РКУП на 25 % больше, чем в исходном горячекатаном состоянии, что связано со значительным измельчением зерен и увеличением плотности дислокаций в процессе ИПД (рис. 3 а). Однако пластичность после РКУП уменьшается почти в 3 раза, поскольку для УМЗ металлов и сплавов характерна ранняя локализация деформации. Дополнительная обработка осадкой

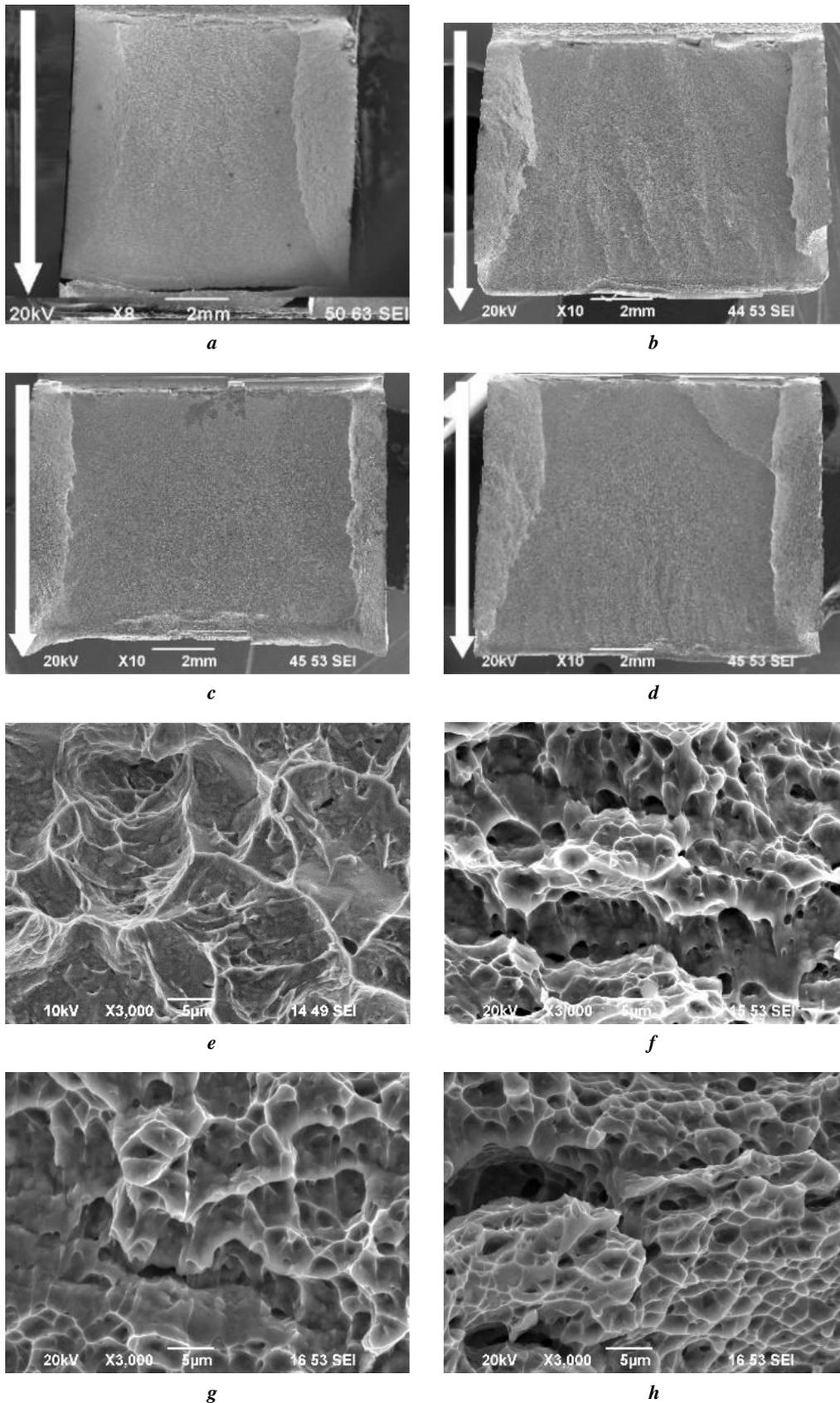
снижает значение прочности на ~13 % и повышает пластичность в 2–2,5 раза по сравнению с состоянием РКУП, подобное изменение прочности и пластичности сплава можно объяснить развитием процессов рекристаллизации.

Незначительная анизотропия прочностных свойств заготовки после РКУП+осадка по сечениям YZ и XZ может быть обусловлена металлографической и кристаллографической текстурой.

Видно, что для УМЗ состояний сохраняется тенденция снижения значений KCV при увеличении прочностных характеристик [20]. Было обнаружено, что образцы РКУП+осадка (№ 1) показали наименьшее значение KCV=0,31 МДж/м<sup>2</sup>. Причиной этого может служить металлографическая и кристаллографическая текстура образца. Влияние кристаллографической структуры на комплекс механических свойств и механизмы разрушения будут более подробно рассмотрены в следующих работах. Необходимо отметить, что полученное значение KCV=0,31 МДж/м<sup>2</sup> является допустимым для конструктивных применений в деталях ГТД (для деталей из ВТ6 по ОСТ 1 900006-86 KCV≥0,35 МДж/м<sup>2</sup>).

Разделение полной работы на ее составляющие – работу зарождения и распространения трещины – имеет большое значение, поскольку именно работа распространения трещины характеризует надежность материала. Работа зарождения трещины минимальна в КЗ состоянии и составляет 14,4 Дж. При формировании УМЗ структуры она заметно возрастает, например в случае образцов РКУП A<sub>z</sub>=27,2 Дж – почти в 2 раза больше по сравнению с исходным состоянием. Работа распространения трещины имеет противоположную закономерность: максимум – 24,0 Дж в КЗ состоянии, минимум – 4,2 Дж для РКУП. Полная работа разрушения образцов РКУП и РКУП+осадка (№ 2) практически одинакова и составляет около 31 Дж, однако работа зарождения трещины в состоянии РКУП больше и связана с более высокими прочностными свойствами по сравнению с РКУП+осадка.

Размер и плотность ямок волокнистой зоны на изломах образцов из титанового сплава ВТ6 в различных состояниях после испытаний на ударную вязкость зависит от размера зерен, особенностей микроструктуры,



**Рис. 4.** Изломы образцов титанового сплава ВТ6 в различных состояниях после испытаний на ударную вязкость: *a, e* – КЗ; *b, f* – РКVII; *c, g* – РКVII+осадка (yz); *d, h* – РКVII+осадка (xz).

*a-d* – РЭМ, общий вид, увеличение  $\times 10$ ; *e-h* – РЭМ, микрорельеф в центральной части излома, увеличение  $\times 3000$ .

Стрелками указано направление разрушения

**Fig. 4.** Fractures of VT6 titanium alloy specimens in different states after impact strength tests:

*a, e* – CG; *b, f* – ECAP; *c, g* – ECAP+upset (yz); *d, h* – ECAP+upset (xz).

*a-d* – SEM, general view, zoom  $\times 10$ ; *e-h* – SEM, micro-relief in the fracture central part, zoom  $\times 3000$ .

Arrows indicate fracture direction

которая была сформирована в процессе деформационно-термических обработок. Видно, что в КЗ состоянии микрорельеф состоит из крупных и глубоких ямок размером ~6 мкм (рис. 4 а, 4 е). Ямки разрушения РКУП и РКУП+осадка в направлении YZ немного вытянуты, имеют гладкую поверхность, что связано с пластическим течением (вытяжкой ямок) (рис. 4). Ямки разрушения РКУП+осадка более мелкие, что свидетельствует о меньшем размере и большей концентрации УМЗ структурных элементов, которые являются центром зарождения микрорельефа.

Таким образом, формирование УМЗ состояния позволяет получить высокие прочностные характеристики конструкционных титановых сплавов при удовлетворительном значении ударной вязкости, однако вопрос о текстурном влиянии на сопротивление разрушению требует дальнейшего более тщательного изучения.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано, что в результате деформации методом РКУП в сплаве ВТ6 была сформирована УМЗ структура со средним размером вторичных  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз 0,4 мкм. Это обеспечило повышение предела прочности сплава с 990 МПа в исходном состоянии до 1250 МПа после деформации методом РКУП.

2. В ходе операции осадки была проведена имитация процесса формовки УМЗ заготовки. Показано, что осадка УМЗ сплава ВТ6 при  $T=750$  °С ведет к развитию процессов рекристаллизации и увеличению размеров вторичных фаз до 0,5–1 мкм, что приводит к снижению предела прочности до 1090 МПа.

3. Установлено, что ударная вязкость KCV сплава ВТ6 с УМЗ структурой составляет 0,41 МДж/м<sup>2</sup>. Выявлено, что в результате деформации методом РКУП и последующей осадки наблюдается анизотропия величины ударной вязкости, что может быть обусловлено наличием металлографической и кристаллографической текстуры в образцах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mao Q., Liu Y., Zhao Y. A review on mechanical properties and microstructure of ultrafine grained metals and alloys processed by rotary swaging // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 896. Article number 163122. DOI: [10.1016/j.jallcom.2021.163122](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163122).
- Vinogradov A. Mechanical properties of ultrafine-grained metals: new challenges and perspectives // *Advanced Engineering Materials*. 2015. Vol. 17. № 12. P. 1710–1722. DOI: [10.1002/adem.201500177](https://doi.org/10.1002/adem.201500177).
- Estrin Y., Vinogradov A. Fatigue behaviour of light alloys with ultrafine grain structure produced by severe plastic deformation: An overview // *International Journal of Fatigue*. 2010. Vol. 32. № 6. P. 898–907. DOI: [10.1016/j.ijfatigue.2009.06.022](https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2009.06.022).
- Valiev R.Z. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties // *Nature Materials*. 2004. Vol. 3. № 8. P. 511–516. DOI: [10.1038/NMAT1180](https://doi.org/10.1038/NMAT1180).
- Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J. Mechanical properties of nanocrystalline materials // *Progress in Materials Science*. 2006. Vol. 51. № 4. P. 427–556. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2005.08.003](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.08.003).
- Langdon T.G., Furukawa M., Horita Z., Nemoto M. Using intense plastic straining for high-strain-rate superplasticity // *JOM*. 1998. Vol. 50. № 6. P. 41–45. DOI: [10.1007/S11837-998-0126-8](https://doi.org/10.1007/S11837-998-0126-8).
- Zhao Y., Liu J., Topping T.D., Lavernia E.J. Precipitation and aging phenomena in an ultrafine grained Al-Zn alloy by severe plastic deformation // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 851. Article number 156931. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.156931](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156931).
- Валиев Р.З., Жилиев А.П., Лэнгдон Т.Дж. Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения. СПб.: Эко-Вектор, 2017. 479 с.
- Edalati K., Bachmaier A., Beloshenko V.A., Beygelzimer Y., Blank V.D., Botta W.J., Bryla K., Cizek J., Divinski S., Enikeev N.A., Estrin Y., Faraji G. Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances // *Materials Research Letters*. 2022. Vol. 10. № 4. P. 163–256. DOI: [10.1080/21663831.2022.2029779](https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2029779).
- Suwas S., Ray R.K. *Crystallographic texture of materials*. London: Springer London, 2014. 260 p.
- Sitdikov V.D., Alexandrov I.V., Ganiev M.M., Fakhretidnova E.I., Raab G.I. Effect of temperature on the evolution of structure, crystallographic texture and the anisotropy of strength properties in the Ti Grade 4 alloy during continuous ECAP // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2015. Vol. 41. № 1. P. 44–51.
- Wagner F., Ouarem A., Richeton T., Toth L.S. Improving Mechanical Properties of cp Titanium by Heat Treatment Optimization // *Advanced Engineering Materials*. 2018. Vol. 20. № 4. Article number 1700237. DOI: [10.1002/adem.201700237](https://doi.org/10.1002/adem.201700237).
- Richeton T., Wagner F., Chen C., Toth L.S. Combined effects of texture and grain size distribution on the tensile behavior of  $\alpha$ -titanium // *Materials*. 2018. Vol. 11. № 7. Article number 1088. DOI: [10.3390/ma11071088](https://doi.org/10.3390/ma11071088).
- Boyer R., Welsch G., Collings E.W. *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. USA: ASM International, 1998. 1048 p.
- Moiseyev V.N. *Titanium alloys in Russia: Russian Aircraft and Aerospace Applications*. Boca Raton: CRC Press, 2005. 216 p.
- Ermachenko A.G., Lutfullin R.Ya., Mulyukov R.R. Advanced Technologies of Processing Titanium Alloys and Their Applications in Industry // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2011. Vol. 29. № 1. P. 68–82.
- Semenova I.P., Dyakonov G.S., Raab G.I., Grishina Y.F., Huang Y., Langdon T.G. Features of Duplex Microstructural Evolution and Mechanical Behavior in the Titanium Alloy Processed by Equal-Channel Angular Pressing // *Advanced Engineering Materials*. 2018. Vol. 20. № 8. Article number 1700813. DOI: [10.1002/adem.201700813](https://doi.org/10.1002/adem.201700813).
- Zherebtsov S.V., Kudryavtsev E.A., Salishchev G.A., Straumal B.B., Semiatin S.L. Microstructure evolution and mechanical behavior of ultrafine Ti-6Al-4V during low temperature superplastic deformation // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 121. P. 152–163. DOI: [10.1016/j.actamat.2016.09.003](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.09.003).

19. Dyakonov G.S., Semenova I.P., Lopatin N.V., Grishina Y.F., Melemchuk I.A. Microstructure evolution of titanium alloy VT8M-1 with globular-lamellar structure during deformation in temperature range of 650–800° C // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017. Vol. 8. № 1. P. 1–6. DOI: [10.1134/S2075113317010129](https://doi.org/10.1134/S2075113317010129).
20. Zherebtsov S.V., Kudryavtsev E., Kostjuchenko S., Malysheva S., Salishchev G. Strength and ductility-related properties of ultrafine grained two-phase titanium alloy produced by warm multiaxial forging // *Materials Science and Engineering A*. 2012. Vol. 536. P. 190–196. DOI: [10.1016/J.MSEA.2011.12.102](https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2011.12.102).
- REFERENCES**
- Mao Q., Liu Y., Zhao Y. A review on mechanical properties and microstructure of ultrafine grained metals and alloys processed by rotary swaging. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 896, article number 163122. DOI: [10.1016/j.jallcom.2021.163122](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163122).
  - Vinogradov A. Mechanical properties of ultrafine-grained metals: new challenges and perspectives. *Advanced Engineering Materials*, 2015, vol. 17, no. 12, pp. 1710–1722. DOI: [10.1002/adem.201500177](https://doi.org/10.1002/adem.201500177).
  - Estrin Y., Vinogradov A. Fatigue behaviour of light alloys with ultrafine grain structure produced by severe plastic deformation: An overview. *International Journal of Fatigue*, 2010, vol. 32, no. 6, pp. 898–907. DOI: [10.1016/j.ijfatigue.2009.06.022](https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2009.06.022).
  - Valiev R.Z. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties. *Nature Materials*, 2004, vol. 3, no. 8, pp. 511–516. DOI: [10.1038/NMAT1180](https://doi.org/10.1038/NMAT1180).
  - Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, 2006, vol. 51, no. 4, pp. 427–556. DOI: [10.1016/J.PMATSCI.2005.08.003](https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2005.08.003).
  - Langdon T.G., Furukawa M., Horita Z., Nemoto M. Using intense plastic straining for high-strain-rate superplasticity. *JOM*, 1998, vol. 50, no. 6, pp. 41–45. DOI: [10.1007/S11837-998-0126-8](https://doi.org/10.1007/S11837-998-0126-8).
  - Zhao Y., Liu J., Topping T.D., Lavernia E.J. Precipitation and aging phenomena in an ultrafine grained Al-Zn alloy by severe plastic deformation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 851, article number 156931. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.156931](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156931).
  - Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Lengdon T.Dzh. *Obemnye nanostrukturnye materialy: fundamentalnye osnovy i primeneniya* [Bulk nanostructured materials: fundamentals and applications]. Sankt Petersburg, Eko-Vektor Publ., 2017. 479 p.
  - Edalati K., Bachmaier A., Beloshenko V.A., Beygelzimer Y., Blank V.D., Botta W.J., Bryla K., Cizek J., Divinski S., Enikeev N.A., Estrin Y., Faraji G. Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances. *Materials Research Letters*, 2022, vol. 10, no. 4, pp. 163–256. DOI: [10.1080/21663831.2022.2029779](https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2029779).
  - Suwas S., Ray R.K. *Crystallographic texture of materials*. London, Springer London Publ., 2014. 260 p.
  - Sitdikov V.D., Alexandrov I.V., Ganiev M.M., Fakhretdinova E.I., Raab G.I. Effect of temperature on the evolution of structure, crystallographic texture and the anisotropy of strength properties in the Ti Grade 4 alloy during continuous ECAP. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2015, vol. 41, no. 1, pp. 44–51.
  - Wagner F., Ouarem A., Richeton T., Toth L.S. Improving Mechanical Properties of cp Titanium by Heat Treatment Optimization. *Advanced Engineering Materials*, 2018, vol. 20, no. 4, article number 1700237. DOI: [10.1002/adem.201700237](https://doi.org/10.1002/adem.201700237).
  - Richeton T., Wagner F., Chen C., Toth L.S. Combined effects of texture and grain size distribution on the tensile behavior of  $\alpha$ -titanium. *Materials*, 2018, vol. 11, no. 7, article number 1088. DOI: [10.3390/ma11071088](https://doi.org/10.3390/ma11071088).
  - Boyer R., Welsch G., Collings E.W. *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. USA, ASM International Publ., 1998. 1048 p.
  - Moiseyev V.N. *Titanium alloys in Russia: Russian Aircraft and Aerospace Applications*. Boca Raton, CRC Press Publ., 2005. 216 p.
  - Ermachenko A.G., Lutfullin R.Ya., Mulyukov R.R. Advanced Technologies of Processing Titanium Alloys and Their Applications in Industry. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2011, vol. 29, no. 1, pp. 68–82.
  - Semenova I.P., Dyakonov G.S., Raab G.I., Grishina Y.F., Huang Y., Langdon T.G. Features of Duplex Microstructural Evolution and Mechanical Behavior in the Titanium Alloy Processed by Equal-Channel Angular Pressing. *Advanced Engineering Materials*, 2018, vol. 20, no. 8, article number 1700813. DOI: [10.1002/adem.201700813](https://doi.org/10.1002/adem.201700813).
  - Zherebtsov S.V., Kudryavtsev E.A., Salishchev G.A., Straumal B.B., Semiatin S.L. Microstructure evolution and mechanical behavior of ultrafine Ti-6Al-4V during low temperature superplastic deformation. *Acta Materialia*, 2016, vol. 121, pp. 152–163. DOI: [10.1016/J.ACTAMAT.2016.09.003](https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2016.09.003).
  - Dyakonov G.S., Semenova I.P., Lopatin N.V., Grishina Y.F., Melemchuk I.A. Microstructure evolution of titanium alloy VT8M-1 with globular-lamellar structure during deformation in temperature range of 650–800° C. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2017, vol. 8, no. 1, pp. 1–6. DOI: [10.1134/S2075113317010129](https://doi.org/10.1134/S2075113317010129).
  - Zherebtsov S.V., Kudryavtsev E., Kostjuchenko S., Malysheva S., Salishchev G. Strength and ductility-related properties of ultrafine grained two-phase titanium alloy produced by warm multiaxial forging. *Materials Science and Engineering A*, 2012, vol. 536, pp. 190–196. DOI: [10.1016/J.MSEA.2011.12.102](https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2011.12.102).

## Impact strength of VT6 titanium alloy with the ultra-fine grain structure produced by the equal-channel angular pressing method

© 2022

*Iuliia M. Modina*\*<sup>1</sup>, PhD (Engineering), junior researcher

*Grigory S. Dyakonov*<sup>2</sup>, PhD (Engineering), researcher

*Andrey G. Stotskiy*<sup>3</sup>, junior researcher

*Danil T. Miftakhov*, operator of electronic-computer and computing machines

*Irina P. Semenova*<sup>4</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), leading researcher

*Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)*

\*E-mail: [modina\\_yulia@mail.ru](mailto:modina_yulia@mail.ru)

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7836-3990>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5389-5547>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2667-1115>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1857-9909>

Received 04.05.2022

Accepted 13.07.2022

**Abstract:** The wide use of two-phase titanium alloys in aircraft engine building, as well as the intense development of this industry, stipulate more and more stringent requirements to structural materials and the enhancement of their reliability, strength and performance characteristics. The formation of an ultrafine-grained (UFG) state in metals and alloys using severe plastic deformation (SPD) processing enables achieving high strength properties. However, an important aspect of UFG materials is their structural and textural effects which may lead to a strong anisotropy of their properties. In this respect, the authors studied the effect of microstructural features on the mechanical properties and impact toughness of the VT6 alloy after equal-channel angular pressing (ECAP) and subsequent deformation by upsetting, imitating die forging. The study showed that the formation of a UFG structure in the VT6 titanium alloy with a grain size of about 0.4  $\mu\text{m}$  allows increasing the ultimate tensile strength up to 1250 MPa. The additional upsetting of the UFG alloy at  $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$  leads to grain growth up to 0.5–1  $\mu\text{m}$  and a decline in strength to 1090 MPa as a result of the recovery and recrystallization processes. Impact toughness tests were conducted on specimens with a V-shaped stress raiser at room temperature, showing that the impact toughness of the UFG VT6 alloy was 0.41 MJ/m<sup>2</sup>. The tests revealed the anisotropy of impact toughness in the UFG VT6 alloy after equal-channel angular pressing and additional upsetting due to the metallographic and crystallographic texture formed as the result of deformation treatment. In test direction No. 1, the impact toughness value is the lowest and equals 0.31 MJ/m<sup>2</sup>.

**Keywords:** titanium alloys; VT6; severe plastic deformation; ultra-fine grain structure; metallographic and crystallographic deformation texture; mechanical properties; impact toughness.

**Acknowledgements:** Fine-structural investigations and impact strength tests were financially supported by the grant No. 21-79-10167 of the Russian Science Foundation. Mechanical tensile tests were covered by the science grant from the budget of the Republic of Bashkortostan for state support of young scientists (NOC-GMU-2021). The research part of the work was carried out on the equipment of the Core Facility Centre “Nanotech” of FSBEI HE «USATU».

**For citation:** Modina Iu.M., Dyakonov G.S., Stotskiy A.G., Miftakhov D.T., Semenova I.P. Impact strength of VT6 titanium alloy with the ultra-fine grain structure produced by the equal-channel angular pressing method. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 3, pp. 7–15. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-7-15.

## Выбор межатомных потенциалов для моделирования экстремальных воздействий в решетке вольфрама

© 2022

*Моркина Алина Юрьевна*<sup>\*1,6</sup>, магистрант  
*Тувалев Ильяс Илгизович*<sup>2,7</sup>, студент  
*Дмитриев Сергей Владимирович*<sup>3,8</sup>, доктор физико-математических наук, профессор,  
ведущий научный сотрудник  
*Бебихов Юрий Владимирович*<sup>4,9</sup>, кандидат физико-математических наук, доцент  
*Семенов Александр Сергеевич*<sup>4,10</sup>, кандидат физико-математических наук, доцент  
*Шарапова Юлия Равильевна*<sup>5</sup>, лаборант

<sup>1</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)

<sup>2</sup>Башкирский государственный университет, Уфа (Россия)

<sup>3</sup>Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук, Уфа (Россия)

<sup>4</sup>Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова в г. Мирном, Мирный (Россия)

<sup>5</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа (Россия)

\*E-mail: alinamorkina@yandex.ru

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3989-0376>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9341-4178>

<sup>8</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445>

<sup>9</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8366-4819>

<sup>10</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9940-3915>

Поступила в редакцию 04.05.2022

Принята к публикации 18.07.2022

**Аннотация:** Моделирование кристаллических решеток в условиях, далеких от равновесных, в настоящее время является все более актуальным предметом исследований и требует уверенности в достоверности применяемых межатомных потенциалов в широком диапазоне отклонений атома от равновесного состояния. Чтобы выполнить такую оценку для моделирования вольфрама, являющегося перспективным материалом для различных применений в атомной энергетике, мы проанализировали нелинейную динамику решетки, используя несколько межатомных потенциалов. В ОЦК кристалле вольфрама изучалась динамика нескольких делокализованных нелинейных колебательных мод – точных решений уравнений движения атомов, геометрия которых определяется симметрией решетки при любых амплитудах и не зависит от типа взаимодействия между узлами. Были рассмотрены колебания атомов с двумя и тремя ненулевыми компонентами векторов перемещений для ячейки вольфрама, состоящей из 2000 атомов и размером  $31,6 \times 31,6 \times 31,6$  Å. Амплитудно-частотные характеристики этих мод были рассчитаны для нескольких межатомных потенциалов, имеющихся в библиотеке LAMMPS. Обнаружено, что несколько межатомных потенциалов, а именно eam.fs, set, Olsson, Zhou, показывают практически совпадающие результаты, что является косвенным подтверждением их справедливости и возможности их использования для моделирования экстремальных воздействий на рассматриваемую решетку. Были рассчитаны такие характеристики системы, как кинетическая энергия, теплоемкость и давление. По полученным результатам можно предположить, что мода 15 вследствие модуляционной неустойчивости приведет к локализации энергии на отдельных атомах.

**Ключевые слова:** вольфрам; метод молекулярной динамики; делокализованные нелинейные колебательные моды.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФГБОУ ВО «УГАТУ» (соглашение № 075-03-2022-318/1) «Молодежная научно-исследовательская лаборатория НОЦ "Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях"» для А.Ю. Моркиной (проведение расчетов), гранта № НШ-4320.2022.1.2 для И.И. Тувалева (анализ и обсуждение полученных результатов), гранта РНФ № 21-12-00275 для А.С. Семенова (постановка задачи, концептуализация исследования).

**Для цитирования:** Моркина А.Ю., Тувалев И.И., Дмитриев С.В., Бебихов Ю.В., Семенов А.С., Шарапова Ю.Р. Выбор межатомных потенциалов для моделирования экстремальных воздействий в решетке вольфрама // *Frontier Materials & Technologies*. 2022. № 3. С. 16–24. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-16-24.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время материалы в процессе использования все чаще оказываются в состояниях, далеких от равновесных. В этом случае его поведение начинает сильно отличаться от такового в обычных условиях. Молекулярная динамика является одним из важнейших инструментов современного материаловедения. При

этом используемые в рамках метода межатомные потенциалы зачастую адаптируют простые аппроксимации и могут достоверно воспроизводить динамику кристаллической решетки в очень ограниченном интервале отклонений атомов от положения равновесия. В случае экстремального воздействия нелинейный характер межатомных взаимодействий начинает вносить существенный вклад в динамику решетки [1]. В качестве

примеров подобного воздействия можно отметить ударные нагрузки [2], краудсионные движения [3; 4], нелинейные делокализованные колебательные моды [5; 6]. При этом требуется дополнительный комплекс исследований по валидации реалистичности используемых потенциалов при значительном удалении атомов от положения равновесия.

Высокая концентрация точечных дефектов, ассоциированная с экстремальными воздействиями, также приводит к возникновению состояний с сильно искаженной решеткой, где не все существующие потенциалы могут правдоподобно воспроизводить происходящие в структуре процессы [6]. Можно вспомнить такие разновидности точечных дефектов, как краудсионы [7], вакансии [8; 9], войдионы [10]. Для моделирования всех перечисленных явлений, связанных со значительными атомными сдвигами, необходимы межатомные потенциалы, действующие в широком диапазоне отклонений атома от состояния равновесия.

Другой пример неравновесного состояния материала – делокализованные нелинейные колебательные моды (ДНКМ). Поскольку при выводе ДНКМ принимается во внимание только симметрия решетки, они являются симметрично обусловленными точными решениями уравнений движения узлов нелинейной решетки, существующими для любых типов взаимодействия между узлами и при любых амплитудах [11; 12]. При этом атомы могут совершать колебания с очень большой амплитудой и частотой, что позволяет протестировать межатомные потенциалы для больших отклонений атомов от решеточных положений.

Другой важной особенностью ДНКМ является их способность к локализации энергии при не слишком малых амплитудах колебаний, когда они проявляют модуляционную неустойчивость – нарушение периодического движения. В случае, если частота моды выше верхней границы частоты фононного спектра, вся энергия ДНКМ, после ее распада, может сосредоточиться на нескольких дискретных бризерах (ДБ). Напомним, что ДБ – это локализованные в пространстве и периодические по времени высокоамплитудные возбуждения в нелинейных дискретных структурах с трансляционной симметрией, способные влиять на макроскопические характеристики кристалла [13]. Ранее ДНКМ были описаны и исследованы для ГЦК кристаллов и двумерных кристаллов, где также анализировалась их модуляционная неустойчивость [14]. Было показано, что локализованные осцилляции могут влиять на структуру материалов и содержащиеся в них дефекты. При взаимодействии ДБ, движущегося в плотноупакованном ряду, с такими дефектами, как вакансии и поверхностный атом, снижается потенциальный барьер для миграции вакансий и отрыва атома от поверхности.

Анализ зависимости энергии изолированных атомов от времени показал, что взаимодействие движущегося ДБ с вакансией приводит к снижению потенциального барьера миграции атома на 0,1 эВ, что составляет примерно 20 % значения энергии миграции вакансий. Снижение потенциального барьера экспоненциально увеличивает вероятность миграции атомов по закону Аррениуса при данной температуре. При столкновении ДБ с поверхностным атомом в железе его энергия увеличивается на 0,35 эВ, что также

может значительно увеличить вероятность отрыва атома от поверхности [15].

Как показано в работе [16], с течением времени ДНКМ может проявлять модуляционную неустойчивость, после чего ее энергия локализуется на дискретных бризерах, очень медленно излучающих энергию, и впоследствии со временем вся система приходит к тепловому равновесию.

Моды и их модуляционная неустойчивость способны влиять на упругие константы кристалла и другие макроскопические свойства, в частности на теплоемкость. Однако не все потенциалы могут хорошо описывать динамику атомов при модуляционной неустойчивости и появлении ДБ. Поэтому одна из целей нашего исследования – сравнить различные потенциалы и найти те, которые будут реалистично отражать динамику атомов.

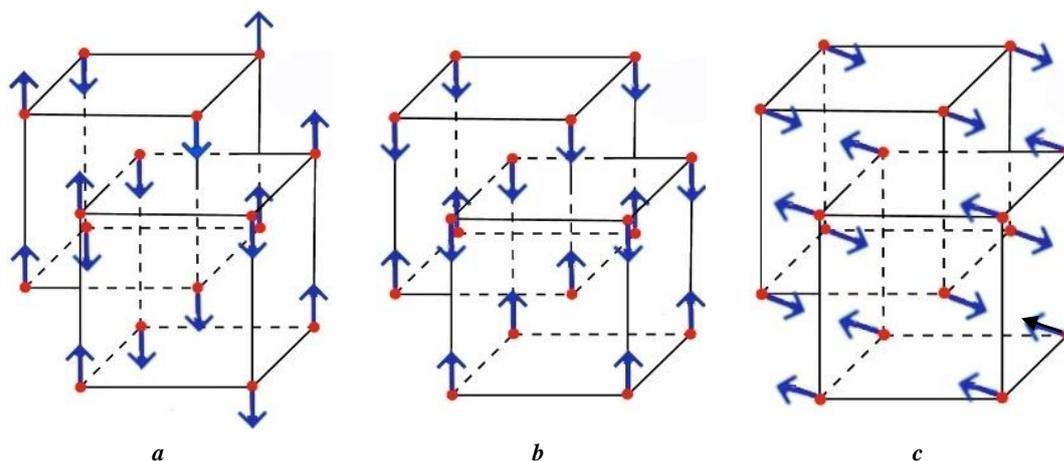
Моделирование делокализованных нелинейных мод в различных решетках с разными межатомными потенциалами позволяет оценить справедливость эмпирического описания межатомных взаимодействий в широком диапазоне отклонений атомов от положений равновесия. Между тем молекулярно-динамические исследования радиационных явлений в вольфраме и ванадии представляют особый интерес в связи с тем, что вольфрам был выбран в качестве диверторного материала в международном термоядерном экспериментальном реакторе ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor).

Цель работы – расчет амплитудно-частотных зависимостей нескольких делокализованных мод в вольфраме для определения набора межатомных потенциалов, пригодных для моделирования далеких от равновесных состояний в материале.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В рамках теоретико-групповых методов [17] получено 15 возможных трехмерных делокализованных колебательных мод в ОЦК решетке вольфрама. Для данного исследования были выбраны моды 1, 13 и 15, так как они наиболее репрезентативны для решетки вольфрама и отображают три вида колебаний, а именно: сонаправленные колебания в случае моды 1; колебания, направленные друг к другу из плоскости, в случае моды 13; направленные друг к другу по диагонали колебания из плоскости в случае моды 15. Картины движения атомов в этих модах показаны на рис. 1. Остальные моды являются случаями комбинации упомянутых выше мод. Стрелки в данном случае показывают смещения атомов из положений равновесия, которые использовались для задания начальных условий, порождающих ту или иную моду колебаний. Все векторы смещения имеют одинаковую длину, равную  $A_0$ . Начальные скорости всех атомов равны нулю.

Важно отметить, что для данных мод характерно вовлечение в колебательный процесс всех атомов. Это, как правило, приводит к тому, что амплитудно-частотная характеристика моды будет иметь жесткий тип нелинейности. Помимо доли атомов, участвующих в движении, можно отметить также различный вклад мод в анизотропию кристалла. Так, некоторые моды (1, 13) характеризуются направленным движением атомов



**Рис. 1.** Начальные смещения атомов, используемые для возбуждения однокомпонентных делокализованных мод в ОЦК решетке вольфрама: **a** – мода 1; **b** – мода 13; **c** – мода 15

**Fig. 1.** Initial atomic displacements used to excite single-component delocalized modes in the BCC tungsten lattice: **a** – mode 1; **b** – mode 13; **c** – mode 15

в определенных плоскостях и могут приводить к анизотропии кристаллической решетки в течение жизни моды. Такие режимы, как правило, проявляют пониженную склонность к локализации.

Исследование проводилось с использованием метода молекулярной динамики, в котором временная эволюция системы взаимодействующих атомов или частиц отслеживается интегрированием их уравнений движения.

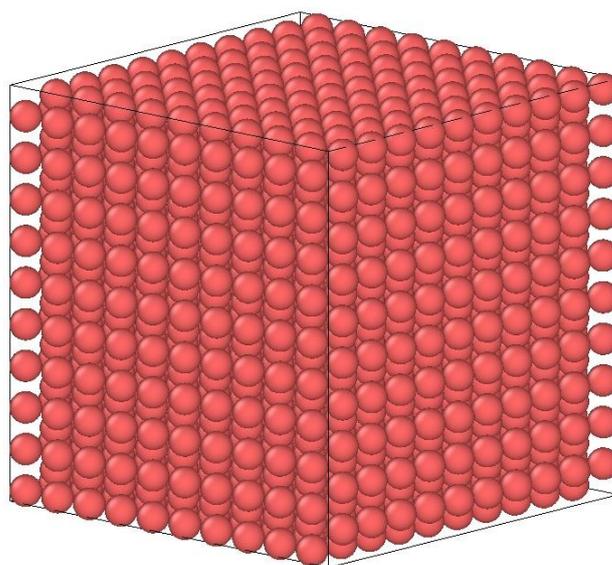
Была построена ОЦК решетка вольфрама с параметром решетки  $a=3,160 \text{ \AA}$ , межатомным расстоянием  $1,414 \text{ \AA}$ , атомной массой  $183,84 \text{ а. е. м.}$  и общим количеством атомов, равным 2000. Модель решетки представлена на рис. 2. Размер ячейки составил  $31,6 \times 31,6 \times 31,6 \text{ \AA}$ . Использовались периодические граничные условия.

Далее была проведена глубокая релаксация структуры с использованием одного из выбранных нами меж-

атомных потенциалов для полного снятия напряжений со стенок ячейки. Скорость атомов и кинетическая энергия приводились к нулю.

Моделирование проводилось с помощью пакета программ LAMMPS, анализировались следующие потенциалы: eam.fs [18], eam2.fs [19], eam3.fs [20], eam4.fs [21], meam [22], Olsson [23], Zhou [24], set [24].

В ходе исследования методом молекулярной динамики были смоделированы 3 различных делокализованных моды для ОЦК вольфрама, показанные на рис. 1, с использованием 8 межатомных потенциалов. После получения и анализа амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) были выбраны 4 потенциала для дальнейшего изучения влияния ДНКМ на характеристики системы. Для каждого из случаев исследовались следующие характеристики в широком диапазоне



**Рис. 2.** Модель ОЦК решетки вольфрама

**Fig. 2.** The model of BCC tungsten lattice

начальных смещений атомов (от 0,01 до 0,4 Å): кинетическая энергия, теплоемкость и давление.

Теплоемкость вычислялась по следующей формуле:

$$C_v = \frac{H}{K}, \quad (1)$$

где  $H$  – полная энергия системы;  
 $K$  – кинетическая энергия.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 3 представлены АЧХ для мод 1, 13, 15 как наиболее репрезентативные для решетки вольфрама с использованием всех рассмотренных потенциалов (приведены в легенде графика). Можно заметить, что далеко не все из выбранных нами потенциалов подходят для моделирования структур, находящихся в сильно неравновесном состоянии.

Из всех рассмотренных потенциалов были отобраны четыре, представленные на рис. 4, для которых

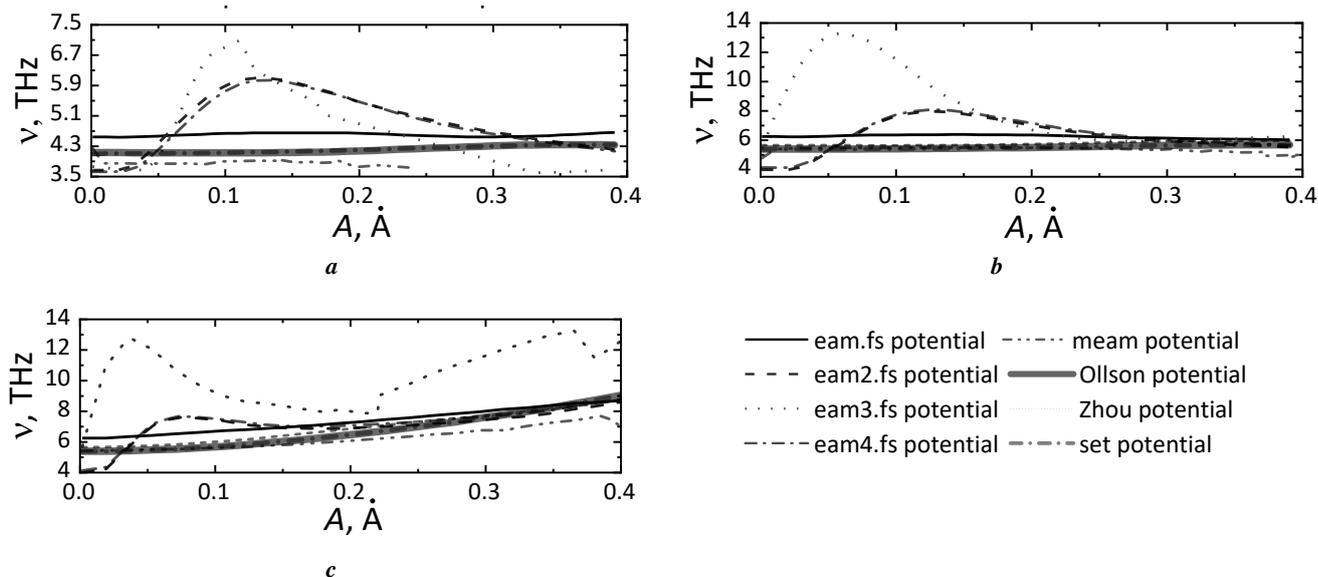


Рис. 3. Амплитудно-частотные характеристики для потенциалов eam.fs, eam2.fs, eam3.fs, eam4.fs, set, meam, Olsson и Zhou (приведены в легенде графика): а – мода 1; б – мода 13; в – мода 15

Fig. 3. Frequency amplitude characteristics for eam.fs, eam2.fs, eam3.fs, eam4.fs, set, meam, Olsson, and Zhou potentials (indicated in the plot legend): a – mode 1; b – mode 13; c – mode 15

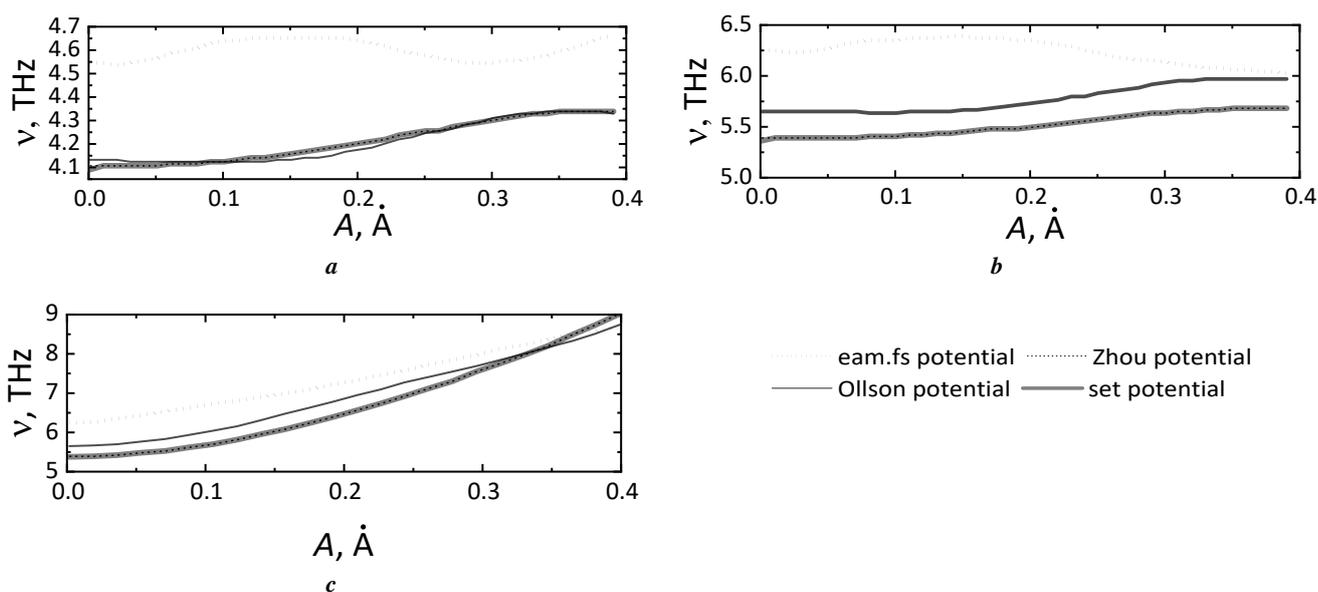


Рис. 4. Амплитудно-частотные характеристики для потенциалов eam.fs, set, Olsson и Zhou (приведены в легенде графика): а – мода 1; б – мода 13; в – мода 15

Fig. 4. Frequency amplitude characteristics for eam.fs, set, Olsson, and Zhou potentials (indicated in the plot legend): a – mode 1; b – mode 13; c – mode 15

установлена удовлетворительная степень совпадения. Именно эти потенциалы в дальнейшем использовались для анализа АЧХ мод и влияния делокализованных нелинейных колебаний на макроскопические свойства кристаллов – теплоемкость и давление (как характеристику внутренних напряжений). Мода 15 демонстрирует наиболее сильную нелинейность, выраженную в значительном росте частоты моды при увеличении амплитуды.

На рис. 5 показаны зависимости кинетической энергии от амплитуды для мод 1 (рис. 5 а), 13 (рис. 5 б), 15

(рис. 5 с) для потенциалов eam.fs, set, Olsson и Zhou. В этом случае мода 15 также показывает наиболее интенсивный рост значения кинетической энергии до 5000 эВ при увеличении амплитуды колебаний до 0,4 Å, в то время как максимальная величина кинетической энергии для мод 1 и 13 составляет 1250 и 2100 эВ соответственно. Можно отметить, что для моды 15 наблюдается наименьшее расхождение зависимостей  $E_k(A)$  для различных потенциалов.

На рис. 6 представлены зависимости теплоемкости от амплитуды для режимов 1, 13, 15. Для моды 15

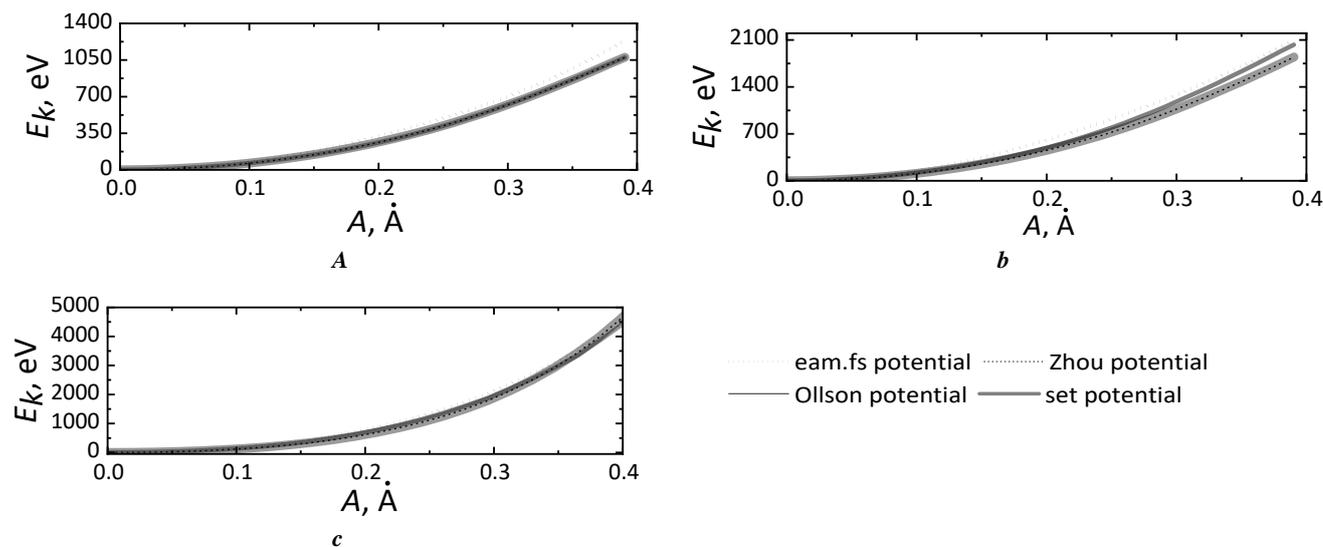


Рис. 5. Зависимости кинетической энергии от амплитуды для потенциалов eam.fs, set, Olsson и Zhou (приведены в легенде графика): а – мода 1; б – мода 13; с – мода 15

Fig. 5. The dependences of kinetic energy on the amplitude for eam.fs, set, Olsson, and Zhou potentials (indicated in the plot legend): a – mode 1; b – mode 13; c – mode 15

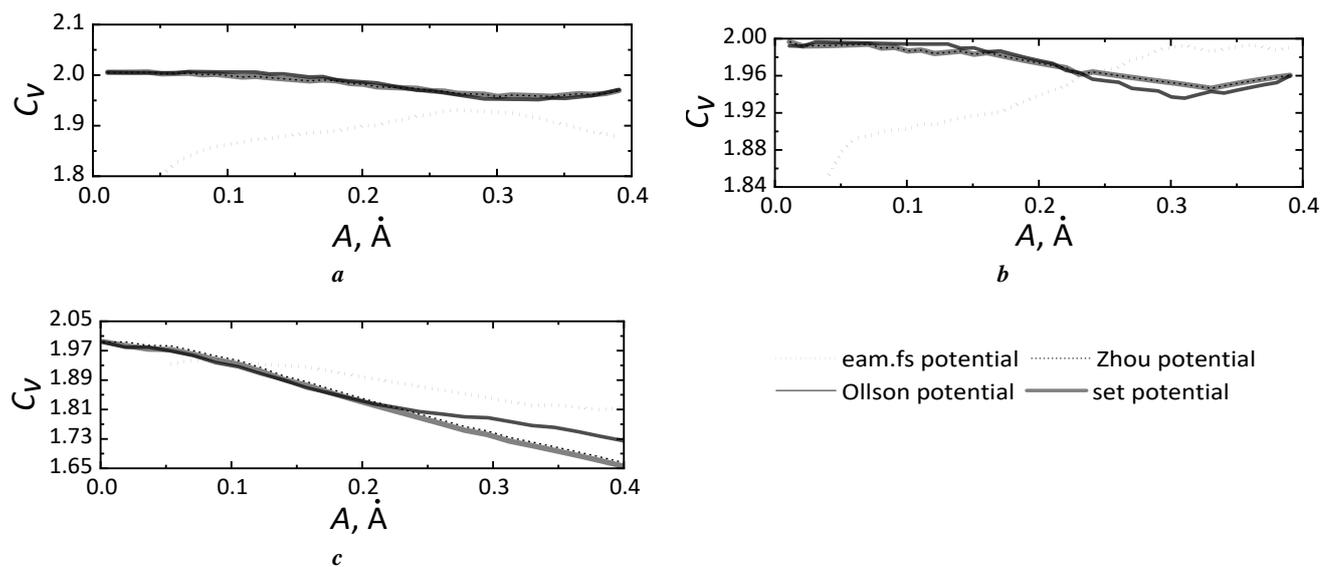
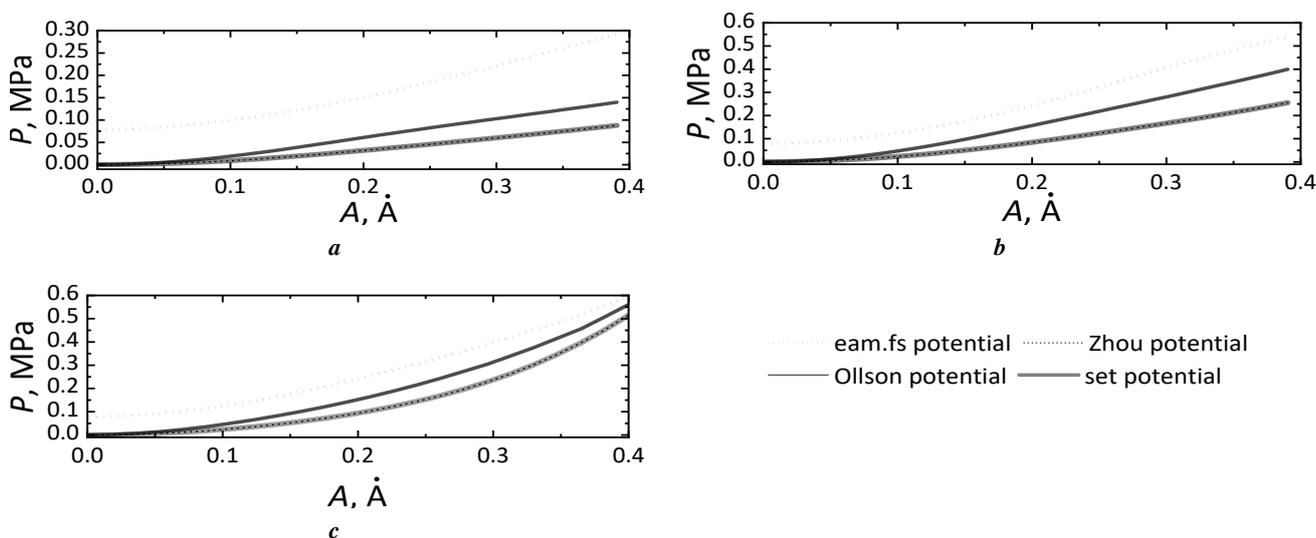


Рис. 6. Зависимости теплоемкости от амплитуды для потенциалов eam.fs, set, Olsson и Zhou (приведены в легенде графика): а – мода 1; б – мода 13; с – мода 15

Fig. 6. The dependences of heat capacity on the amplitude for eam.fs, set, Olsson, and Zhou potentials (indicated in the plot legend): a – mode 1; b – mode 13; c – mode 15



**Рис. 7.** Зависимости давления от амплитуды для потенциалов *eam.fs*, *set*, *Olsson* и *Zhou* (приведены в легенде графика): **a** – мода 1; **b** – мода 13; **c** – мода 15  
**Fig. 7.** The dependences of pressure on the amplitude for the *eam.fs*, *set*, *Olsson*, and *Zhou* potentials (indicated in the plot legend): **a** – mode 1; **b** – mode 13; **c** – mode 15

теплоемкость резко уменьшается с ростом амплитуды, что связано с жесткой нелинейностью и ростом кинетической энергии при увеличении амплитуды колебаний. Для остальных мод характер изменения теплоемкости немонотонный и коррелирует с АЧХ моды.

На рис. 7 показаны зависимости давления от амплитуды для рассматриваемых мод, где видно, что в целом все моды инициируют в системе сжимающие напряжения (что коррелирует с ростом давления в системе), которые монотонно растут по мере увеличения установившейся амплитуды.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в результате моделирования зависимости частоты, энергии, теплоемкости и давления в целом могут быть объяснены особенностями траекторий атомов и степенью их вовлеченности в коллективное движение, а также межатомными потенциалами, используемыми для проведения численного эксперимента. Так, ряд показанных на рис. 3 АЧХ демонстрирует качественные и количественные различия в рамках одной и той же моды. Этот факт можно объяснить тем, что подгонка межатомных потенциалов осуществлялась по таким характеристикам, как модуль Юнга, температура плавления и коэффициент теплового расширения, т. е. величинам, характеризующим кристаллическую решетку в состоянии, близком к минимальной энергии. Выбранные нами три межатомных потенциала демонстрируют наибольшую схожесть поведения в силу того, что при их дизайне были учтены возможности перехода материала в далекое от равновесия состояние [20; 22; 23]. Наиболее сильный рост частоты по мере увеличения амплитуды демонстрирует мода 15 в силу того, что в этом случае наибольшее количество атомов вовлечено в колебательный процесс. Вероятно, именно по этой причине АЧХ данной моды выходит за пределы фононного спектра кристалла. Ее возбуждение с после-

дующим наложением локализирующих функций может рассматриваться как один из перспективных способов реализации локализованных состояний в вольфраме. Пример такого исследования в двумерном приближении приведен в работе [16].

Монотонный рост кинетической энергии, показанный на рис. 5, не демонстрирует отклонения от классической квадратичной зависимости, при этом скорость роста энергии также определяется паттерном моды и степенью вовлеченности атомов.

Отклонение теплоемкости, наблюдаемое для случая потенциала *eam.fs* на рис. 6, связано с тем, что данная зависимость по сути является следствием поведения АЧХ. Теплоемкость, рассчитанная как отношение полной энергии к кинетической, что показано в формуле (1), уменьшается по мере того, как уменьшается скорость роста амплитуды колебаний атомов. Давление на стенки периодической расчетной ячейки, возникающее в результате смещения среднего положения атомов в процессе колебания моды, растет монотонно для всех трех рассмотренных паттернов, коррелирует с зависимостями  $E_k(A)$ ,  $C_v(A)$  и во многом определяется паттерном колебаний в рамках моды.

Последующие этапы текущего исследования будут включать моделирование динамики делокализованных мод из первых принципов для оценки соответствия характеристик, полученных различными методами, исследование остальных ДНКМ в вольфраме, а также изучение влияния модуляционной неустойчивости на систему.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведено исследование ДНКМ в вольфраме методом молекулярной динамики с использованием различных межатомных потенциалов. Выяснено, что потенциалы *eam.fs*, *set*, *Olsson*, *Zhou* наиболее реалистично отражают поведение атомов в структуре, находящейся в состоянии, далекое от равновесия.

С помощью этих потенциалов были рассчитаны АЧХ ДНКМ, изменения кинетической энергии, теплоемкости и давления. Выявлена немонотонная зависимость ряда АЧХ от амплитуды. Установлено, что мода 15 имеет частоту выше фонованого спектра, что в перспективе может приводить к возникновению локализованных энергетических состояний. Полученные результаты позволяют оценить применимость различных межатомных потенциалов для моделирования высокоэнергетического воздействия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Marinica M.-C., Ventelon L., Gilbert M., Proville L., Dudarev S.L., Marian J., Bencteux G., Willaime F. Interatomic potentials for modelling radiation defects and dislocations in tungsten // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2013. Vol. 25. № 39. Article number 395502. DOI: [10.1088/0953-8984/25/39/395502](https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/39/395502).
- Babicheva R.I., Evazzade I., Korznikova E.A., Shepelev I.A., Zhou K., Dmitriev S.V. Low-energy channel for mass transfer in Pt crystal initiated by molecule impact // *Computational Materials Science*. 2019. Vol. 163. P. 248–255. DOI: [10.1016/j.commatsci.2019.03.022](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.03.022).
- Sand A.E., Nordlund K., Dudarev S.L. Radiation damage production in massive cascades initiated by fusion neutrons in tungsten // *Journal of Nuclear Materials*. 2014. Vol. 455. № 1-3. P. 207–211. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2014.06.007](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.007).
- Chetverikov A.P., Shepelev I.A., Korznikova E.A., Kistanov A.A., Dmitriev S.V., Velarde M. Breathing subsonic crowdion in morse lattices // *Computational Condensed Matter*. 2017. Vol. 13. P. 59–64. DOI: [10.1016/j.cocom.2017.09.004](https://doi.org/10.1016/j.cocom.2017.09.004).
- Shepelev I.A., Bayazitov A.M., Korznikova E.A. Modeling of supersonic crowdion clusters in FCC lattice: Effect of the interatomic potential // *Journal of Micromechanics and Molecular Physics*. 2021. Vol. 6. № 1. Article number 2050019. DOI: [10.1142/S2424913-2020500198](https://doi.org/10.1142/S2424913-2020500198).
- Shepelev I.A., Dmitriev S.V., Kudreyko A.A., Velarde M.G., Korznikova E.A. Supersonic voidions in 2D Morse lattice // *Chaos, Solitons and Fractals*. 2020. Vol. 140. Article number 110217. DOI: [10.1016/j.chaos.2020.110217](https://doi.org/10.1016/j.chaos.2020.110217).
- Shepelev I.A., Bachurin D.V., Korznikova E.A., Bayazitov A.M., Dmitriev S.V. Mechanism of remote vacancy emergence by a supersonic crowdion cluster in a 2D Morse lattice // *Chinese Journal of Physics*. 2021. Vol. 70. P. 355–362. DOI: [10.1016/j.cjph.2021.01.010](https://doi.org/10.1016/j.cjph.2021.01.010).
- Korznikova E., Schafner E., Steiner G., Zehetbauer M. Measurements of vacancy type defects in SPD deformed Ni // *Ultrafine grained materials*. PA: The Minerals, Metals & Materials Society. 2006. P. 97–102.
- Xu A., Armstrong D.E., Beck C., Moody M.P., Smith G.D., Bagot P.A.J., Roberts S.G. Ion-irradiation induced clustering in W-Re-Ta, W-Re and W-Ta alloys: An atom probe tomography and nanoindentation study // *Acta Materialia*. 2017. Vol. 124. P. 71–78. DOI: [10.1016/j.actamat.2016.10.050](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.10.050).
- Янковская У.И., Захаров П.В. Устойчивость к нагреву кристалла платины, армированного углеродными нанотрубками // *Materials. Technologies. Design*. 2021. Т. 3. № 4. С. 64–67. DOI: [10.54708/26587572\\_2021\\_34664](https://doi.org/10.54708/26587572_2021_34664).
- Mazilova T.I., Sadanov E.V., Voyevodin V.N., Ksenofontov V.A., Mikhailovskij I.M. Impact-induced concerted mass transport on W surfaces by a voidion mechanism // *Surface Science*. 2018. Vol. 669. P. 10–15. DOI: [10.1016/j.susc.2017.11.002](https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.11.002).
- Zakharov P.V., Korznikova E.A., Dmitriev S.V., Ekomasov E.G., Zhou K. Surface discrete breathers in Pt3Al intermetallic alloy // *Surface Science*. 2019. Vol. 679. P. 1–5. DOI: [10.1016/j.susc.2018.08.011](https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.08.011).
- Ryabov D.S., Chechin G.M., Upadhyaya A., Korznikova E.A., Dubinko V.I., Dmitriev S.V. Delocalized nonlinear vibrational modes of triangular lattices // *Nonlinear Dynamics*. 2020. Vol. 102. № 4. P. 2793–2810. DOI: [10.1007/s11071-020-06015-5](https://doi.org/10.1007/s11071-020-06015-5).
- Evazzade I., Lobzenko I., Korznikova E., Ovid'Ko I., Roknabadi M., Dmitriev S.V. Energy transfer in strained graphene assisted by discrete breathers excited by external ac driving // *Physical Review B*. 2017. Vol. 95. № 3. Article number 035423. DOI: [10.1103/PhysRevB.95.035423](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.035423).
- Singh M., Morkina A.Y., Korznikova E.A., Dubinko V.I., Terentiev D.A., Xiong D., Naimark O.B., Gani V.A., Dmitriev S.V. Effect of discrete breathers on the specific heat of a nonlinear chain // *Journal of Nonlinear Science*. 2021. Vol. 31. № 1. Article number 12. DOI: [10.1007/s00332-020-09663-4](https://doi.org/10.1007/s00332-020-09663-4).
- Korznikova E.A., Fomin S.Yu., Soboleva E.G., Dmitriev S.V. Highly symmetric discrete breather in a two-dimensional Morse crystal // *JETP Letters*. 2016. Vol. 103. № 4. P. 277–281. DOI: [10.1134/S0021364016040081](https://doi.org/10.1134/S0021364016040081).
- Chechin G.M., Sakhnenko V.P. Interactions between normal modes in nonlinear dynamical systems with discrete symmetry. Exact results // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. 1998. Vol. 117. № 1-5. P. 43–76. DOI: [10.1016/S0167-2789\(98\)80012-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2789(98)80012-2).
- Han S., Zepeda-Ruiz L.A., Ackland G.J., Car R., Srolovitz D.J. Interatomic potential for vanadium suitable for radiation damage simulations // *Journal of Applied Physics*. 2003. Vol. 93. № 6. P. 3328–3335. DOI: [10.1063/1.1555275](https://doi.org/10.1063/1.1555275).
- Marinica M.-C., Ventelon L., Gilbert M.R., Proville L., Dudarev S.L., Marian J., Bencteux G., Willaime F. Interatomic potentials for modelling radiation defects and dislocations in tungsten // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2013. Vol. 25. № 39. Article number 395502. DOI: [10.1088/0953-8984/25/39/395502](https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/39/395502).
- Tadmor E.B., Elliott R.S., Sethna J.P., Miller R.E., Becker C.A. The potential of atomistic simulations and the knowledgebase of interatomic models // *JOM*. 2011. Vol. 63. № 7. P. 17. DOI: [10.1007/s11837-011-0102-6](https://doi.org/10.1007/s11837-011-0102-6).
- Tadmor E. Finnis-Sinclair potential (LAMMPS cubic hermite tabulation) for W developed by Marinica et al.; Potential EAM4 v000 // *OpenKIM*. 2013. DOI: [10.25950/ce93b9c6](https://doi.org/10.25950/ce93b9c6).
- Lee B.-J. Model parameterization of 2NN MEAM model // *OpenKIM*. 2014. URL: [https://openkim.org/cite/MO\\_145522277939\\_001](https://openkim.org/cite/MO_145522277939_001).
- Olsson P.A. Semi-empirical atomistic study of point defect properties in BCC transition metals // *Computa-*

- tional Materials Science. 2009. Vol. 47. № 1. P. 135–145. DOI: [10.1016/j.commat.2009.06.025](https://doi.org/10.1016/j.commat.2009.06.025).
24. Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2004. Vol. 69. № 14. P. 144113-1-144113-10. DOI: [10.1103/PhysRevB.69.144113](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.144113).
- REFERENCES**
1. Marinica M.-C., Ventelon L., Gilbert M., Provaille L., Dudarev S.L., Marian J., Bencteux G., Willaime F. Interatomic potentials for modelling radiation defects and dislocations in tungsten. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013, vol. 25, no. 39, article number 395502. DOI: [10.1088/0953-8984/25/39/395502](https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/39/395502).
  2. Babicheva R.I., Evazzade I., Korznikova E.A., Shepelev I.A., Zhou K., Dmitriev S.V. Low-energy channel for mass transfer in Pt crystal initiated by molecule impact. *Computational Materials Science*, 2019, vol. 163, pp. 248–255. DOI: [10.1016/j.commat.2019.03.022](https://doi.org/10.1016/j.commat.2019.03.022).
  3. Sand A.E., Nordlund K., Dudarev S.L. Radiation damage production in massive cascades initiated by fusion neutrons in tungsten. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, vol. 455, no. 1-3, pp. 207–211. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2014.06.007](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.007).
  4. Chetverikov A.P., Shepelev I.A., Korznikova E.A., Kistanov A.A., Dmitriev S.V., Velarde M. Breathing subsonic crowdion in morse lattices. *Computational Condensed Matter*, 2017, vol. 13, pp. 59–64. DOI: [10.1016/j.cocom.2017.09.004](https://doi.org/10.1016/j.cocom.2017.09.004).
  5. Shepelev I.A., Bayazitov A.M., Korznikova E.A. Modeling of supersonic crowdion clusters in FCC lattice: Effect of the interatomic potential. *Journal of Micromechanics and Molecular Physics*, 2021, vol. 6, no. 1, article number 2050019. DOI: [10.1142/S2424913020500198](https://doi.org/10.1142/S2424913020500198).
  6. Shepelev I.A., Dmitriev S.V., Kudreyko A.A., Velarde M.G., Korznikova E.A. Supersonic voidions in 2D Morse lattice. *Chaos, Solitons and Fractals*, 2020, vol. 140, article number 110217. DOI: [10.1016/j.chaos.2020.110217](https://doi.org/10.1016/j.chaos.2020.110217).
  7. Shepelev I.A., Bachurin D.V., Korznikova E.A., Bayazitov A.M., Dmitriev S.V. Mechanism of remote vacancy emergence by a supersonic crowdion cluster in a 2D Morse lattice. *Chinese Journal of Physics*, 2021, vol. 70, pp. 355–362. DOI: [10.1016/j.cjph.2021.01.010](https://doi.org/10.1016/j.cjph.2021.01.010).
  8. Korznikova E., Schafner E., Steiner G., Zehetbauer M. Measurements of vacancy type defects in SPD deformed Ni. *Ultrafine grained materials*. PA, The Minerals, Metals & Materials Society Publ., 2006, pp. 97–102.
  9. Xu A., Armstrong D.E., Beck C., Moody M.P., Smith G.D., Bagot P.A.J., Roberts S.G. Ion-irradiation induced clustering in W-Re-Ta, W-Re and W-Ta alloys: An atom probe tomography and nanoindentation study. *Acta Materialia*, 2017, vol. 124, pp. 71–78. DOI: [10.1016/j.actamat.2016.10.050](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.10.050).
  10. Yankovskaya U.I., Zakharov P.V. Heat resistance of a Pt crystal reinforced with CNT's. *Materials. Technologies. Design*, 2021, vol. 3, no. 4, pp. 64–67. DOI: [10.54708/26587572\\_2021\\_34664](https://doi.org/10.54708/26587572_2021_34664).
  11. Mazilova T.I., Sadanov E.V., Voyevodin V.N., Ksenofontov V.A., Mikhailovskij I.M. Impact-induced concerted mass transport on W surfaces by a voidion mechanism. *Surface Science*, 2018, vol. 669, pp. 10–15. DOI: [10.1016/j.susc.2017.11.002](https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.11.002).
  12. Zakharov P.V., Korznikova E.A., Dmitriev S.V., Ekomasov E.G., Zhou K. Surface discrete breathers in Pt3Al intermetallic alloy. *Surface Science*, 2019, vol. 679, pp. 1–5. DOI: [10.1016/j.susc.2018.08.011](https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.08.011).
  13. Ryabov D.S., Chechin G.M., Upadhyaya A., Korznikova E.A., Dubinko V.I., Dmitriev S.V. Delocalized nonlinear vibrational modes of triangular lattices. *Nonlinear Dynamics*, 2020, vol. 102, no. 4, pp. 2793–2810. DOI: [10.1007/s11071-020-06015-5](https://doi.org/10.1007/s11071-020-06015-5).
  14. Evazzade I., Lobzenko I., Korznikova E., Ovid'Ko I., Roknabadi M., Dmitriev S.V. Energy transfer in strained graphene assisted by discrete breathers excited by external ac driving. *Physical Review B*, 2017, vol. 95, no. 3, article number 035423. DOI: [10.1103/PhysRevB.95.035423](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.035423).
  15. Singh M., Morkina A.Y., Korznikova E.A., Dubinko V.I., Terentiev D.A., Xiong D., Naimark O.B., Gani V.A., Dmitriev S.V. Effect of discrete breathers on the specific heat of a nonlinear chain. *Journal of Nonlinear Science*, 2021, vol. 31, no. 1, article number 12. DOI: [10.1007/s00332-020-09663-4](https://doi.org/10.1007/s00332-020-09663-4).
  16. Korznikova E.A., Fomin S.Yu., Soboleva E.G., Dmitriev S.V. Highly symmetric discrete breather in a two-dimensional Morse crystal. *JETP Letters*, 2016, vol. 103, no. 4, pp. 277–281. DOI: [10.1134/S0021364016040081](https://doi.org/10.1134/S0021364016040081).
  17. Chechin G.M., Sakhnenko V.P. Interactions between normal modes in nonlinear dynamical systems with discrete symmetry. Exact results. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 1998, vol. 117, no. 1-5, pp. 43–76. DOI: [10.1016/S0167-2789\(98\)80012-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2789(98)80012-2).
  18. Han S., Zepeda-Ruiz L.A., Ackland G.J., Car R., Srolovitz D.J. Interatomic potential for vanadium suitable for radiation damage simulations. *Journal of Applied Physics*, 2003, vol. 93, no. 6, pp. 3328–3335. DOI: [10.1063/1.1555275](https://doi.org/10.1063/1.1555275).
  19. Marinica M.-C., Ventelon L., Gilbert M.R., Provaille L., Dudarev S.L., Marian J., Bencteux G., Willaime F. Interatomic potentials for modelling radiation defects and dislocations in tungsten. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013, vol. 25, no. 39, article number 395502. DOI: [10.1088/0953-8984/25/39/395502](https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/39/395502).
  20. Tadmor E.B., Elliott R.S., Sethna J.P., Miller R.E., Becker C.A. The potential of atomistic simulations and the knowledgebase of interatomic models. *JOM*, 2011, vol. 63, no. 7, pp. 17. DOI: [10.1007/s11837-011-0102-6](https://doi.org/10.1007/s11837-011-0102-6).
  21. Tadmor E. Finnis-Sinclair potential (LAMMPS cubic hermite tabulation) for W developed by Marinica et al.; Potential EAM4 v000. *OpenKIM*. 2013. DOI: [10.25950/ce93b9c6](https://doi.org/10.25950/ce93b9c6).
  22. Lee B.-J. Model parameterization of 2NN MEAM model. *OpenKIM*. 2014. URL: [https://openkim.org/cite/MO\\_145522277939\\_001](https://openkim.org/cite/MO_145522277939_001).
  23. Olsson P.A. Semi-empirical atomistic study of point defect properties in BCC transition metals. *Computational Materials Science*, 2009, vol. 47, no. 1, pp. 135–145. DOI: [10.1016/j.commat.2009.06.025](https://doi.org/10.1016/j.commat.2009.06.025).

24. Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers. *Physical Review B - Condensed*

*Matter and Materials Physics*, 2004, vol. 69, no. 14, pp. 144113-1-144113-10. DOI: [10.1103/PhysRevB.69.144113](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.144113).

## The selection of interatomic potentials for simulation of extreme actions within the tungsten lattice

© 2022

*Alina Yu. Morkina*<sup>\*1,6</sup>, graduate student

*Ilyas I. Tuvalev*<sup>2,7</sup>, student

*Sergey V. Dmitriev*<sup>3,8</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, leading researcher

*Yuri V. Bebikhov*<sup>4,9</sup>, PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor

*Aleksandr S. Semenov*<sup>4,10</sup>, PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor

*Yuliya R. Sharapova*<sup>5</sup>, laboratory assistant

<sup>1</sup>Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)

<sup>2</sup>Bashkir State University, Ufa (Russia)

<sup>3</sup>Institute of Physics of Molecules and Crystals of Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa (Russia)

<sup>4</sup>Mirny Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University, Mirny (Russia)

<sup>5</sup>Institute for Metals Superplasticity Problems of the RAS, Ufa (Russia)

\*E-mail: [alinamorkina@yandex.ru](mailto:alinamorkina@yandex.ru)

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3989-0376>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9341-4178>

<sup>8</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445>

<sup>9</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8366-4819>

<sup>10</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9940-3915>

Received 04.05.2022

Accepted 18.07.2022

**Abstract:** Simulation of crystal lattices under conditions far from equilibrium is an increasingly important subject of research and requires confidence in the validity of the applied interatomic potentials in a wide range of atom deviations from the balanced condition. To make such an assessment for modeling tungsten as an advanced material for various nuclear applications, the authors analyzed the nonlinear behavior of the lattice using several interatomic potentials. In a BCC tungsten crystal, oscillations were simulated according to the laws of several delocalized nonlinear vibrational modes – exact solutions to the equations of motion of atoms, the geometry of which is determined by the lattice symmetry at any amplitudes and does not depend on the type of interaction between the nodes. The authors considered two-dimensional cases of oscillations in one of the close-packed planes and three-dimensional cases when the motions of atoms have three components in space for a tungsten cell consisting of 2000 atoms and  $31.6 \times 31.6 \times 31.6$  Å in size. The amplitude-frequency characteristics of these modes were calculated for several interatomic potentials available in the LAMMPS library. The study identified that several interatomic potentials, namely *eam.fs*, *set*, *Olsson*, and *Zhou* show practically identical results, which is an indirect confirmation of their validity and the possibility of their use for modeling extreme impacts in the considered lattice. The authors calculated such characteristics of the system as kinetic energy, heat capacity, and pressure. Based on the results obtained, one can assume that mode 15, due to the modulation instability, will lead to the energy localization on individual atoms.

**Keywords:** tungsten; molecular dynamics method; delocalized nonlinear vibrational modes.

**Acknowledgments:** The study was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the state assignment of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “USATU” (agreement No. 075-03-2022-318/1) “Youth Research Laboratory of the REC “Metals and Alloys under the Extreme Conditions” for A.Yu. Morkina (calculations), grant No. NSh-4320.2022.1.2 for I.I. Tuvalev (analysis and discussion of the results), the RSF grant No. 21-12-00275 for A.S. Semenov (problem setting, research conceptualization).

**For citation:** Morkina A.Yu., Tuvalev I.I., Dmitriev S.V., Bebikhov Yu.V., Semenov A.S., Sharapova Yu.R. The selection of interatomic potentials for simulation of extreme actions within the tungsten lattice. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 3, pp. 16–24. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-16-24.

## Влияние интенсивной пластической деформации на механические свойства чистого цинка

© 2022

*Поленок Милена Владиславовна*<sup>\*1</sup>, студент кафедры материаловедения и физики металлов*Хафизова Эльвира Динифовна*<sup>2</sup>, кандидат технических наук,

доцент кафедры материаловедения и физики металлов

*Исламгалиев Ринат Кадыханович*<sup>3</sup>, доктор физико-математических наук, профессор,

профессор кафедры материаловедения и физики металлов

*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)***\*E-mail:** renaweiwei.179@mail.ru<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9774-1689><sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4618-412X><sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6234-7363>

Поступила в редакцию 14.07.2021

Принята к публикации 27.07.2022

**Аннотация:** Новыми и весьма перспективными материалами для изготовления медицинских имплантатов являются биодegradуемые металлы, которые имеют свойство растворяться в организме. В настоящее время исследования ведутся по трем направлениям: Mg, Fe и Zn сплавам. Сплавы на основе цинка и цинк имеют хорошую растворимость в организме, что соответствует клиническим требованиям имплантатов. Вместе с тем чистый цинк имеет невысокие механические свойства, в том числе твердости и временного сопротивления материала (предела прочности). Поэтому в настоящее время ведутся активные поиски методов повышения прочностных свойств чистого цинка, в частности путем легирования. Другим известным подходом является формирование ультрамелкозернистой структуры методами интенсивной пластической деформации, в основе которых лежит применение больших пластических деформаций в условиях повышенных давлений и относительно низких гомологических температур. В настоящей работе изучено влияние интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) чистого цинка с различным количеством оборотов. Приведены расчеты сдвиговой деформации после ИПДК. Исследована зависимость механических свойств и микроструктуры от степени деформации. Проведены испытания на растяжение при комнатной температуре, а также измерение микротвердости. Структура изучена методом растровой электронной микроскопии и оптики. Установлено, что применение ИПДК приводит к повышению предела прочности чистого цинка до 140 МПа и пластичности до 40 % в результате динамической рекристаллизации.

**Ключевые слова:** интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК); цинк; микротвердость; повышение предела прочности.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ТУБИТАК в рамках научного проекта № 21-53-46017.

Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

**Для цитирования:** Поленок М.В., Хафизова Э.Д., Исламгалиев Р.К. Влияние интенсивной пластической деформации на механические свойства чистого цинка // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 3. С. 25–31. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-25-31.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в медицине все больше внимания уделяется проблеме травматических повреждений костных и мягкой тканей, что увеличивает потребность в биосовместимом материале, который не токсичен при длительном нахождении в организме человека. Актуальным научным направлением является разработка новых биодegradуемых материалов, которые имеют свойство полностью растворяться в организме в течение определенного времени, вследствие чего исчезает необходимость в повторной операции [1; 2].

Огромный интерес вызывают биорастворимые металлы на основе Mg, Fe и Zn. В частности, новыми и весьма перспективными биорастворимыми материалами для изготовления медицинских имплантатов являются сплавы на основе цинка [3; 4]. Они обладают идеальной скоростью коррозии среди биорастворимых

сплавов. В 2013 году была опубликована работа [5], где проволоку из чистого Zn имплантировали в брюшную аорту взрослых самцов крыс на срок до 6 месяцев. В результате исследований установили, что в Zn первые 3 месяца происходит равномерная коррозия, а через 4,5 и 6 месяцев *in vivo* наблюдается относительно интенсивная и локальная коррозия. Последующие исследования [6] показали, что цинковые проволоки, имплантированные в мышиную артерию, продемонстрировали относительно устойчивую коррозию со скоростью проникновения  $0,25 \pm 0,10$  мм/год без местной токсичности в течение как минимум 20 месяцев после имплантации.

Применение цинка в роли материала для имплантатов обоснованно, ведь Zn играет огромную роль в жизни организмов. Zn является важным элементом в питании человека и вторым наиболее распространенным переходным металлом в его организме. Цинк способствует

размножению клеток делением и незаменим в иммунной и нервной системах. Служит кофактором (присоединяется к функциональному участку белка и активизирует биологическую деятельность) во всех шести классах ферментов, а также в нескольких классах регуляторных белков. Рекомендуемая суточная доза Zn – от 2–3 мг/сут для младенцев и до 8–11 мг/сут для взрослых [7]. Zn также поддерживает нормальный рост, заживление ран и правильное чувство вкуса и запаха.

Цинк имеет стандартный потенциал коррозии  $-0,76$  В, что является промежуточным между Fe ( $-0,44$  В) и Mg ( $-2,37$  В). Zn имеет более низкий предел токсичности (100–150 мг/сут), чем Mg (375–500 мг/сут), но это не ограничивает использование Zn в качестве биодеградируемого имплантата. Главное условие – при корродировании ионы металла не должны превышать предел токсичности в сутки. Кроме того, наряду с хорошей биосовместимостью и соответствующей скоростью растворения, Zn имеет низкую температуру плавления ( $420$  °С), а также, в отличие от Mg, позволяет осуществлять плавление и горячую обработку на воздухе. Также цинк играет важную роль в метаболизме костей и стимулирует образование костной ткани – остеобластов.

Чистый Zn является мягким и хрупким материалом и нуждается в дальнейшем совершенствовании для того чтобы соответствовать клиническим требованиям. Известно, что для повышения механических свойств металлических материалов часто используются различные научно-технические подходы, которые базируются на принципах твердорастворного, дисперсионного и зернограничного упрочнения. Вместе с тем попытки повысить прочность цинка путем легирования различными элементами [8; 9] отрицательно сказываются на скорости коррозии [10], а также способствуют образованию соединений, вредных для человеческого организма. Повышение прочности может быть достигнуто также путем уменьшения среднего размера зерна методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [11], быстрой кристаллизации [12], осаждения из паровой фазы [13] или порошковой металлургии.

Среди указанных методов особый интерес вызывает формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры методами ИПД [11], в основе которых лежит применение больших пластических деформаций при повышенном давлении и относительно низкой температуре фазового перехода [14; 15]. Применение данной деформации не изучено в цинке и цинковых сплавах.

Чистый цинк, полученный компактированием порошков шаровой мельницы, показал, что его предел текучести и предел прочности при растяжении может достигнуть 160 и 170 МПа соответственно при формировании наноструктуры с размером зерна в 20–60 нм [16]. Методом экструзии чистого цинка с вращающей фильерой вперед-назад были получены высокие прочностные свойства, а именно: предел текучести и предел прочности до 150 МПа и 250 МПа соответственно, хотя измельчения зерна в структуре не наблюдалось [17].

Цель работы – определение влияния интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) при комнатной температуре на прочностные свойства чистого цинка.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала для исследования был выбран чистый цинк, химический состав которого представлен в таблице 1.

**Таблица 1.** Химический состав исследуемого материала, вес. %  
**Table 1.** Chemical composition of the material under the study, wt. %

Zn	Mn	Остальное
99,300	0,318	0,382

Заготовки для деформации вырезались на электроэрозионном станке с ЧПУ «АРТА 120» в виде дисков диаметром 20 мм с толщиной 1,8 мм.

При проведении интенсивной пластической деформации кручением заготовку помещали между бойками и сжимали под приложенным давлением в 2 ГПа, вращая нижний боек. ИПДК проводили при комнатной температуре. При вращении нижнего бойка возникают силы поверхностного трения, и образец деформируется сдвигом в условиях гидростатического сжатия под действием приложенного давления. Число оборотов подвижного бойка для всех образцов была разной: образец 1 – осадка на 50 %, образец 2 – 1 оборот под давлением 2 ГПа, образец 3 – 2 оборота под давлением 2 ГПа, образец 4 – 10 оборотов под давлением 2 ГПа.

Величину сдвиговой деформации при ИПДК рассчитывали, используя формулу [20]:

$$\gamma = 2\pi R \frac{N}{l}, \quad (1)$$

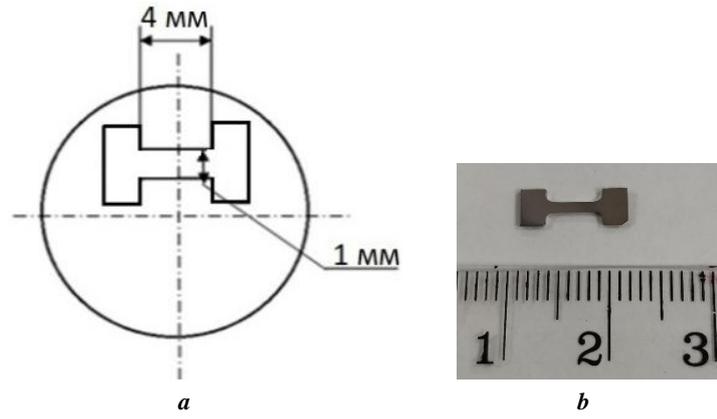
где  $N$  – количество оборотов наковальни;  
 $l$  – толщина образца.

Для сравнения степени сдвиговой деформации при кручении со степенью деформации при других схемах деформирования значение, полученное по формуле (1), преобразовывали в эквивалентную деформацию ( $e_{ЭКВ}$ ). Согласно критерию Мизеса:

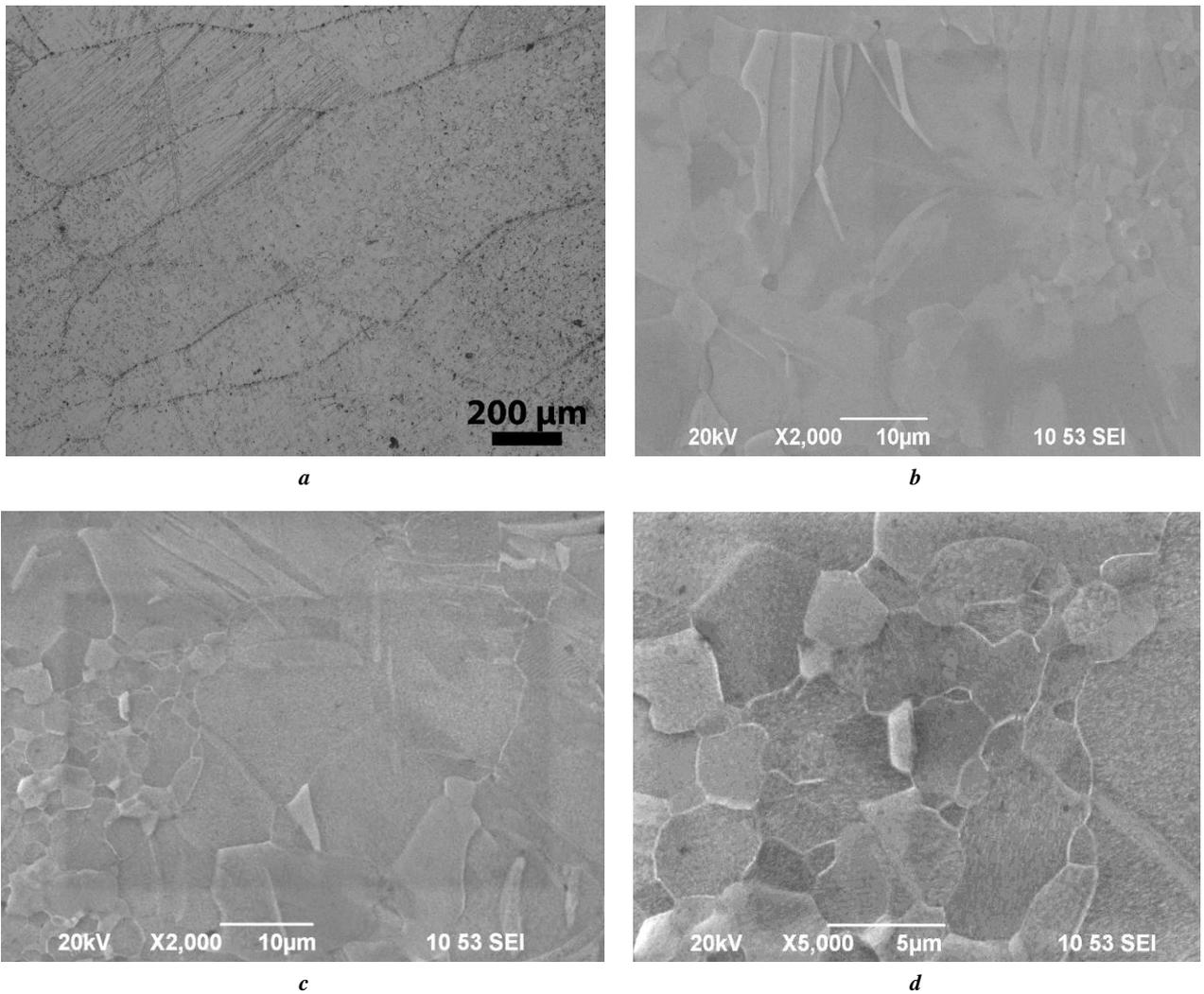
$$e_{ЭКВ} = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}.$$

Оба уравнения лишь примерно соответствуют реальным степеням деформации, так как формирование УМЗ структур при ИПД происходит под действием не только внешних, но и внутренних напряжений.

Из полученных образцов изготавливали микрошлифы по процедуре, включающей несколько этапов. Шлифовку проводили на водостойчивой шлифовальной бумаге различной зернистости с постепенным переходом от грубого Р100 к более мелкому абразиву Р2000. При переходе к следующему номеру круга со шлифа тщательно удаляли металлическую пыль, а направление шлифовки меняли на 90°. При этом добивались полного устранения рисков от предыдущего более грубого круга.



**Рис. 1.** Форма малых образцов для испытаний на статическое растяжение:  
*a* – чертеж; *b* – вид образца  
**Fig. 1.** The appearance of small specimens for the static tension tests:  
*a* – drawing; *b* – specimen view



**Рис. 2.** Микроструктура чистого цинка:  
*a* – исходный; *b* – после осадки; *c*, *d* – после ИПДК на 1 оборот  
**Fig. 2.** Zinc microstructure:  
*a* – initial; *b* – after upset; *c*, *d* – after SPD by torsion for 1 revolution

Полировка осуществлялась на алмазных пастах, нанесенных на фильтровальную бумагу, с постепенным уменьшением ее зернистости от 7/5 до 2/0. При переходе к последующему номеру пасты со шлифа тщательно удаляли остатки пасты при помощи ацетона, а направление полировки меняли на 90°.

Для создания оптического контраста поверхность механически полированных образцов подвергали химическому травлению в 15%-м растворе серной кислоты в течение 15 с.

Микроструктурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6390 с ускоряющим напряжением 30 кВ в ЦКП «Нанотех» ФГБОУ ВО «УГАТУ».

Микротвердость определяли по методу Виккерса согласно ГОСТ 9450-60 на приборе Buehler Micromet 5101 при нагрузке 0,1 кг и длительности выдержки под нагрузкой 10 с. За микротвердость сплава принималась величина, усредненная по 20 точкам измерения.

Испытания на растяжение осуществлялись на электромеханической измерительной системе для проведения статических испытаний Instron 5982 при комнатной температуре со скоростью растяжения  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$  на малых образцах с рабочей базой  $0,8 \times 1 \times 4 \text{ мм}$  (рис. 1).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходная структура исследуемого металла представлена в виде длинных столбчатых зерен с угловатыми границами (рис. 2 а), что соответствует структуре цинка в чистом состоянии, представляющей собой кристаллическую решетку – гексагональную кристаллическую сингонию. Микроструктура после осадки характеризуется полиэдрической структурой, состоящей из кристаллитов (зерен), имеющих форму многогранников с двойниками (рис. 2 б). Размер зерен варьируется от 3 до 20 мкм. После ИПДК на 1 оборот происходит частичная динамическая рекристаллизация, что характеризуется участками мелких равноосных зерен (рис. 2 с, 2 д). Средний размер зерна составил 2,5 мкм. После ИПДК на 2 оборота структурные элементы сохраняются, но уменьшаются в размерах. После 10 оборотов структура значительно уменьшилась – до наноразмеров; разрешение РЭМ не позволило измерить размеры наноструктуры.

Микротвердость исходного образца составила 38 HV0,1. Образцы после осадки под давлением 2 ГПа и ИПДК показали небольшое увеличение микротвердости до 10 % (таблица 2).

Результаты статических испытаний показали, что предел прочности после деформации чистого цинка увеличивается до 2 раз (рис. 3), при этом пластичность материала при ИПДК на 1 оборот также увеличивается в 2 раза и равна 40 %.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На графике кривых растяжений (рис. 3) при переходе из области упругой деформации в область предела текучести наблюдаются спады и ступени, которые вызваны явлением прерывистой текучести [19], проявляющиеся во многих пластичных материалах и связаны с неустойчивостью и неоднородностью пластической деформации. Такое поведение материала может быть вызвано образованием двойников в локальных местах [19; 20], а также явлением прерывистой текучести, связанного с локализацией пластической деформации в малых объемах в результате коррелированного движения большого числа дислокаций, как правило, у концентратора напряжений [21]. Следует отметить, что ранее в работе [20] наблюдалось снижение прочности в чистом цинке с измельчением зеренной структуры. В работе отмечено, что двойникование является доминирующим механизмом деформации в крупнозернистом материале, а дислокационное скольжение – в микрозернистом. Вследствие этого измельчение зерна ниже 2,7 мкм в чистом цинке привело к обращению эффекта Холла – Петча и уменьшению предела прочности [20].

В ультра- и наноматериале расстояние между границами зерен маленькое, поэтому происходит увеличение плотности дислокаций на стадии деформационного упрочнения, дислокации быстрее достигают противоположной границы зерна и аннигилируют. Этим можно объяснить небольшую стадию деформационного упрочнения в образцах с ультра- или наноструктурой и, соответственно, малую величину однородной деформации (рис. 3).

Результаты данной работы могут быть использованы в дальнейшем для развития фундаментальных основ и опытных технологий получения принципиально новых материалов на основе Zn.

Таблица 2. Зависимость микротвердости цинка от степени деформации  
Table 2. The dependences of zinc microstructure on the deformation degree

Вид деформации	Сдвиговая деформация	Эквивалентная деформация	Микротвердость, HV0,1
Осадка на 50 %	–	–	41±2,2
ИПДК на 1 оборот, 2 ГПа	31,4	18	41,9±3,2
ИПДК на 2 оборот, 2 ГПа	62	35,8	42,8±2,9
ИПДК на 10 оборотов, 2 ГПа	314	180	41,4±4

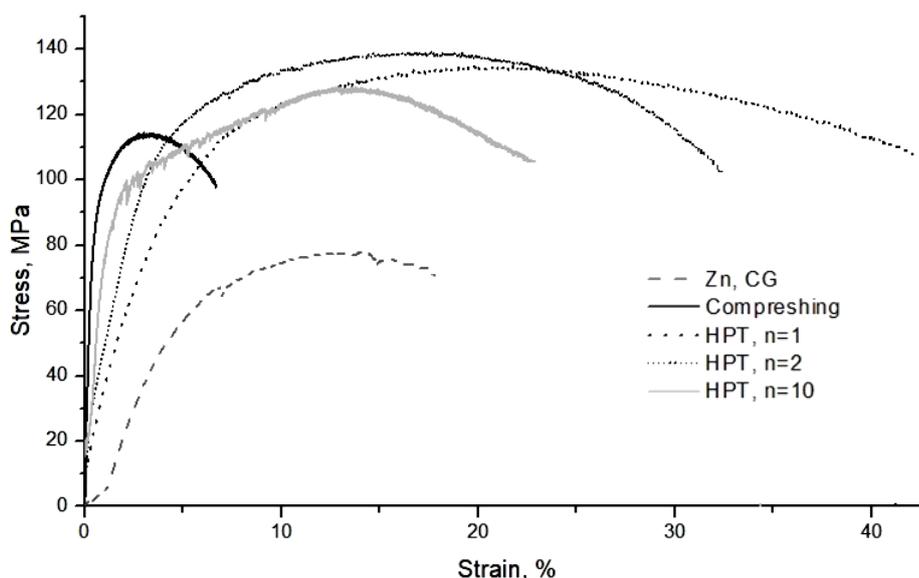


Рис. 3. Графики растяжения малых образцов чистого цинка  
 Fig. 3. Tensile tests of small pure zinc specimens

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Применение интенсивной пластической деформации кручением в чистом цинке с эквивалентной деформацией 18 приводит к значительному увеличению предела прочности до 130 МПа и повышению пластичности до 40 %.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zheng Y., Xu X., Xu Z., Wang J., Cai H. *Metallic Biomaterials. New Directions and Technologies*. Weinheim: Wiley, 2017. 307 p. DOI: [10.1002/9783527342440](https://doi.org/10.1002/9783527342440).
- Valiev R.Z., Khafizova E.D. *Nanometals for next-generation medical implants // Materials. Technologies. Design*. 2021. Vol. 3. № 3. P. 6–10. DOI: [10.54708/26587572\\_2021\\_3356](https://doi.org/10.54708/26587572_2021_3356).
- Li G., Yang H., Zhen Y., Chen X.-H., Yang J.-A., Zhu D., Ruan L., Takashima K. *Challenges in the use of zinc and its alloys as biodegradable metals: Perspective from biomechanical compatibility // Acta Biomaterialia*. 2019. Vol. 97. P. 23–45. DOI: [10.1016/j.actbio.2019.07.038](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.07.038).
- Yang H., Jia B., Zhang Z., Qu X., Li G., Lin W., Zhu D., Dai K., Zheng Y. *Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications // Nature Communications*. 2020. Vol. 11. № 1. Article number 401. DOI: [10.1038/s41467-019-14153-7](https://doi.org/10.1038/s41467-019-14153-7).
- Bowen P.K., Drelich J., Goldman J. *Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents // Advanced Materials*. 2013. Vol. 25. № 18. P. 2577–2582. DOI: [10.1002/adma.201300226](https://doi.org/10.1002/adma.201300226).
- Drelich A.J., Zhao S., Guillory R.J., Drelich J.W., Goldman J. *Long-term surveillance of zinc implant in murine artery: Surprisingly steady biocorrosion rate // Acta Biomaterialia*. 2017. Vol. 58. P. 539–549. DOI: [10.1016/j.actbio.2017.05.045](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.05.045).
- Mostaed E., Sikora-Jasinska M., Drelich J.W., Vedani M. *Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications // Acta Biomaterialia*. 2018. Vol. 71. P. 1–23. DOI: [10.1016/j.actbio.2018.03.005](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.03.005).
- Li H.F., Xie X.H., Zheng Y.F., Cong Y., Zhou F.Y., Qiu K.J., Wang X., Chen S.H., Huang L., Tian L., Qin L. *Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr // Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. Article number 10719. DOI: [10.1038/srep10719](https://doi.org/10.1038/srep10719).
- Yao C., Wang Z., Tay S.L., Zhu T., Gao W. *Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn-Mg alloy // Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 602. P. 101–107. DOI: [10.1016/j.jallcom.2014.03.025](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.025).
- Vojtěch D., Kubásek J., Šerák J., Novák P. *Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bonefixation // Acta Biomaterialia*. 2011. Vol. 7. P. 3515–3522. DOI: [10.1016/j.actbio.2011.05.008](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.05.008).
- Edalati K., Bachmaier A., Beloshenko V., Beygelzimer Y., Blank V., Botta W., Bryła K., Čížek J., Divinski S., Enikev N., Estrin Yu., Faraji G. *Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances // Materials Research Letters*. 2022. Vol. 10. № 4. P. 163–256. DOI: [10.1080/21663831.2022.2029779](https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2029779).
- Inoue A. *Fabrication and novel properties of nanostructured Al base alloys // Materials Science Engineering A*. 1994. Vol. 179-180. PART 1. P. 57–61. DOI: [10.1016/0921-5093\(94\)90164-3](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90164-3).
- Li Z.G., Smith D.J., Sickafus K. *Observations of nanocrystals in thin TbFeCo films // Applied Physics Letters*. 1989. Vol. 55. № 9. P. 919–921. DOI: [10.1063/1.101622](https://doi.org/10.1063/1.101622).
- Валиев Р.З., Жилыев А.П., Лэнгдон Т.Дж. *Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения*. СПб.: Эко-Вектор, 2017. 479 с.



- matsiy* [Nanostructured materials obtained by severe plastic deformation]. Moscow, Logos Publ., 2000. 272 p.
19. Trusov P.V., Chechulina E.A. Serrated yielding: crystal viscoplastic models. *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2017, no. 1, pp. 134–163. DOI: [10.15593/perm.mech/2017.1.09](https://doi.org/10.15593/perm.mech/2017.1.09).
20. Kirillov A.M., Pluzhnikov S.N., Pluzhnikova T.N., Zinger E.V., Fedorov V.A. Twinning on stress-strain diagrams in polycrystals Fe-Si. *Tambov University Reports. Series Natural and Technical Sciences*, 2010, vol. 15, no. 3-1, pp. 937–938. EDN: [MUHXEX](https://www.edn.net/MUHXEX).
21. Krishtal M.M., Merson D.L. Interrelation between deformation macrolocalization, serrated yielding, and acoustic emission during deformation of aluminum-magnesium alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, 1996, vol. 81, no. 1, pp. 104–109. EDN: [LDYDWV](https://www.edn.net/LDYDWV).

## The influence of severe plastic deformation on mechanical properties of pure zinc

© 2022

*Milena V. Polenok*\*<sup>1</sup>, a student of Chair of Materials Science and Physics of Metals

*Elvira D. Khafizova*<sup>2</sup>, PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals

*Rinat K. Islamgaliev*<sup>3</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals

*Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)*

\*E-mail: [renaweiwei.179@mail.ru](mailto:renaweiwei.179@mail.ru)

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9774-1689>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4618-412X>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6234-7363>

Received 14.07.2021

Accepted 27.07.2022

**Abstract:** Biodegradable materials, which have the ability to resorb in the body, are new and promising materials for medical implants. Currently, scientists carry out the investigations according to three directions: Mg, Fe, and Zn alloys. Zinc-based alloys and zinc have good solubility in the body, which meets the clinical requirements of implants. However, pure zinc has low mechanical properties, including hardness and tensile strength. Therefore, at present, the world scientific community is seeking ways to improve the properties of pure zinc by alloying. Another known approach is the ultrafine-grained (UFG) structure formation by the severe plastic deformation (SPD) methods, which are based on the large plastic deformations under high pressure and relatively low homologous temperatures. In this work, the authors studied the influence of high pressure torsion of pure zinc with various numbers of revolutions. The paper presents calculations of shear deformation after SPD. The authors investigated the dependence of mechanical properties and microstructure on the deformation degree. Tension tests at room temperature were carried out, and microhardness was measured. The authors studied the structure using scanning electron microscopy and optics. The study identified that the use of high pressure torsion leads to an increase in the tensile strength of pure zinc up to 140 MPa and ductility up to 40 % resulting from dynamic recrystallization.

**Keywords:** severe plastic deformation (SPD); zinc; microhardness; tensile strength increase.

**Acknowledgments:** The study was funded by the RFBR and TUBITAK, within the scientific project No. 21-53-46017.

The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

**For citation:** Polenok M.V., Khafizova E.D., Islamgaliev R.K. The influence of severe plastic deformation on mechanical properties of pure zinc. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 3, pp. 25–31. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-25-31.

## Исследование влияния соотношения реакционных газов при осаждении покрытия системы Ti–Al–C–N на износостойкость режущего инструмента

© 2022

**Рамазанов Камиль Нуруллаевич**<sup>1</sup>, доктор технических наук, доцент,  
профессор кафедры технологии машиностроения

**Варданян Эдуард Леонидович**<sup>2</sup>, доктор технических наук, доцент,  
доцент кафедры технологии машиностроения

**Мухамадеев Венер Рифкатович**<sup>\*3</sup>, старший преподаватель кафедры механики и цифрового проектирования

**Назаров Алмаз Юнирович**<sup>4</sup>, кандидат технических наук, доцент,  
доцент кафедры технологии машиностроения

**Мухамадеев Ильшат Рифкатович**<sup>5</sup>, старший преподаватель кафедры сварочных,  
литейных и аддитивных технологий

**Николаев Алексей Александрович**<sup>6</sup>, ассистент кафедры технологии машиностроения  
*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)*

\*E-mail: [vener\\_muhamadeev@mail.ru](mailto:vener_muhamadeev@mail.ru)

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7962-5964>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7047-6459>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2018-4877>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4711-4721>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5998-4994>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2584-4790>

Поступила в редакцию 06.05.2022

Принята к публикации 01.08.2022

**Аннотация:** Приведены результаты исследования компонентного состава смеси реакционных газов при синтезе карбонитридных покрытий системы Ti–Al–C–N, оказывающих влияние на износостойкость режущего инструмента. Покрытие было нанесено на модернизированной установке ННВ-6.6-И1 распылением из двух однокомпонентных катодов с асистирующим плазменным источником с накальным катодом. Во время нанесения покрытия в камеру подавали смесь из реакционных газов азота N<sub>2</sub> и ацетилена C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в соотношении 1:4, 2:3, 3:2, 4:1. Представлены результаты измерений микротвердости исследуемых образцов, по результатам которых установлено, что наибольшее значение микротвердости (4870 HV0.05) имеет образец с покрытием, осажденным при соотношении реакционных газов N<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=2:3. Приведены результаты натурных испытаний твердосплавных резцов с исследуемыми покрытиями. По итогам стойкостных испытаний было определено, что резец с покрытием, нанесенным при соотношении газов N<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=4:1, увеличивает стойкость инструмента в 10 раз по сравнению с режущим инструментом без покрытия. Методом электронной микроскопии был исследован химический состав передней поверхности режущего инструмента после испытаний. Анализ химического состава поверхности после резания показал, что на образце с покрытием, полученным при соотношении реакционных газов азота и ацетилена 4:1, содержание элементов покрытия на поверхности гораздо выше, чем у других исследуемых покрытий, что свидетельствует о меньшем износе покрытия. Однако на некоторых участках передней поверхности присутствует железо, что свидетельствует о налипании обрабатываемого материала на инструмент.

**Ключевые слова:** титан; алюминий; покрытие; режущий инструмент; карбонитриды; износостойкость; микротвердость.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ МК-4991.2022.4.

**Для цитирования:** Рамазанов К.Н., Варданян Э.Л., Мухамадеев В.Р., Назаров А.Ю., Мухамадеев И.Р., Николаев А.А. Исследование влияния соотношения реакционных газов при осаждении покрытия системы Ti–Al–C–N на износостойкость режущего инструмента // *Frontier Materials & Technologies*. 2022. № 3. С. 32–43. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-32-43.

### ВВЕДЕНИЕ

Механообработка новых перспективных конструкционных материалов затруднена из-за высоких физико-механических свойств обрабатываемых материалов. В связи с этим потребность разработки новых материалов и покрытий для металлорежущего инструмента остается крайне актуальной задачей. TiAlN – наиболее распространенное покрытие для повышения стойкости металлорежущих инструментов. В работе [1] рассматривали высокоскоростное чистовое точение титанового сплава твердосплавными инструментами с покрытиями

TiAlN. Авторами установлено, что при обработке титанового сплава присутствуют адгезионный, окислительный и диффузионный виды износа. Однако исследования, направленные на поиски и разработку новых способов усовершенствования эксплуатационных свойств режущего инструмента, не прекращаются. В работе [2] исследовали фрезы с покрытиями TiAlN и TiAlSiN при обработке закаленной инструментальной стали. Авторами установлено, что в рассматриваемых случаях основными механизмами износа являются адгезионный и истирание с последующим отслоением. При этом минимальный износ наблюдался на инструментах

с покрытием TiAlSiN. Одним из перспективных направлений считается увеличение твердости покрытий при увеличении модуля упругости, то есть достижение величины индекса пластичности (отношения твердости к модулю упругости  $H/E$ )  $\rightarrow 0,2...0,3$ . Также важным критерием для износостойких покрытий является низкий коэффициент трения. В работе [3] приводится исследование влияния шероховатости поверхности покрытия TiAlN на коэффициент трения. Авторами установлено, что при низкой шероховатости, средней твердости и среднем остаточном напряжении обеспечивается повышенная износостойкость инструмента с покрытием TiAlN. В работе [4] представлены и проанализированы последние разработки на основе TiAlN, а также проведено сравнение механических свойств и характеристик резания при металлообработке. Как известно, карбидосодержащие и алмазоподобные покрытия имеют высокую твердость и низкий коэффициент трения, однако их недостатком является высокая хрупкость. Нитридные соединения имеют высокую твердость и пластичность, но коэффициент трения у них выше, чем у большинства карбидосодержащих покрытий [5; 6]. Несмотря на широкое применение покрытия TiAlN, покрытие TiCN также применяется на различных инструментах. Оно обладает высоким уровнем вязкости, твердости, теплостойкости и низким коэффициентом трения. Однако в настоящее время практически отсутствует информация о влиянии концентрации углерода и азота на физико-механические свойства покрытия TiAlCN [7–9].

В работе [8] рассматривалось влияние процентного содержания углерода на структуру, фрикционные, коррозионные и трибокоррозионные свойства. Покрытия наносились на подложку из кремния и на нержавеющую сталь и исследовались в лабораторных условиях. Однако влияние концентрации углерода на эксплуатационные свойства режущих инструментов авторами не рассматривалось. В связи с этим исследование влияния процентного содержания углерода в смеси реакционных газов на стойкость режущих инструментов является крайне актуальной задачей и требует дальнейшего изучения.

При всем многообразии возможных методов осаждения покрытий широкое практическое применение получили несколько ключевых технологий на основе химического и физического осаждения покрытий [10–12]. В настоящее время разрабатываются комбинированные методы модификации поверхностных свойств покрытий, сочетающих преимущества рассматриваемых технологий [13–15].

В большинстве публикаций приводятся результаты исследований влияния содержания углерода на физико-механические свойства и структурно-фазовый состав покрытия TiAlCN, причем исследования выполнены в лабораторных условиях, а производственные испытания режущих инструментов с синтезируемыми покрытиями не рассматриваются. Ведутся работы по исследованию состава и твердости покрытий на режущих инструментах с целью определения износостойкости [16–18]. Как известно, в процессе эксплуатации на инструмент воздействует большое количество различных факторов [19; 20], что зачастую невозможно смоделировать в лабораторных условиях. Исходя из вышесказан-

ного, в данной работе основное внимание было уделено проведению исследований влияния покрытий на стойкость металлорежущего инструмента.

Цель исследования – повышение ресурса металлорежущего инструмента путем подбора оптимального соотношения смеси реакционных газов  $N_2$  и  $C_2H_2$  при вакуумном ионно-плазменном осаждении покрытий системы Ti–Al–C–N.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Покрытие наносили на модернизированной установке ННВ-6.6-И1 распылением из двух однокомпонентных катодов при ассистировании процесса плазменным источником с полым катодом (ПИПК). Во время нанесения покрытия в камеру подавали смесь из реакционных газов азота  $N_2$  и ацетилена  $C_2H_2$  в соотношении 1:4, 2:3, 3:2, 4:1 через плазмогенератор ПИПК, который подает в камеру ионизированный газ.

Принципиальная схема установки приведена на рис. 1.

Покрытие наносили при следующих режимах: ток титанового дугового испарителя  $I_{Ti}=120$  А, ток алюминиевого испарителя  $I_{Al}=100$  А, напряжение смещения  $U=280$  В, давление в вакуумной камере  $(3...4) \cdot 10^{-3}$  Па, время осаждения – 1 ч.

Для проведения сравнительных испытаний на твердосплавные пластины из сплава ВК8 (зарубежный аналог – сплав В35) были нанесены однослойные покрытия TiAlN и TiAlCN.

Химический анализ проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV при помощи приставки для энергодисперсионного анализа. Ускоряющее напряжение при съемке было 20 кВ. Давление в камере составляло  $10^{-7}$  Па.

EDX-анализ элементов C, N, O использовался для качественной оценки химического состава поверхности инструмента до и после испытаний с целью фактического обнаружения данных элементов.

Микротвердость определяли по методу Виккерса по ГОСТ 9450-76 на микротвердомере EMCO–TestDuraScan 50 при нагрузке 0,05 кг, на каждом образце микротвердость была измерена в 5 точках.

Толщина покрытия определялась с помощью прибора CSM Calotest по результатам измерения параметров 3 лунок.

Для экспериментальных исследований при точении использовались заготовки из одной партии материалов одинаковых марок диаметром 70–100 мм и длиной 500 мм, предварительно обточенные и зацентрованные с обеих сторон. Заготовки зажимали в самоцентрирующемся треххвостчатом патроне и поджимали вращающимся центром, установленным в пиноли задней бабки станка. Исследования проводились при глубине резания  $t=0,5$  мм и подаче  $S=0,11$  мм/об при частоте вращения 1000 об/мин. В качестве исследуемого параметра износа инструмента использовалась средняя ширина фаски износа задней поверхности (без учета выемок). Ширину  $h_3$  фаски износа инструмента по задней поверхности измеряли с помощью отсчетного микроскопа МИР-2П с насадкой МОВ-15 с точностью отсчета до 0,002 мм. Критерий затупления режущих инструментов принимали равным  $h_3=0,3$  мм. Для обеспечения

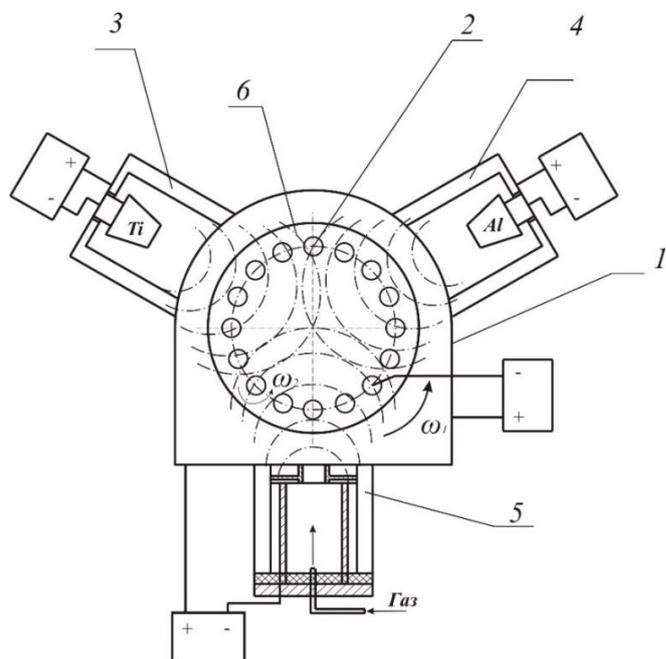


Рис. 1. Схема установки ННВ-6.6-III.

1 – вакуумная камера, 2 – обрабатываемая деталь, 3 – электродуговой испаритель (катод) из титана, 4 – электродуговой испаритель (катод) из алюминия, 5 – плазменный источник с полым катодом, 6 – стол для установки образцов

Fig. 1. NNV-6.6-III unit diagram.

1 – vacuum chamber, 2 – treated part, 3 – titanium electric arc evaporater (cathode), 4 – aluminum electric arc evaporater (cathode), 5 – hollow cathode plasma source, 6 – table for sample installation

достоверности результатов эксперимента согласно рекомендациям исследования повторялись 4–5 раз при отклонениях не более 8 %.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для сравнения состава покрытий был выполнен химический анализ исходных покрытий (таблица 1).

На основании экспериментальных данных при проведении натурных испытаний были построены зависи-

мости износа задней поверхности от пути резания для резцов в исходном состоянии и с различными покрытиями (рис. 2).

Результаты измерений показали, что толщины покрытий изменялись в пределах от 2,5 до 2,7 мкм (рис. 3).

На рис. 4–6 представлены передние поверхности исследуемых инструментов после резания стали 40Х с массовыми элементными составами выделенных зон.

На рис. 4 а представлена передняя поверхность режущего инструмента без покрытия, на которой можно

Таблица 1. Химический состав образцов до резания  
Table 1. Chemical composition of specimens before cutting

Образец	C	N	Al	Ti	Co	W
ВК8 (без покрытия)	–	–	–	–	8,07	91,53
ВК8+TiAlN	21,89	9,24	5,73	60,95	0	1,92
ВК8+TiAlCN(1)	21,48	22,91	15,71	41,35	0	0
ВК8+TiAlCN(2)	22,45	16,97	17,49	42,88	0	0
ВК8+TiAlCN(3)	25,86	12,75	15,53	45,18	0	0,68
ВК8+TiAlCN(4)	27,26	7,81	13,98	49,24	0	1,14

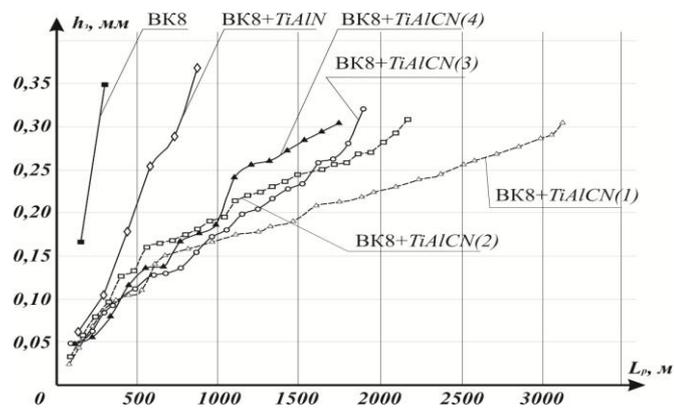


Рис. 2. Зависимость износа по задней поверхности от пути резания  
 Fig. 2. The dependence of wear over the clearance face on a cutting way

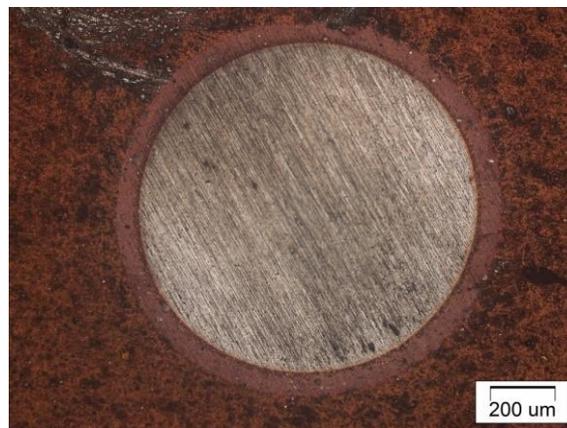


Рис. 3. Изображение лунок с покрытиями на основе системы Ti-Al-C-N  
 Fig. 3. A view of dimples with Ti-Al-C-N-based coatings

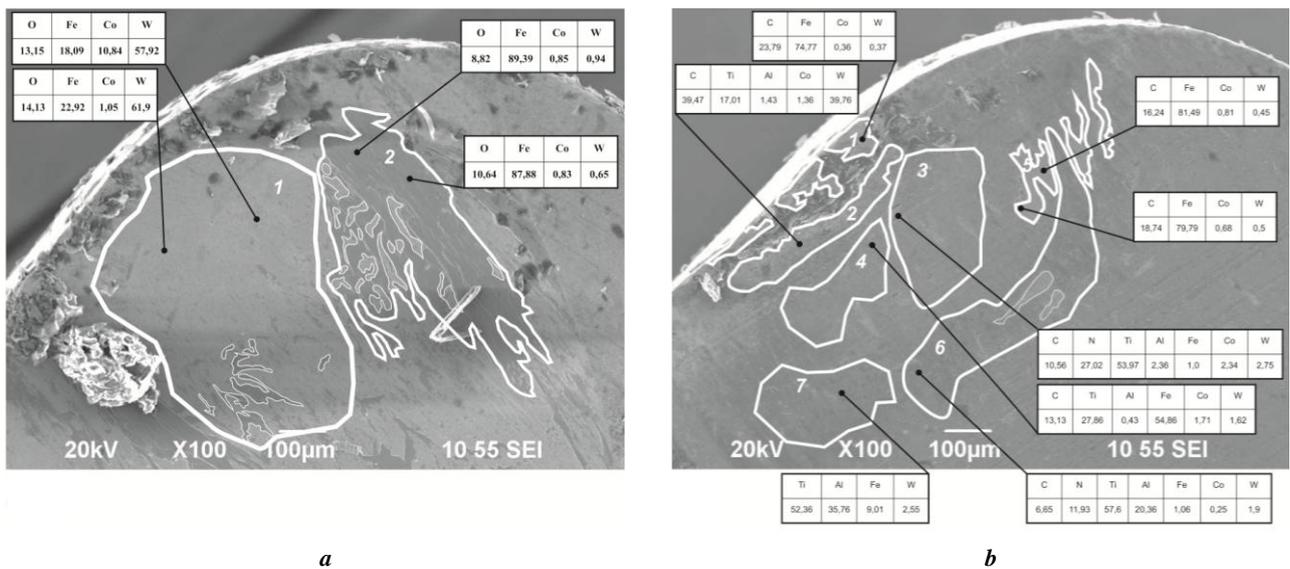


Рис. 4. Образцы BK8: а – без покрытия; б – с покрытием TiAlN  
 Fig. 4. BK8 samples: a – without coating; b – with TiAlN coating

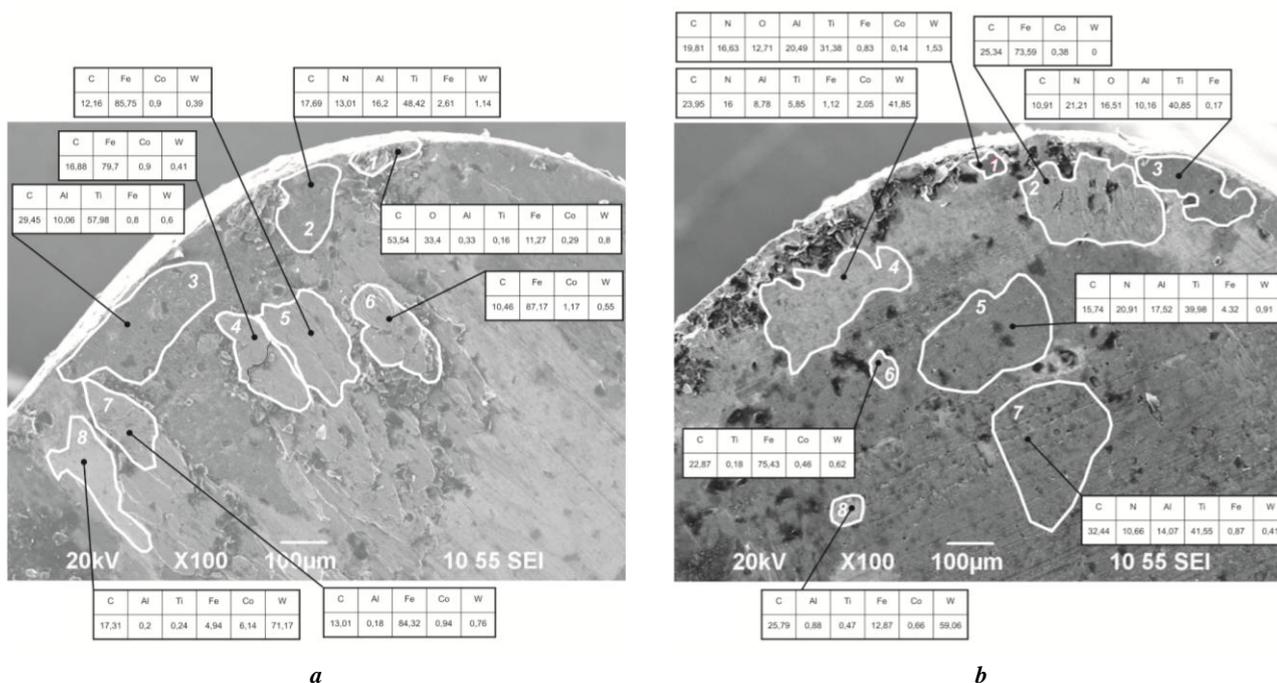


Рис. 5. Образцы ВК8: а – с покрытием TiAlCN (N<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=4:1); б – с покрытием TiAlCN (N<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=3:2)  
 Fig. 5. B35 samples: а – with TiAlCN (N<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=4:1) coating; б – with TiAlCN (N<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=3:2) coating

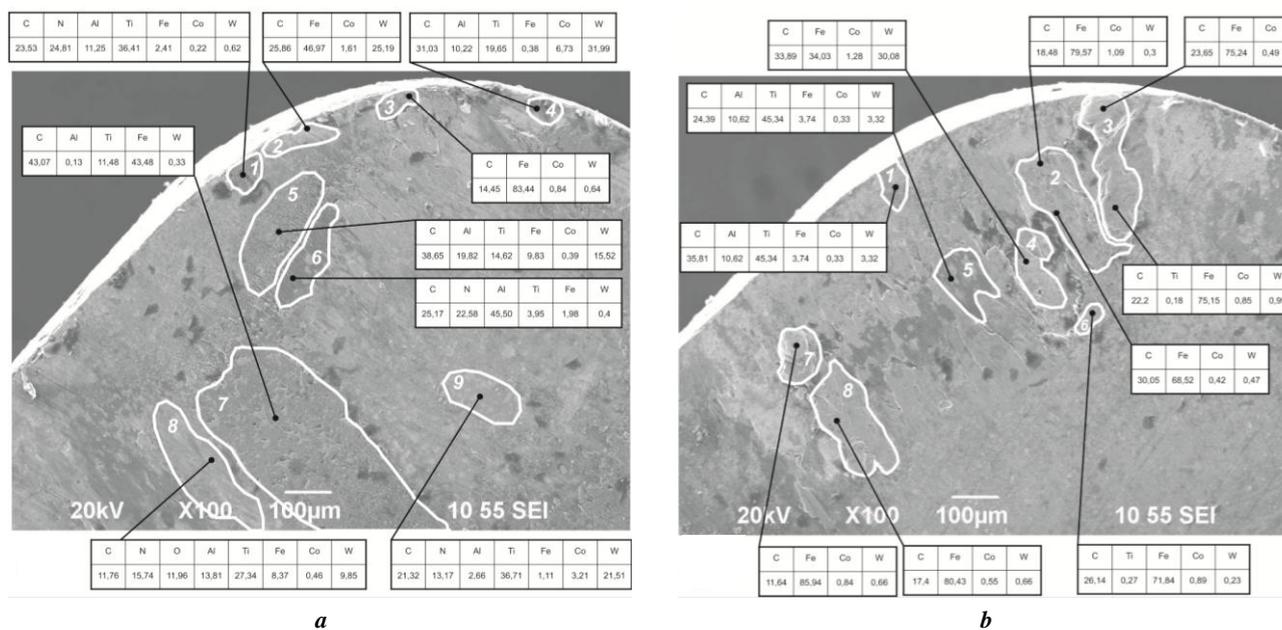


Рис. 6. Образцы ВК8: а – с покрытием TiAlCN (N<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=2:3); б – с покрытием TiAlCN (N<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=1:4)  
 Fig. 6. B35 samples: а – with TiAlCN (N<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=2:3) coating; б – with TiAlCN (N<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=1:4) coating

выделить две основные зоны (1 и 2). В первой преобладающими элементами являются вольфрам, железо и кобальт. За счет больших сил резания и высоких температур, возникающих в процессе, на переднюю поверхность инструмента налипает железо, отделенное от обрабатываемой детали за счет диффузии. Также необходимо отметить, что в зоне 1 наблюдаются включения, по контрасту схожие с зоной 2. Исследования второй зоны показали наличие большого количества железа.

Переднюю поверхность режущего инструмента, представленную на рис. 4 б, разбили на семь зон в зависимости от химического состава и рельефа для анализа процессов, происходящих во время резания. В зонах 1 и 5 наблюдается большое содержание железа. Аналогичные зоны наблюдаются и на рис. 5 а – зоны 1, 4, 5, 6, 7; рис. 5 б – 2, 6; рис. 6 а – 3; рис. 6 б – 2, 3, 6, 7, 8. Возникающие контактные нагрузки и высокая температура способствуют образованию соединений из составляющих

элементов покрытия, инструмента и обрабатываемой детали. В зоне 2 обнаружено небольшое количество вольфрама и титана. В зонах 3 и 4 исследуемой поверхности обнаружен титан, в небольшом количестве алюминий (в сравнении с исходным составом), а также кобальт и вольфрам. Как и во всех рассмотренных случаях, железо налипает с обрабатываемой заготовки на инструмент. В зоне 6 наблюдается незначительное изменение количества титана и алюминия. Зона 7 практически вся состоит из алюминия и титана.

На рис. 5 а представлена передняя поверхность режущего инструмента с покрытием TiAlCN(1), которую условно разбили на восемь зон. В зоне 1 наблюдается большое количество железа. Элементы покрытия не обнаружены, что подтверждает факт полного износа покрытия в указанной зоне. В зоне 2 происходит уменьшение доли титана, при этом увеличилось количество алюминия. Покрытие осталось на поверхности инструмента, но изменилось количество составляющих элементов. В зоне 3 происходит уменьшение количества алюминия и увеличение титана, азот не обнаружен. В зоне 8 уменьшается содержание железа и обнаруживается кобальт и вольфрам. То есть в данной зоне отсутствует покрытие.

На рис. 5 б представлена передняя поверхность режущего инструмента с покрытием TiAlCN(2). Условно указанную поверхность разбили на восемь зон. В зонах 1 и 3 обнаружены все элементы покрытия. В зоне 4 содержание алюминия уменьшилось в 2 раза, а титана – в 7 раз. Обнаруживается небольшое содержание железа, а также появляются кобальт и вольфрам, но в меньшем содержании по сравнению с основой. В зоне 5, кроме элементов покрытий, наблюдается небольшое количество железа. Зона 7 в основном состоит из элементов покрытия.

На рис. 6 а представлена передняя поверхность режущего инструмента с покрытием TiAlCN(3). Условно указанную поверхность разбили на девять зон. В зоне 1, кроме элементов покрытия, присутствует железо, что приводит к уменьшению количества остальных элементов. В зоне 2 присутствуют железо и вольфрам. В зонах 4 и 5 обнаружены титан, алюминий и вольфрам. В зоне 6 присутствуют все элементы покрытия, но происходит значительное уменьшение титана и увеличение доли алюминия более чем в 2 раза. В зоне 7 обнаружены титан и железо. В зоне 8, кроме элементов покрытия, присутствует железо. В зоне 9 обнаружены все элементы покрытия, однако алюминий содержится в небольшом количестве.

На рис. 6 б представлена передняя поверхность режущего инструмента с покрытием TiAlCN(4). Условно указанную поверхность разбили на восемь зон. В зоне 1 обнаружены практически все элементы покрытия. В зоне 4 присутствуют железо, вольфрам и небольшое количество кобальта. В зоне 5, кроме азота, присутствуют остальные элементы покрытия и небольшое количество железа и вольфрама.

На рис. 7 и 8 представлены EDX-спектры и карты распределения элементов образцов VK8+TiAlCN(1) и VK8+TiAlCN(4).

На карте распределения элементов образца VK8+TiAlCN(1) (рис. 7) в зоне контакта инструмента и обрабатываемой детали видно, что большую часть из

этих элементов составляет железо. При этом ближе к грани режущей кромки наблюдается наличие титана и алюминия. То есть покрытие в этой зоне не износилось до основы. На рис. 8 наблюдается практически полный износ покрытия. Контактная область в основном состоит из вольфрама, кобальта и железа.

На рис. 9 показана зависимость микротвердости от состава реакционного газа. Повышение твердости покрытия с увеличением содержания углерода обусловлено следующими факторами: уменьшение размера зерна приводит к эффекту Холла – Петча, который способствует повышению твердости пленки; атомы С частично замещают атомы N с образованием твердого раствора. Это приводит к искажению решетки, что блокирует движение дислокаций, а также увеличивает твердость покрытия [8].

Максимальное значение твердости покрытия достигает 4870 HV<sub>0,05</sub>, дальнейшее увеличение содержания углерода приводит к постепенному снижению твердости до 2983 HV<sub>0,05</sub>. Существенное снижение твердости после достижения максимального значения при увеличении содержания углерода можно объяснить увеличением содержания аморфного углерода [8].

Согласно графику зависимости пути резания от состава реакционного газа (рис. 10) оптимальным составом для достижения максимальной износостойкости является соотношение азота к ацетилену 4:1.

Таким образом, детальный анализ химического состава на поверхности резцов из твердого сплава с разными упрочняющими покрытиями показал, что изменение содержания составляющих в смеси реакционных газов влияет не только на физико-механические, но и на эксплуатационные свойства. Изменение содержания состава реакционного газа приводит к изменению как износостойкости, так и механизма износа. Полученные результаты необходимо более детально исследовать с применением рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопией, но уже на данном этапе они могут быть рекомендованы к применению по отношению к различным металлорежущим инструментам.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ химического состава передней поверхности режущего инструмента показал, что на поверхности инструмента с покрытием, синтезированным при соотношении смеси азота к ацетилену 4:1, наблюдаются элементы покрытия в большем количестве, чем на инструментах с другими покрытиями. При этом на всех инструментах наблюдается налипание обрабатываемого материала. Карты распределения элементов показывают, что на поверхности инструмента с покрытием, синтезированным при соотношении смеси азота к ацетилену 4:1, элементы покрытия присутствуют на контактных краях поверхности, а налипание наблюдается на расстоянии от края инструмента. На поверхности инструмента с покрытием, синтезированным в соотношении азота к ацетилену 1:4, изнашивание покрытия и налипание наблюдается у режущей кромки.

Увеличение концентрации ацетилена приводит к увеличению содержания углерода в составе синтезируемого покрытия. Изменение соотношения концентрации

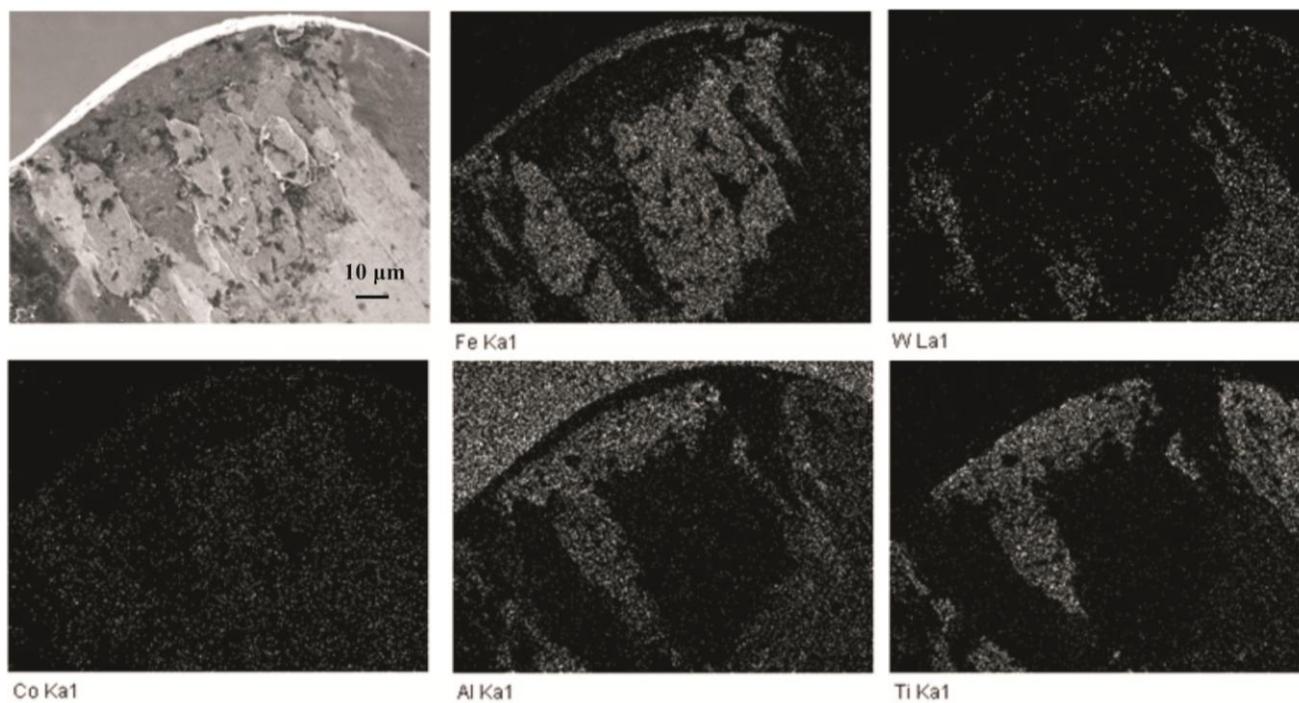
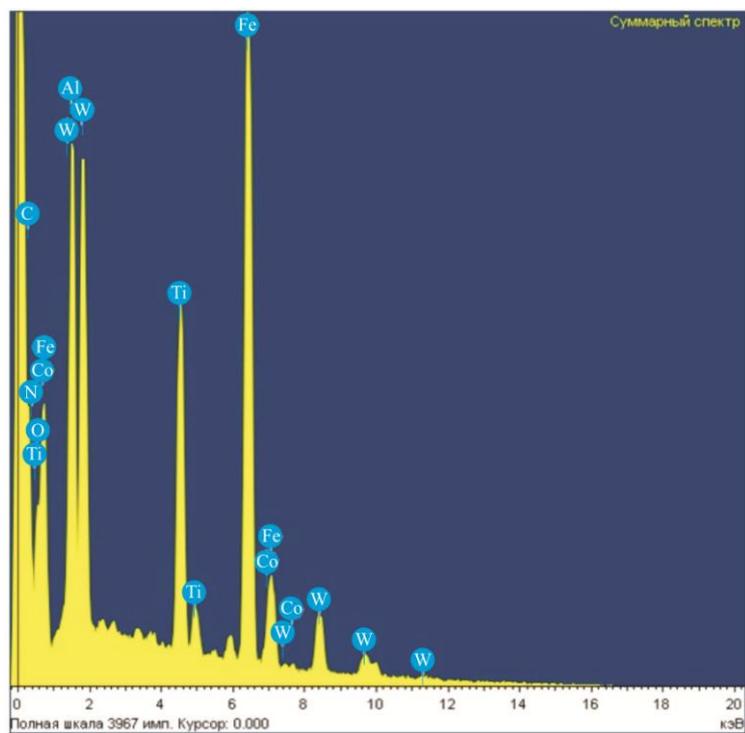


Рис. 7. EDX-спектр и карта распределения элементов  $BK8+TiAlCN(1)$   
Fig. 7. EDX-spectrum and distribution maps of  $B35+TiAlCN(1)$  elements

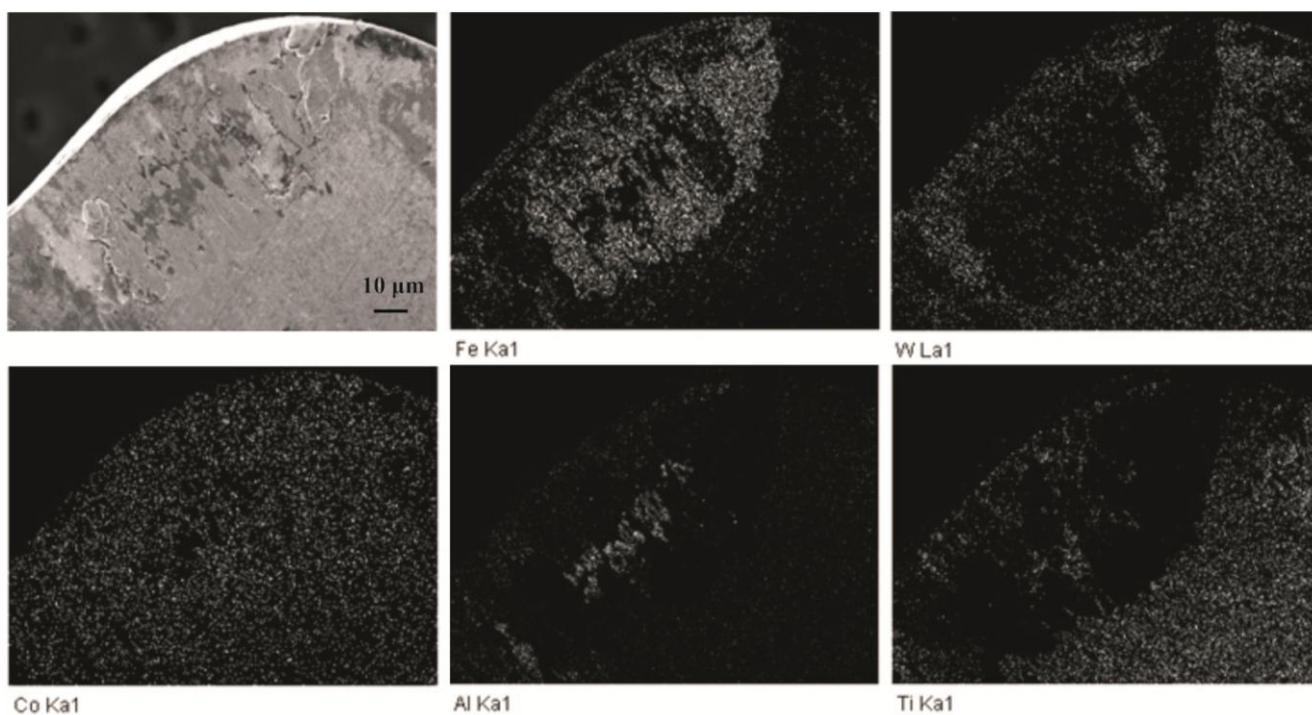
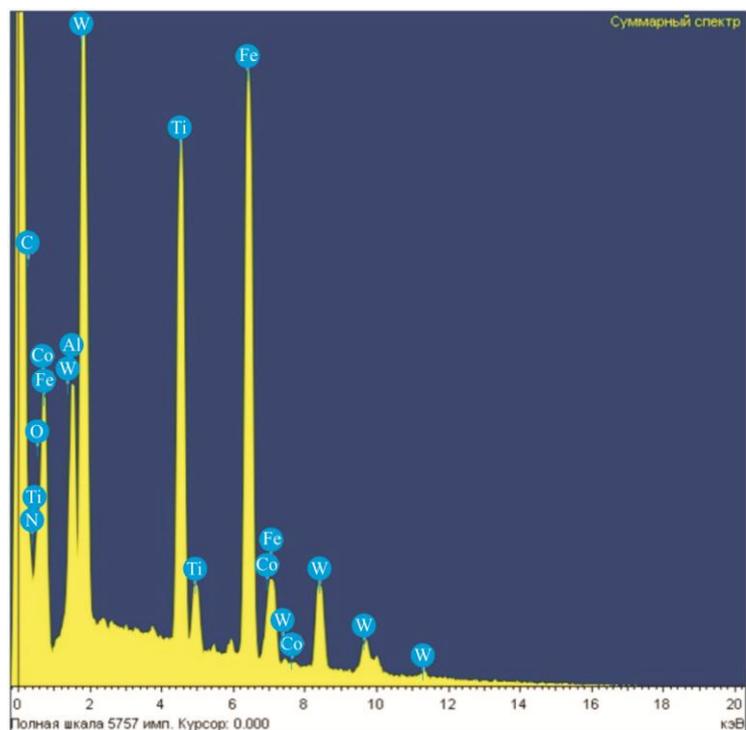


Рис. 8 EDX-спектр и карта распределения элементов  $BK8+TiAlCN(4)$   
Fig. 8. EDX-spectrum and distribution maps of  $B35+TiAlCN(4)$  elements

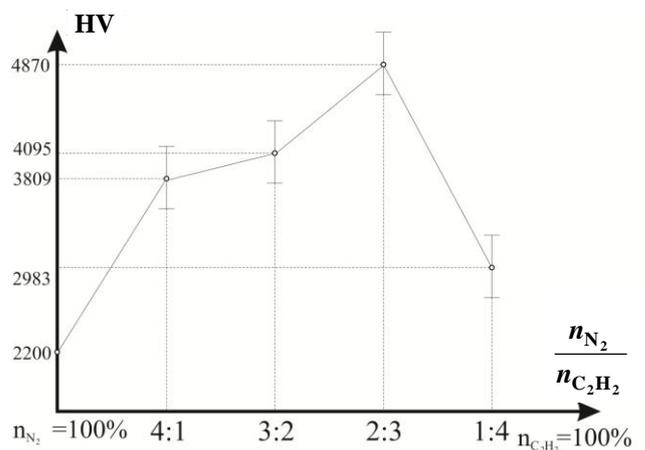


Рис. 9. График зависимости микротвердости от состава соотношения реакционных газов  
Fig. 9. The graph of the microhardness dependence on the composition of the reaction gases ratio

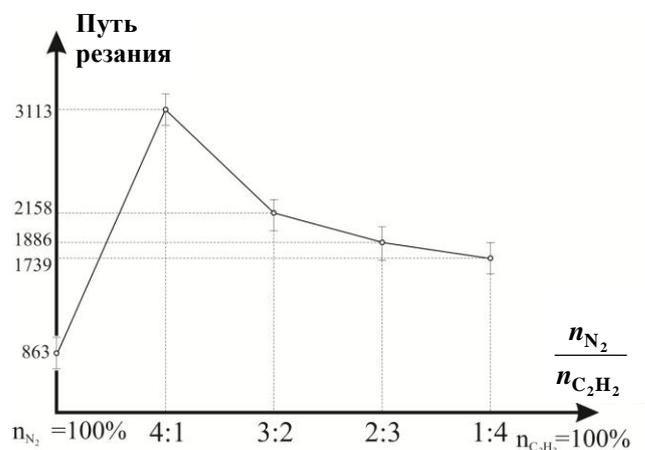


Рис. 10. График зависимости пути резания от соотношения реакционных газов  
Fig. 10. The graph of the cutting way dependence on the reaction gases ratio

азота к углероду до 2:3 (60 % углерода) позволяет увеличить микротвердость покрытия до 4870 HV. Однако дальнейшее увеличение содержания ацетилена приводит к резкому снижению микротвердости до 2983 HV.

Исследования на износостойкость инструмента показали, что инструмент с покрытием, полученным при соотношении концентрации азота к ацетилену 4:1, до критерия затупления проходит путь резания в 3113 м, что в 10 раз больше, чем для резцов без покрытия, и в 3,5 раза лучше, чем для резцов со стандартным покрытием Ti–Al–N. Анализ результатов измерения микротвердости и натуральных испытаний инструментов с покрытием показал, что результаты лабораторных исследований не совпадают с производственными испытаниями, так как все процессы, происходящие во время работы режущего инструмента, невозможно повторить в лабораторных условиях.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Анализ химического состава поверхности показал, что по мере износа покрытия на поверхность налипают обрабатываемый материал в небольшом количестве. Результаты исследования покрытий показали, что наи-

большее значение микротвердости наблюдается у покрытия, синтезированного в среде смеси реакционных газов азота и ацетилена с соотношением 2:3, при этом наиболее износостойким является покрытие с соотношением 4:1.

Испытания показали, что покрытие на основе системы TiAl, синтезированное в среде смеси реакционных газов азота и ацетилена с соотношением 4:1, позволяет синтезировать покрытие, которое повышает износостойкость инструмента в 10 раз по сравнению с режущим инструментом без покрытия, и в 3,5 раза по сравнению с инструментом с покрытием TiAlN, синтезированным в среде азота.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang B., Li A., Liu G. Cutting performance and wear mechanisms of TiAlN PVD-coated cemented carbide tool in high speed turning of Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr alloy // Journal of Mechanical Science and Technology. 2020. Vol. 34. № 7. P. 2997–3006. DOI: [10.1007/s12206-020-0631-4](https://doi.org/10.1007/s12206-020-0631-4).
2. Sousa V.F.C., Silva F.J.G., Alexandre R., Fecheira J.S., Silva F.P.N. Study of the wear behaviour of TiAlSiN

- and TiAlN PVD coated tools on milling operations of pre-hardened tool steel // *Wear*. 2021. Vol. 476. Article number 203695. DOI: [10.1016/j.wear.2021.203695](https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203695).
3. Chang K., Dong Y., Zheng G., Jiang X., Yang X., Cheng X., Liu H., Zhao G. Friction and wear properties of TiAlN coated tools with different levels of surface integrity // *Ceramics International*. 2022. Vol. 48. № 4. P. 4433–4443. DOI: [10.1016/j.ceramint.2021.10.105](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.105).
  4. Sousa V.F.C., Da Silva F.J.G., Pinto G.F., Baptista A., Alexandre R. Characteristics and wear mechanisms of TiAlN-based coatings for machining applications: A comprehensive review // *Metals*. 2021. Vol. 11. № 2. Article number 260. DOI: [10.3390/met11020260](https://doi.org/10.3390/met11020260).
  5. Rashidi M., Tamizifar M., Ali Boutorabi S.M. Characteristics of TiAlCN ceramic coatings prepared via pulsed-DC PACVD, part I: influence of precursors' ratio // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. № 2. P. 1269–1280. DOI: [10.1016/j.ceramint.2019.06.303](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.303).
  6. Liu K., Ma F., Lou M., Dong M., Zhu Y., Wang Y., Wu X., Liu X., Li J. Structure and tribocorrosion behavior of TiAlCN coatings with different Al contents in artificial seawater by multi-arc ion plating // *Surface Topography: Metrology and Properties*. 2021. Vol. 9. № 4. Article number 045004. DOI: [10.1088/2051-672X/ac1046](https://doi.org/10.1088/2051-672X/ac1046).
  7. Tillmann W., Grisales D., Marin Tovar C., Contreras E., Apel D., Nienhaus A., Stangier D., Lopes Dias N.F. Tribological behaviour of low carbon-containing TiAlCN coatings deposited by hybrid (DCMS/HiPIMS) technique // *Tribology International*. 2020. Vol. 151. Article number 106528. DOI: [10.1016/j.triboint.2020.106528](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106528).
  8. Chen S.N., Zhao Y.M., Zhang Y.F., Chen L., Liao B., Zhang X., Ouyang X.P. Influence of carbon content on the structure and tribocorrosion properties of TiAlCN/TiAlN/TiAl multilayer composite coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2021. Vol. 411. Article number 126886. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2021.126886](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126886).
  9. Zeng Y., Qiu Y., Mao X., Tan S., Tan Z., Zhang X., Chen J., Jiang J. Superhard TiAlCN coatings prepared by radio frequency magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 2015. Vol. 584. P. 283–288. DOI: [10.1016/j.tsf.2015.02.068](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.068).
  10. Tillmann W., Grisales D., Stangier D., Thomann C.-A., Debus J., Nienhaus A., Apel D. Residual stresses and tribomechanical behaviour of TiAlN and TiAlCN monolayer and multilayer coatings by DCMS and HiPIMS // *Surface and Coatings Technology*. 2021. Vol. 406. Article number 126664. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2020.126664](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126664).
  11. Boing D., de Oliveira A.J., Schroeter R.B. Limiting conditions for application of PVD (TiAlN) and CVD (TiCN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN) coated cemented carbide grades in the turning of hardened steels // *Wear*. 2018. Vol. 416–417. P. 54–61. DOI: [10.1016/j.wear.2018.10.007](https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.10.007).
  12. Li S., Lin H., Zhang T., Sui J., Wang C. High-speed machining of malleable cast iron by various cutting tools coated by physical vapor deposition // *Chinese Journal of Mechanical Engineering (English Edition)*. 2021. Vol. 34. № 1. Article number 46. DOI: [10.1186/s10033-021-00561-8](https://doi.org/10.1186/s10033-021-00561-8).
  13. Vardanyan E.L., Budilov V.V. Technology of the deposition of composite coatings based on Ti-Al inter-metallic compounds by vacuum-arc plasma discharge // *Journal of Surface Investigation*. 2016. Vol. 10. № 4. P. 728–731. DOI: [10.1134/S1027451016040182](https://doi.org/10.1134/S1027451016040182).
  14. Верещака А.А., Табаков В.П. Исследование влияния архитектуры многослойного покрытия на работоспособность твердосплавного инструмента // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2019. Т. 15. № 9. С. 427–429. EDN: [FINJIK](https://www.edn.ru/finjik/).
  15. Zhao R., Ren X., Wen K., Liu H.N., Huang M., Wang Z., Deng Y. Multi-arc ion plating and DC magnetron sputtering integrated technique for high-performance Al,C-co-doped δ-TiN quaternary films // *Corrosion Science*. 2021. Vol. 182. Article number 109261. DOI: [10.1016/j.corsci.2021.109261](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109261).
  16. Щипачев А.М., Варданян Э.Л., Мухамадеев В.Р., Мухамадеев И.Р. Исследование изменения твердости поверхности режущего инструмента с покрытием TiAlN // *Металлообработка*. 2021. № 3. С. 22–29. DOI: [10.25960/mo.2021.3.22](https://doi.org/10.25960/mo.2021.3.22).
  17. Щипачев А.М., Мигранов М.Ш., Мухамадеев В.Р., Мухамадеев И.Р. Влияние композиционного наноструктурного покрытия на изменение элементного состава в поверхностных слоях режущего инструмента // *Металлообработка*. 2019. № 5. С. 19–25. DOI: [10.25960/mo.2019.5.19](https://doi.org/10.25960/mo.2019.5.19).
  18. Рамазанов К.Н., Варданян Э.Л., Мухамадеев В.Р., Мухамадеев И.Р., Маслов А.А. Изменение химического состава поверхностных слоев твердосплавного инструмента с покрытием системы Ti-Al-N в процессе резания // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2022. № 6. С. 108–112. DOI: [10.31857/S1028096022040136](https://doi.org/10.31857/S1028096022040136).
  19. Липатов А.А., Чигиринский Ю.Л. Взаимодействие с вязким контактом при резании аустенитной стали твердосплавным инструментом // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2020. № 1. С. 31–35. EDN: [YJGSGJ](https://www.edn.ru/yjgsgj/).
  20. Липатов А.А., Чигиринский Ю.Л. Особенности контактного взаимодействия при резании высоколегированных сталей твердосплавным инструментом // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2021. № 3. С. 31–34. DOI: [10.35211/1990-5297-2021-3-250-31-34](https://doi.org/10.35211/1990-5297-2021-3-250-31-34).

## REFERENCES

1. Wang B., Li A., Liu G. Cutting performance and wear mechanisms of TiAlN PVD-coated cemented carbide tool in high speed turning of Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr alloy. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2020, vol. 34, no. 7, pp. 2997–3006. DOI: [10.1007/s12206-020-0631-4](https://doi.org/10.1007/s12206-020-0631-4).
2. Sousa V.F.C., Silva F.J.G., Alexandre R., Fecheira J.S., Silva F.P.N. Study of the wear behaviour of TiAlSiN and TiAlN PVD coated tools on milling operations of pre-hardened tool steel. *Wear*, 2021, vol. 476, article number 203695. DOI: [10.1016/j.wear.2021.203695](https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203695).
3. Chang K., Dong Y., Zheng G., Jiang X., Yang X., Cheng X., Liu H., Zhao G. Friction and wear properties of TiAlN coated tools with different levels of surface integrity. *Ceramics International*, 2022, vol. 48, no. 4, pp. 4433–4443. DOI: [10.1016/j.ceramint.2021.10.105](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.105).

4. Sousa V.F.C., Da Silva F.J.G., Pinto G.F., Baptista A., Alexandre R. Characteristics and wear mechanisms of TiAlN-based coatings for machining applications: A comprehensive review. *Metals*, 2021, vol. 11, no. 2, article number 260. DOI: [10.3390/met11020260](https://doi.org/10.3390/met11020260).
5. Rashidi M., Tamizifar M., Ali Boutorabi S.M. Characteristics of TiAlCN ceramic coatings prepared via pulsed-DC PACVD, part I: influence of precursors' ratio. *Ceramics International*, 2020, vol. 46, no. 2, pp. 1269–1280. DOI: [10.1016/j.ceramint.2019.06.303](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.303).
6. Liu K., Ma F., Lou M., Dong M., Zhu Y., Wang Y., Wu X., Liu X., Li J. Structure and tribocorrosion behavior of TiAlCN coatings with different Al contents in artificial seawater by multi-arc ion plating. *Surface Topography: Metrology and Properties*, 2021, vol. 9, no. 4, article number 045004. DOI: [10.1088/2051-672X/ac1046](https://doi.org/10.1088/2051-672X/ac1046).
7. Tillmann W., Grisales D., Marin Tovar C., Contreras E., Apel D., Nienhaus A., Stangier D., Lopes Dias N.F. Tribological behaviour of low carbon-containing TiAlCN coatings deposited by hybrid (DCMS/HiPIMS) technique. *Tribology International*, 2020, vol. 151, article number 106528. DOI: [10.1016/j.triboint.2020.106528](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106528).
8. Chen S.N., Zhao Y.M., Zhang Y.F., Chen L., Liao B., Zhang X., Ouyang X.P. Influence of carbon content on the structure and tribocorrosion properties of TiAlCN/TiAlN/TiAl multilayer composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 411, article number 126886. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2021.126886](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126886).
9. Zeng Y., Qiu Y., Mao X., Tan S., Tan Z., Zhang X., Chen J., Jiang J. Superhard TiAlCN coatings prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2015, vol. 584, pp. 283–288. DOI: [10.1016/j.tsf.2015.02.068](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.068).
10. Tillmann W., Grisales D., Stangier D., Thomann C.-A., Debus J., Nienhaus A., Apel D. Residual stresses and tribomechanical behaviour of TiAlN and TiAlCN monolayer and multilayer coatings by DCMS and HiPIMS. *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 406, article number 126664. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2020.126664](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126664).
11. Boing D., de Oliveira A.J., Schroeter R.B. Limiting conditions for application of PVD (TiAlN) and CVD (TiCN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN) coated cemented carbide grades in the turning of hardened steels. *Wear*, 2018, vol. 416–417, pp. 54–61. DOI: [10.1016/j.wear.2018.10.007](https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.10.007).
12. Li S., Lin H., Zhang T., Sui J., Wang C. High-speed machining of malleable cast iron by various cutting tools coated by physical vapor deposition. *Chinese Journal of Mechanical Engineering (English Edition)*, 2021, vol. 34, no. 1, article number 46. DOI: [10.1186/s10033-021-00561-8](https://doi.org/10.1186/s10033-021-00561-8).
13. Vardanyan E.L., Budilov V.V. Technology of the deposition of composite coatings based on Ti-Al intermetallic compounds by vacuum-arc plasma discharge. *Journal of Surface Investigation*, 2016, vol. 10, no. 4, pp. 728–731. DOI: [10.1134/S1027451016040182](https://doi.org/10.1134/S1027451016040182).
14. Vereshchaka A.A., Tabakov V.P. Effect of multilayer coating architecture on serviceability of carbide tool. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*, 2019, vol. 15, no. 9, pp. 427–429. EDN: [FINJIK](https://doi.org/10.1134/S1027451019090182).
15. Zhao R., Ren X., Wen K., Liu H.N., Huang M., Wang Z., Deng Y. Multi-arc ion plating and DC magnetron sputtering integrated technique for high-performance Al,C-co-doped δ-TiN quaternary films. *Corrosion Science*, 2021, vol. 182, article number 109261. DOI: [10.1016/j.corsci.2021.109261](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109261).
16. Schipachev A.M., Vardanyan E.L., Mukhamadeev V.R., Mukhamadeev I.R. Investigation of changes in the surface hardness of coated cutting tools. *Metallrobootka*, 2021, no. 3, pp. 22–29. DOI: [10.25960/mo.2021.3.22](https://doi.org/10.25960/mo.2021.3.22).
17. Schipachev A.M., Migranov M.Sh., Mukhamadeev V.R., Mukhamadeev I.R. The influence of composite nanostructured coating on the change of elemental composition in the surface layers of the cutting tool. *Metallrobootka*, 2019, no. 5, pp. 19–25. DOI: [10.25960/mo.2019.5.19](https://doi.org/10.25960/mo.2019.5.19).
18. Ramazanov K.N., Vardanyan E.L., Mukhamadeev V.R., Mukhamadeev I.R., Maslov A.A. Change in the chemical composition of a carbide tool with Ti-Al-N coating surface layers during machining. *Journal of surface investigation: X-ray, synchrotron and neutron techniques*, 2022, no. 3, pp. 412–415. DOI: [10.1134/S1027451022020355](https://doi.org/10.1134/S1027451022020355).
19. Lipatov A.A., Tchigirinskiy Yu.L. Interaction with a viscous contact when cutting austenitic steel with a carbide tool. *Izvestia VSTU*, 2020, no. 1, pp. 31–35. EDN: [YJGSGJ](https://doi.org/10.25960/mo.2020.1.31).
20. Lipatov A.A., Tchigirinskiy Yu.L. Features of contact interaction in cutting high-alloy steels with carbide tools. *Izvestia VSTU*, 2021, no. 3, pp. 31–34. DOI: [10.35211/1990-5297-2021-3-250-31-34](https://doi.org/10.35211/1990-5297-2021-3-250-31-34).

## The study of influence of the reaction gases ratio at the Ti–Al–C–N coating deposition on the cutting tool wear resistance

© 2022

**Kamil N. Ramazanov**<sup>1</sup>, Doctor of Sciences (Engineering),

Associate Professor, professor of Chair of Mechanical Engineering

**Eduard L. Vardanyan**<sup>2</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor,

assistant professor of Chair of Mechanical Engineering

**Vener R. Mukhamadeev**<sup>3</sup>, senior lecturer of Chair of Mechanics and Digital Design

**Almaz Yu. Nazarov**<sup>4</sup>, PhD (Engineering), Associate Professor, assistant professor of Chair of Mechanical Engineering

**Ilshat R. Mukhamadeev**<sup>5</sup>, senior lecturer of Chair of Welding, Foundry and Additive Technologies

**Aleksey A. Nikolaev**<sup>6</sup>, assistant of Chair of Mechanical Engineering

Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)

\*E-mail: [vener\\_muhamadeev@mail.ru](mailto:vener_muhamadeev@mail.ru)

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7962-5964>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7047-6459>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2018-4877>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4711-4721>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5998-4994>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2584-4790>

Received 06.05.2022

Accepted 01.08.2022

**Abstract:** The paper presents the results of the study of the component composition of the reaction gases mixture when synthesizing carbonitride coatings of the Ti–Al–C–N system influencing the cutting tool durability. The coating was applied using the updated unit NNV-6.6-II by spraying from two one-component cathodes assisted by the incandescent cathode plasma source. During applying the coating, the mixture of reaction gases of N<sub>2</sub> nitrogen and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> acetylene in the ratio of 1:4, 2:3, 3:2, and 4:1 was delivered to the chamber. The paper presents the results of measuring the microhardness of studied specimens, which show that a sample with the coating deposited at the reaction gases ratio of N<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=2:3 had the largest microhardness value (4870 HV0.05). The paper presents the results of field tests of carbide-tipped tools with the studied coatings. Durability tests identified that a cutter with the coating deposited at the gas ratio of N<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=4:1 increases the tool durability ten times compared to a cutting tool without coating. Using the electron microscopy method, the authors investigated the chemical composition of the tool cutting face after tests. The analysis of the chemical composition of the surface after cutting showed that the content of coating elements on the surface of the sample with a coating deposited at the 4:1 ratio of the reaction gases of nitrogen and acetylene was considerably higher than that of other studied coatings, which indicates the less coating wear. However, ferrum is present in some areas of the cutting face, which says about the adhesion of treated material to the tool.

**Keywords:** titanium; aluminum; coating; cutting tool; carbonitrides; wear resistance; microhardness.

**Acknowledgements:** The work was supported by the grant MK-4991.2022.4 of the President of the Russian Federation.

**For citation:** Ramazanov K.N., Vardanyan E.L., Mukhamadeev V.R., Nazarov A.Yu., Mukhamadeev I.R., Nikolaev A.A. The study of influence of the reaction gases ratio at the Ti–Al–C–N coating deposition on the cutting tool wear resistance. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 3, pp. 32–43. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-32-43.

## Структурно-фазовые превращения в Zn–Li–Mg сплаве, подвергнутом интенсивной пластической деформации кручением

© 2022

**Ситдиков Виль Даянович**<sup>1,4</sup>, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского института физики перспективных материалов

**Кулясова Ольга Борисовна**<sup>\*1,2,5</sup>, кандидат технических наук,

доцент кафедры материаловедения и физики металлов,

старший научный сотрудник лаборатории многофункциональных материалов

**Ситдикова Гульназ Фаатовна**<sup>1</sup>, инженер кафедры материаловедения и физики металлов

**Исламгалиев Ринат Кадыханович**<sup>1,6</sup>, доктор физико-математических наук,

профессор кафедры материаловедения и физики металлов

**Юфенг Женг**<sup>3,7</sup>, профессор кафедры материаловедения и инженерии

<sup>1</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)

<sup>2</sup>Башкирский государственный университет, Уфа (Россия)

<sup>3</sup>Пекинский университет, Пекин (Китай)

\*E-mail: elokbox@mail.ru

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9948-1099>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1761-336X>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6234-7363>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7402-9979>

Поступила в редакцию 04.05.2022

Принята к публикации 05.08.2022

**Аннотация:** В работе методом рентгеновского рассеяния установлены общности и различия структурно-фазовых превращений в сплаве Zn–Li–Mg при искусственном и динамическом старении. Искусственное старение (ИС) сплава реализовали при температуре 300 °С в течение 24 ч, а динамическое старение (ДС) проводили методом интенсивной пластической деформации кручением при комнатной температуре в течение нескольких минут. Впервые методом рентгенофазового анализа был идентифицирован тип и параметры кристаллической решетки фазы LiZn<sub>2</sub> (*Pm3m*,  $a=0,48635$  нм,  $b=1,11021$  нм,  $c=0,43719$  нм,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) и фазы  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> (*P63/mmc*,  $a=b=0,279868$  нм,  $c=0,438598$  нм,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ ) к эвтектике в указанных состояниях. Установлено, что интенсивная пластическая деформация приводит к интенсивному выпадению частиц Zn в первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе и выпадению частиц  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> в фазе эвтектики Zn. В рамках анализа дифрактограмм оценены параметр решетки, распределение областей когерентного рассеяния по размерам, усредненная плотность дислокаций, доля краевых и винтовых дислокаций после ИС и ДС. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния впервые установлены количественные характеристики размера, формы и характер бимодального распределения выделений в вышеуказанных состояниях. В частности, установлено, что после ИС в сплаве формируются мелкие выделения Zn в форме иголок диаметром 8 нм и длиной до 27 нм и крупные выделения Zn в виде стержней диаметром 460 нм и длиной до 1000 нм. В случае ДС в сплаве Zn–Li–Mg формируются мелкие выделения Zn преимущественно сферической формы со средним диаметром 20 нм и крупные выделения цинка, которые в первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе образуют сетку размером стороны ячейки 200–300 нм и толщиной стенки 62 нм.

**Ключевые слова:** цинковый сплав; интенсивная пластическая деформация; рентгеноструктурный анализ; малоугловая дифракция; фазовый состав.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ГФЕН в рамках научного проекта № 21-53-53021.

**Для цитирования:** Ситдиков В.Д., Кулясова О.Б., Ситдикова Г.Ф., Исламгалиев Р.К., Женг Ю. Структурно-фазовые превращения в Zn–Li–Mg сплаве, подвергнутом интенсивной пластической деформации кручением // *Frontier Materials & Technologies*. 2022. № 3. С. 44–55. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-44-55.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в группу биорезорбируемых материалов входят полимерные, керамические и металлические материалы. По сравнению с полимерными и керамическими материалами металлические биоматериалы характеризуются более высокой прочностью и одновременной пластичностью, что необходимо для изготовления и эксплуатации несущих конструкций [1; 2]. В настоящее время с термином «биоразлагаемые металлические материалы» ассоциируются сплавы на основе магния. Магний нетоксичен, необходим в некоторых

биологических процессах, модуль Юнга магния близок к модулю кортикальной кости человека, а также, согласно исследованиям, присутствие магния положительно влияет на восстановление костей [1; 2]. Несмотря на все вышеперечисленные преимущества, чрезмерно высокая скорость коррозии магния приводит к утере механической целостности имплантата еще до того, как кость восстановилась. В последние годы цинк и его сплавы привлекли к себе внимание как класс биорезорбируемых материалов благодаря их биосовместимости и коррозионной стойкости [3–5]. Однако чистый Zn имеет низкие механические свойства, не удовлетворяющие

требованиям для применения в медицине. На данный момент усилия многих исследователей направлены на улучшение механических свойств цинка за счет его легирования другими биосовместимыми химическими элементами, такими как Li, Mg, Ca, Sr и Cu [6; 7]. Система Zn–Li представляет особый интерес для изучения, потому что это одна из немногих систем, потенциально способных к старению [8]. Испытания на коррозию *in vivo* и тесты на биосовместимость *in vivo* показали, что сплавы Zn–Li имеют такое же коррозионное поведение и биосовместимость, что и чистый Zn [9].

Известно, что в сплавах системы Zn–Li–(Mg) прирост прочностных свойств может быть достигнут за счет реализации теплой прокатки [9–11]. В результате теплой прокатки в матрице Zn, как правило, образуются вторичные фазы  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> в форме сеток, а в матрице  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> – выделения Zn нитевидной формы. При этом выделения  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>, имеющие нитевидную форму, ориентированы вдоль направлений  $\langle 1-213 \rangle_{Zn} // \langle 2-1-10 \rangle_{\beta}$  и  $\{10-10\}_{Zn} // \{0001\}_{\beta}$  в матрице Zn и относятся к фазе с гексагональной плотноупакованной решеткой [9–11].

В работах [5; 10; 11] показано, что в результате тепловой прокатки и формирования многофазной зеренной структуры прочность Zn–0,48Li сплава может вырасти с ~300 до ~395 МПа. Хотя данное значение прочности для этого сплава является относительно высоким, все еще ведется активный поиск новых способов термомеханической обработки с целью дальнейшего повышения их физико-механических свойств.

Недавние исследования показали, что прочность металлов и сплавов можно увеличить методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [12; 13]. В частности, методами ВРПЭМ, STEM, АПТ было установлено, что обработка методом ИПД приводит не только к формированию ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, но и сопровождается процессом динамического старения (ДС), при котором образуются выделения различной морфологии [14; 15]. В результате анализа данными методами микроструктуры медных и алюминиевых сплавов после ИПД были предложены новые механизмы упрочнения, основанные на образовании зернограницных сегрегаций и нанокластеров [14; 15]. Поскольку в сплавах значительный вклад в прочность вносят образовавшиеся выделения (вторичные фазы), то при теоретических расчетах необходимо достаточно точно определять их количественное содержание, морфологию и распределение. Хотя методы АРТ и ПЭМ хороши для исследования микроструктуры, они являются достаточно локальными и весьма трудоемкими. В этой связи применение методик рентгеноструктурного анализа (РСА) к ДС сплавам является весьма перспективным, так как они позволяют идентифицировать и количественно описать выделения в большем объеме исследуемого материала, а также оценить величину параметра решетки, размер областей когерентного рассеяния (ОКР), плотность дислокаций, искажения кристаллической решетки и т. д. С другой стороны, анализ кривых малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) позволяет установить размер, форму и распределение выделений.

Цель исследования – установление общности и различий параметров микроструктуры в сплаве Zn–Li–Mg при искусственном и динамическом старении путем

комплексного использования методик РСА и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала для исследований был выбран сплав Zn–0,8 вес. % Li–0,1 вес. % Mg. Искусственное старение (ИС) сплава проводили при температуре 300 °С в течение 24 ч. Для динамического старения сплава был использован метод интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК). При этом методе образцы (диаметром 20 мм и толщиной 0,9 мм) подвергали кручению под давлением 6 ГПа со скоростью 1 об/мин.

Как в случае ИС, так и в случае ДС для расчета параметров тонкой структуры использовали дифрактограммы, полученные на дифрактометре Rigaku “Ultima IV” в геометрии Брэгга – Брентано. Дифрактограммы снимали в режиме непрерывного сканирования со скоростью 5°/мин в пределах угла рассеяния  $2\theta$  от 15° до 148° на монохроматизированном (графит, вторичный пучок) Си излучении, стенированном при напряжении 40 кВ и силе тока 40 мА. Расчет параметра решетки, распределения ОКР по размерам, плотности краевых и винтовых дислокаций проводили в программе PM2K [16]. Усредненную плотность и долю краевых/винтовых дислокаций определяли согласно методике, описанной в работе [17]. Уточнение рентгенограмм проводили по таким параметрам, как смещение плоскости образца, параметр решетки  $a$ , плотность дислокаций  $\rho$ , объемная доля краевых дислокаций  $m_{cr}$ , эффективный радиус дислокаций  $R_e$ , форма и размер ОКР  $D$ .

Качественный фазовый анализ проводили с использованием базы рентгеновских данных PDF-2 в программном пакете PDXL (v. 1.8.1.0) [18]. Количественный фазовый анализ, расчеты объемной доли  $f$  выделений выполнили методом Ритфельда [19; 20] в программе TOPAS v. 4.2 (www.bruker.com), используя функцию PFZH для описания формы профиля пика. При этом учитывали асимметричность пика, коэффициенты поглощения обнаруженных фаз, смещение рефлексов по углу  $2\theta$  и возможный азимутальный наклон образца относительно падающего луча. Фоновое излучение дифрактограммы аппроксимировали методом Чебышева [20]. Для улучшения степени сходимости экспериментальных и теоретических дифрактограмм варьировали параметры кристаллографической текстуры в рамках March-Dollase подхода и дополнительно по сферическим гармоникам с максимальным коэффициентом, равным 4. При неудовлетворительной обработке отдельно взятых рефлексов на дифрактограмме варьировали позиции атомов в узлах кристаллической решетки и учитывали температурные колебания атомов, оптимизируя параметр Дебая – Уоллера ( $B$ -фактор) [19; 20].

Кривые рассеяния получали на дифрактометре Rigaku “Ultima IV” с малоугловой приставкой. Измерения кривых рассеяния проводили в интервале изменения вектора  $q$  от 0,05 нм<sup>-1</sup> до 0,1 нм<sup>-1</sup>. Диаметр облучаемой поверхности составлял ~4 мм. Обработку кривых рассеяния осуществляли в программе NanoSolver v. 3.2 (www.rigaku.com).

Исследования микроструктуры сплава проводили на сканирующем электронном микроскопе Thermo

Scientific Q250 компании FEI. Основные характеристики съемки исследуемых образцов: ускоряющее напряжение – 30 кВ, диаметр пучка – 3 мкм, фокусное расстояние – 4,5–10,0 мм, давление –  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  Па.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Результаты исследований методом РЭМ

На рис. 1 показаны РЭМ-изображения микроструктуры ИС и ДС образцов. Микроструктура сплава в состоянии ИС состоит из ярких и темных областей (рис. 1). Поверхностная доля темных областей в результате обработки в программе SIAMS составила ~70 %. Поскольку атомы Li ( $U=-3,04$  В) обладают гораздо меньшим задерживающим потенциалом по сравнению с атомами Zn ( $U=-0,76$  В), то, согласно фазовой диаграмме Li–Zn, темные области, имеющие форму дендритов, на рис. 1 а относятся к первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе.

Из фазовой диаграммы Li–Zn следует, что, помимо первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазы, в сплаве должны формироваться фазы Zn и  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> эвтектики, которые идентифицируются в виде светлых областей на рис. 1. Прецизионные участки светлых областей продемонстрированы на рис. 1 с, d. При детальном рассмотрении микроструктуры можно увидеть, что темные участки (первичная  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фаза) состоят также из светлых областей преимущественно нитевидной формы диаметром 500 нм и длиной 12 мкм. Они относятся к Zn частицам

(рис. 1 с, d). В светлых областях (фаза Zn эвтектики) видны темные участки игольчатой формы (рис. 1 d). Поскольку темные полосы вторичных фаз со средним диаметром 280 нм и длиной в несколько десятков мкм больше подвергнуты коррозии при травлении, они должны относиться к фазе  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> эвтектики (рис. 1 d).

На рис. 1 d продемонстрировано, что между границами фаз Zn (эвтектика) и Zn (выделения в первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе) нет четкой границы. Данный факт дополнительно свидетельствует о принадлежности этих областей к одной и той же фазе. На границе раздела фаз Zn+ $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> эвтектики и фазы первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> также наблюдаются вторичные фазы (выделения), которые по результатам PCA, приведенным ниже, предположительно относятся к орторомбической  $Pmmm$  фазе  $\alpha$ -LiZn<sub>4</sub>.

В случае динамического старения, реализованного обработкой ИПДК, судя по изменению соотношения ярких и темных областей, выявленных РЭМ, происходят интенсивные фазовые переходы (рис. 2 а, b). В частности, на периферии дискообразных образцов по сравнению с центральной областью заметно меньше светлых областей, относящихся к фазам Zn+ $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> эвтектики. Данный факт свидетельствует о протекании (Zn+ $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> эвтектики) → (первичный  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>+выделения Zn) фазового перехода. Средняя толщина Zn и  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> эвтектики в областях, соответствующих половине радиуса дискообразного образца, составляет ~10 мкм, а их максимальная длина местами

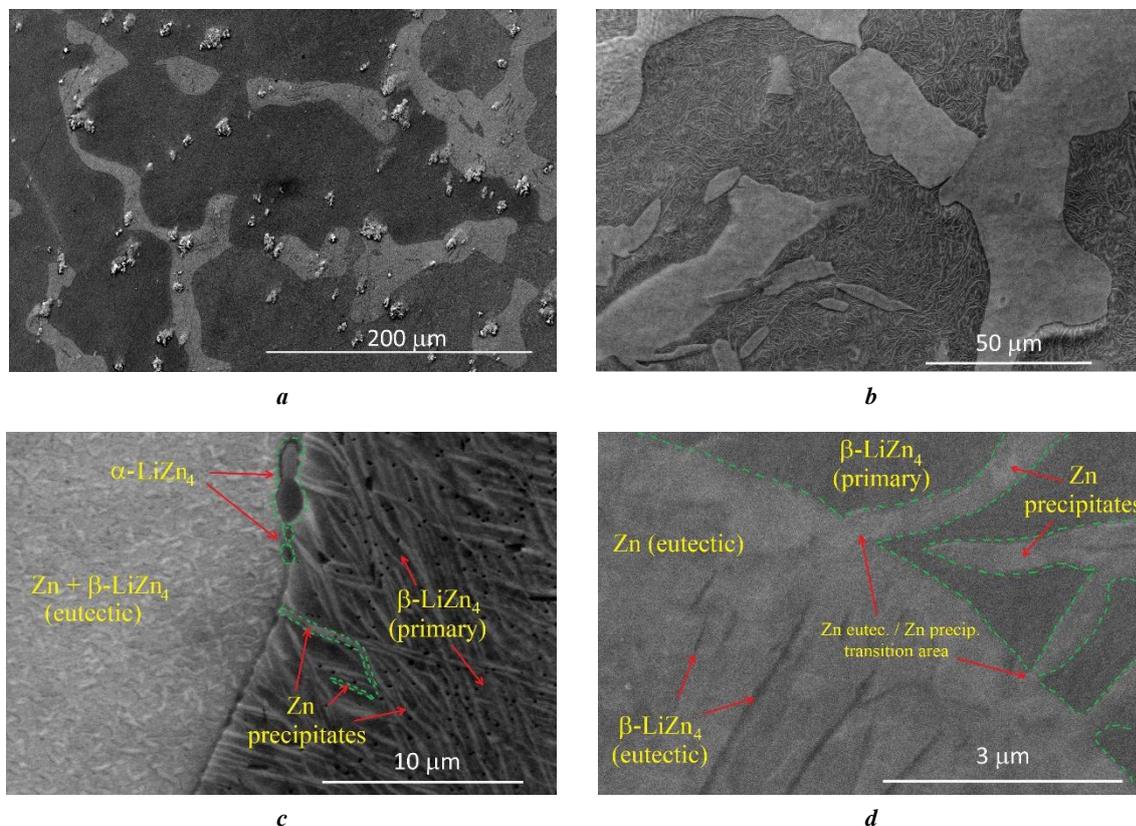


Рис. 1. РЭМ-изображения микроструктуры образцов после искусственного старения при различных увеличениях.

*a* –  $\times 1000$ ; *b* –  $\times 2500$ ; *c* –  $\times 15000$ ; *d* –  $\times 60000$

Fig. 1. SEM-images of a microstructure of samples after artificial aging at different zooms.

*a* –  $\times 1000$ ; *b* –  $\times 2500$ ; *c* –  $\times 15000$ ; *d* –  $\times 60000$

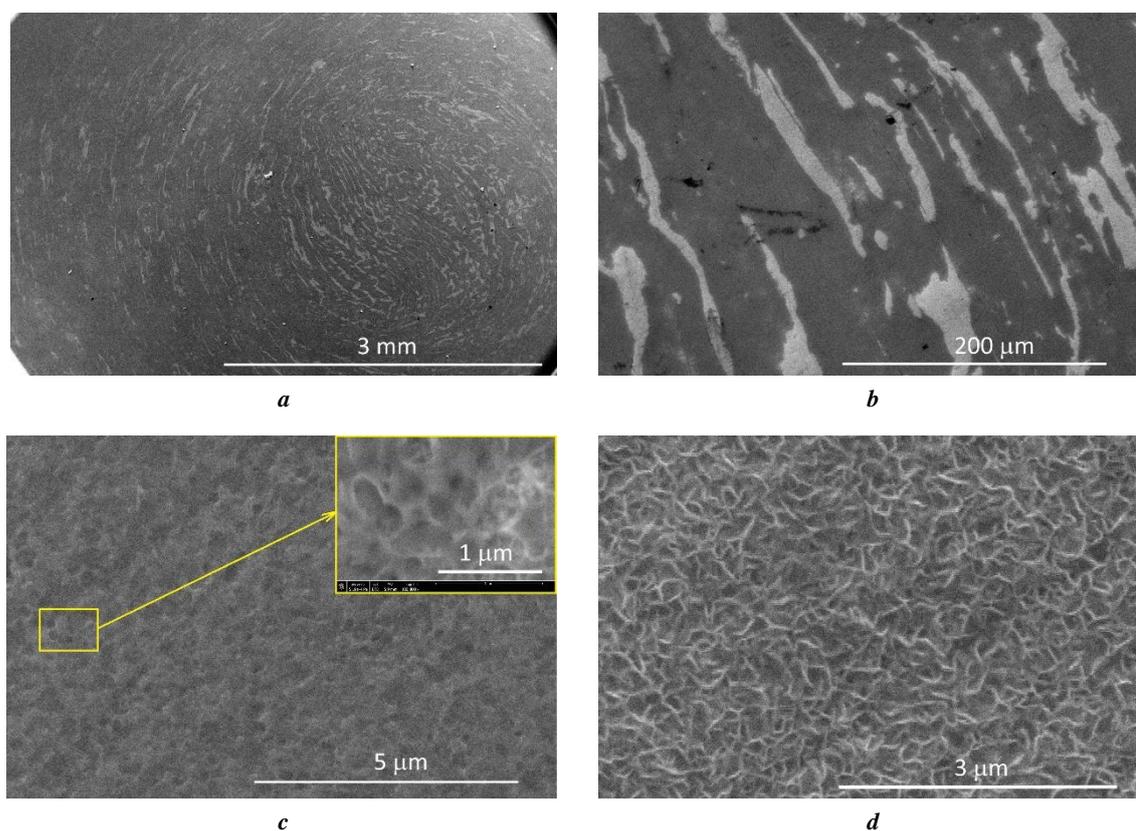


Рис. 2. РЭМ-изображения микроструктуры образцов после динамического старения при различных увеличениях. *a* –  $\times 80$ ; *b* –  $\times 1000$ ; *c* –  $\times 40000$ , во вставке –  $\times 100000$ ; *d* –  $\times 70000$

Fig. 2. SEM-images of a microstructure of samples after dynamic aging at different zooms. *a* –  $\times 80$ ; *b* –  $\times 1000$ ; *c* –  $\times 40000$ , in the inset –  $\times 100000$ ; *d* –  $\times 70000$

достигает 500 мкм. В центральной области ( $R=0\dots 1,2$  мм) диска светлых областей намного больше (рис. 2 а). Последнее, по-видимому, связано с ухудшенной проработкой геометрического центра дискообразной заготовки в результате ИПДК. В результате ИПДК существенно измельчается зерновая структура Zn+β-LiZn<sub>4</sub> (рис. 2 d) фазы. Размер Zn+β-LiZn<sub>4</sub> фаз по РЭМ-изображениям составляет около 270 нм. Форма выделений Zn в первичной фазе β-LiZn<sub>4</sub> заметно искривляется в результате ИПДК, они образуют некую сетку выделений (рис. 2 с), средняя длина которых равна 280 нм (рис. 2 d).

### Результаты РСА

На рис. 3 изображены дифрактограммы сплава Zn–Li–Mg, полученные для состояний после ИС и ДС. Дифрактограмма сплава после ИС характеризуется набором рефлексов, расшифровка которых позволила установить, что они относятся к фазам Zn+β-LiZn<sub>4</sub> эвтектики, α-LiZn<sub>4</sub> и β-LiZn<sub>4</sub> (рис. 1–2). Основные рефлексы обнаруженных фаз в сплаве отмечены на дифрактограмме в виде мелких точек различной формы (рис. 3). На рис. 3 также показаны теоретические (толстые) и разностные (тонкие) линии. При этом значения подгоночных факторов (взвешенный фактор профиля  $R_{wp}=8,06$  %, ожидаемый фактор профиля  $R_{exp}=2,05$  %, точность обработки дифрактограммы  $GOF=3,93$ ) для верхней и ( $R_{wp}=8,49$  %,  $R_{exp}=2,21$  %,  $GOF=3,84$ ) нижней дифрактограмм свидетельствуют о высокой степени совпадения эксперимента и моделирования.

При детальном анализе дифрактограмм установили, что обработка методом ИПДК приводит к существенному уширению рефлексов и изменению соотношений интенсивности дифракционных линий основных фаз, таких как Zn и первичная β-LiZn<sub>4</sub> фаза (таблица 1). Изменение соотношения относительной интенсивности рефлексов основных фаз при ИПДК по сравнению с отжигом свидетельствует о реализации фазовых превращений в сплаве. В частности, в результате ИПДК весовая доля фазы Zn по сравнению с состоянием после гомогенизации несколько меньше, а весовая доля первичной фазы β-LiZn<sub>4</sub> значительно больше (таблица 1). Уширение дифракционных линий свидетельствует об уменьшении размера ОКР (зерен), увеличении упругих микроискажений кристаллической решетки, а также увеличении плотности других внесенных дислокаций. При оценке изменения этих параметров микроструктуры, приводящих к уширению рефлексов, рассматривали фазу Zn, поскольку ее содержание является основным как в состоянии после ИС, так и в состоянии после ДС (таблица 1). Для этого в программе РМ2К провели моделирование дифрактограмм. Смоделированные дифрактограммы также показаны на рис. 4 (сплошные линии,  $R_{wp}$  фактор для верхней дифрактограммы – 7,97 %, для нижней – 8,75 %). В результате анализа дифрактограмм определили параметры тонкой структуры сплава после ИС и ДС (таблица 2).

На рис. 5 показаны распределения ОКР (зерен-кристаллитов) фазы Zn по размерам в состояниях после

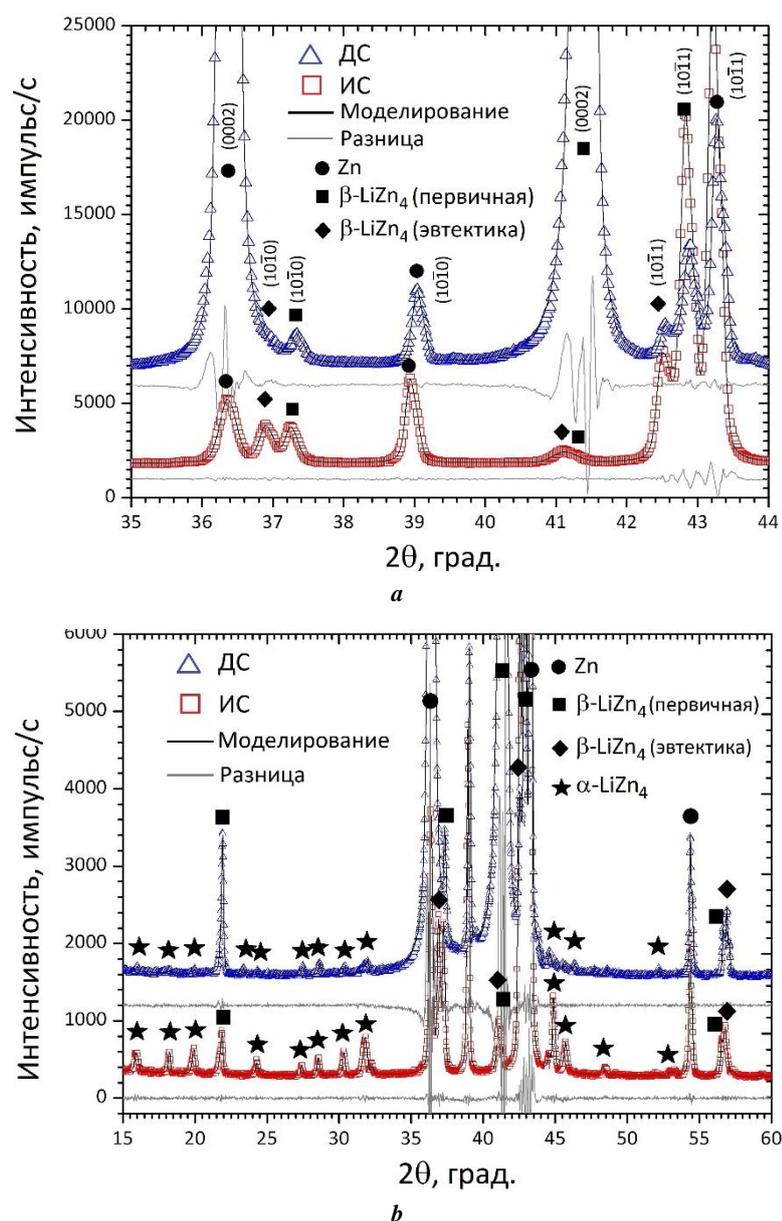


Рис. 3. Участки дифрактограмм Zn–Li–Mg сплава после искусственного и динамического старения:

*a* – участок съемки от 15° до 60°; *b* – увеличенный участок от 35° до 44°  
 Fig. 3. XRD pattern areas of Zn–Li–Mg alloy after artificial and dynamic aging:  
*a* – photographing area from 15° up to 60°; *b* – enlarged area from 35° up to 44°

ИС и ДС. При расчетах закладывали сферическую форму ОКР с логнормальным распределением. В случае ИС средний размер ОКР составил 410 нм, а после ИПД наблюдается уменьшение усредненного размера ОКР до 32 нм (рис. 5, таблица 2). В то же время результаты моделирования указывают на наличие ОКР диаметром до 120 нм (рис. 5), доля которых очень мала.

### Результаты анализа МУРР

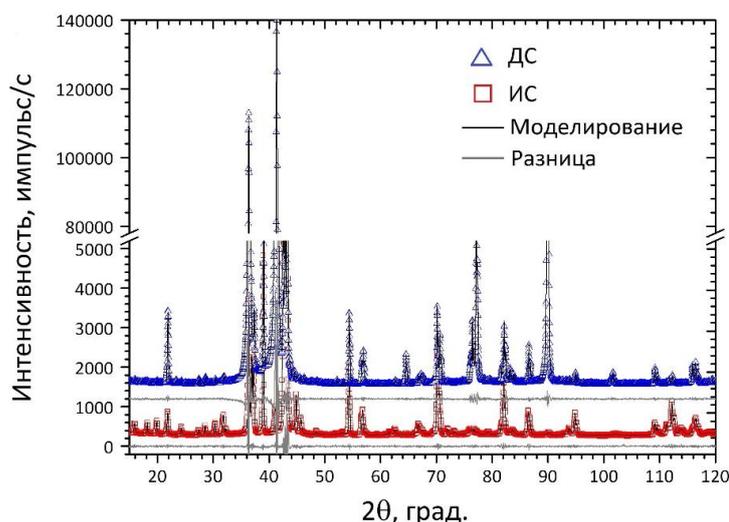
Для определения формы и распределения выделений по размерам изучали тонкие фольги образцов после ИС и ДС под малым углом рентгеновского рассеяния. На рис. 6 а изображены кривые рассеяния, полученные после ИС и ДС. Общий вид кривых, имеющих две точки перегиба, свидетельствует о наличии выделений бимодального распределения (мелких и крупных выде-

лений). В частности, характер кривой рассеяния в области от  $0,01 \text{ \AA}^{-1}$  до  $0,06 \text{ \AA}^{-1}$ , полученной после ИС, изменяется согласно закону  $q^{-1}$  или  $q^{-2}$ . Это указывает на то, что в сплаве формируются крупные выделения нитевидного типа. В то же время для кривой рассеяния, полученной после ДС, в области от  $0,02 \text{ \AA}^{-1}$  до  $0,06 \text{ \AA}^{-1}$  интенсивность прошедших квантов слабо изменяется, а после точки перегиба кривой  $q=0,07 \text{ \AA}^{-1}$  убывает по закону  $q^{-4}$  (рис. 6 а). Последнее свидетельствует о формировании мелких выделений сферической формы. При этом точка перегиба в случае ИС реализуется при больших значениях вектора рассеяния  $q$  по сравнению с таковым, полученным при ИС. Это означает, что при ИС формируются выделения меньшего размера.

На рис. 6 а показаны экспериментальные (точками) и смоделированные (сплошными линиями) кривые

**Таблица 1.** Распределение относительных интенсивностей  $I$ , уширения дифракционных линий на полувывоте и весовая доля обнаруженных фаз в сплаве Zn–Li–Mg при различных режимах обработки  
**Table 1.** Relative intensity  $I$  distribution, diffraction line broadening at half height and proportion by weight of identified phases in the Zn–Li–Mg alloy at different treatment modes

Состояние	Фазы	(0002)	(1010)	(1011)	Весовая доля, %
ИС $I$ , абс. ед./ уширение, град.	Zn	34,6/0,242	24,9/0,136	100,0/0,143	54,4
	Eutectic $\beta$ -LiZn <sub>4</sub>	3,2/0,194	1,7/0,135	3,6/0,171	13,2
	Primary $\beta$ -LiZn <sub>4</sub>	5,7/0,147	6,5/0,133	14,7/0,150	27,7
	$\alpha$ -LiZn <sub>4</sub>	–	–	–	4,7
ДС $I$ , абс. ед./ уширение, град.	Zn	57,1/0,182	2,2/0,142	7,5/0,147	39,2
	Eutectic $\beta$ -LiZn <sub>4</sub>	0,180	0,2/0,127	1,0/0,159	2,4
	Primary $\beta$ -LiZn <sub>4</sub>	100,0/0,159	0,9/0,142	3,1/0,178	57,0
	$\alpha$ -LiZn <sub>4</sub>	–	–	–	1,4



**Рис. 4.** Общий вид дифрактограмм Zn–Li–Mg сплава после искусственного и динамического старения  
**Fig. 4.** General view of XRD patterns of the Zn–Li–Mg alloy after artificial and dynamic aging

**Таблица 2.** Параметры микроструктуры, полученные методом рентгеновского рассеяния  
**Table 2.** Microstructure parameters obtained by the X-ray scattering method

Состояние	$a/c$ , нм	$D_{ave}$ , нм	$D_{SEM}$ , нм	$\rho$ , $10^{15} \text{ м}^{-2}$	$m_{ixp}$ , %
ИС	0,266480/ 0,49336	410(80)	60000	0,46(5)	0,22(4)
ДС	0,266498/ 0,494498	32(3)	310	5,41(4)	0,76(3)

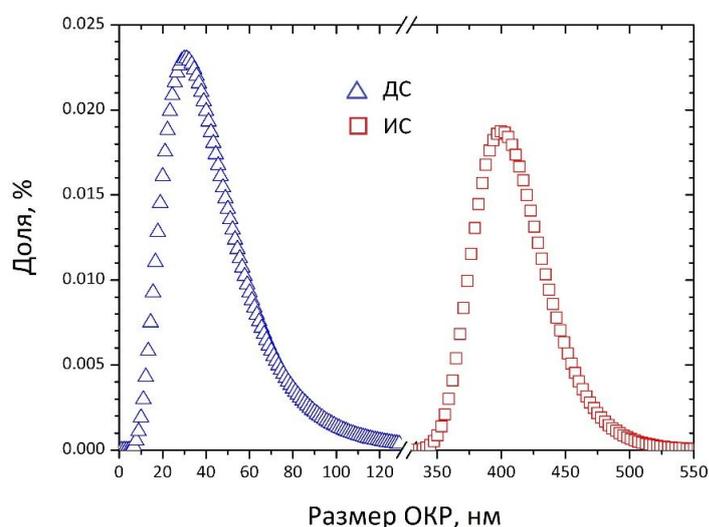
Примечание:  $a/c$  – параметр решетки;

$D_{ave}$  – средний размер областей когерентного рассеяния;  $D_{SEM}$  – размер зерен;  $\rho$  – плотность дислокаций;

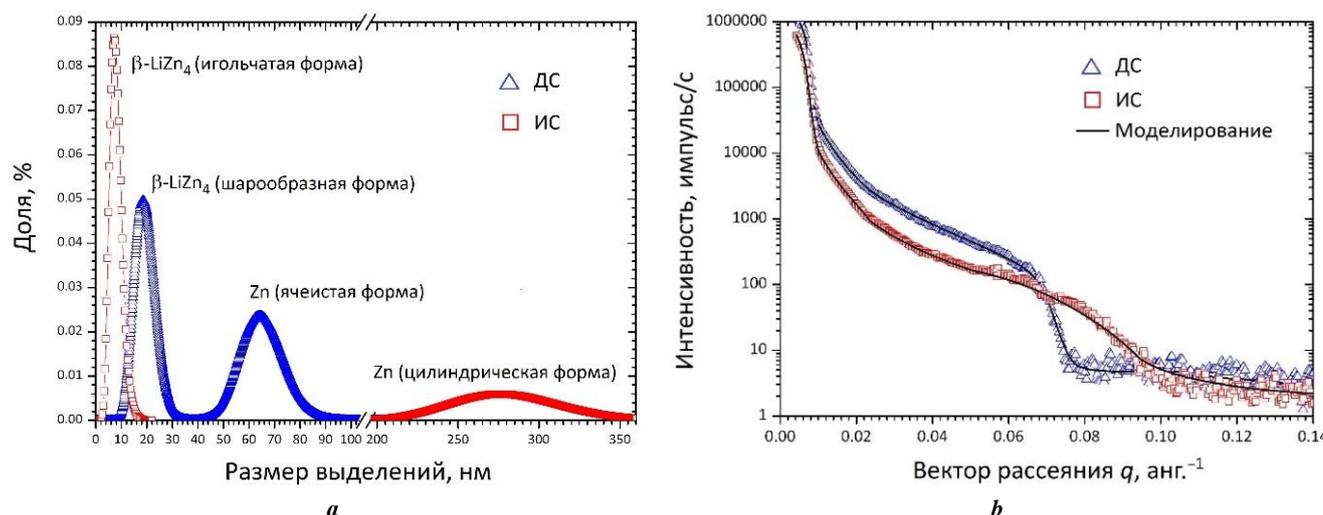
$m_{ixp}$  – доля дислокаций краевого типа.

Notes:  $a/c$  – lattice parameter;  $D_{ave}$  – average dimension of coherent scattering areas;  $D_{SEM}$  – grain dimension;

$\rho$  – dislocation density;  $m_{ixp}$  – edge type dislocation fraction.



**Рис. 5.** Распределение кристаллитов по размерам в сплаве Zn–Li–Mg после искусственного и динамического старения  
**Fig. 5.** Crystallite distribution by the dimensions in the Zn–Li–Mg alloy after artificial and dynamic aging



**Рис. 6.** Данные малоуглового рентгеновского рассеяния:  
**a** – кривые рассеяния; **b** – распределение выделений в сплаве Zn–Li–Mg после искусственного и динамического старения  
**Fig. 6.** Small-angle X-ray scattering data:  
**a** – scattering curves; **b** – precipitates distribution in the Zn–Li–Mg alloy after artificial and dynamic aging

рассеяния. Результаты моделирования показали, что при ИС формируется бимодальный тип выделений. Первый тип выделений  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> образуется в форме иголок диаметром 8 нм и длиной около 30 нм (рис. 6 б). Второй тип соответствует выделениям Zn цилиндрической формы со средним диаметром 340 нм и длиной до 1000 нм.

После ДС в сплаве Zn–Li–Mg также формируются выделения Zn и  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>, но имеющие различную форму. При этом крупные выделения, идентифицированные как фаза Zn, имеют форму цилиндра со средним диаметром 65 нм и длиной 248 нм. Тем временем мелкие выделения относятся к фазе  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> и обладают преимущественно шарообразной формой со средним диаметром 22 нм (рис. 6 б). Полученные результаты

хорошо коррелируют с результатами исследований методом РЭМ, представленным выше.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования показали, что после ИС и ДС в сплаве Zn–Li–Mg происходят одинаковые фазовые превращения с выделением подобных по фазовому составу типов частиц (рис. 1, 2). В частности, было установлено, что в результате ИС образуется первичная  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фаза в форме дендритов со средним диаметром 280 нм и длиной в несколько десятков мкм. В первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе выделяются частицы Zn, имеющие цилиндрическую форму диаметром 500 нм и длиной 12 мкм. Установленные методом РЭМ тип, размер

и форма выделений Zn хорошо согласуются с результатами исследования МУРР (рис. 6 b). При ИС сплава при температуре 300 °С также формируется фаза Zn+β-LiZn<sub>4</sub> эвтектики в дендритной форме с поверхностной долей ~32 %. Средняя толщина дендритов составляет 40 мкм, а средняя длина – 140 мкм. На границе раздела фаз Zn+β-LiZn<sub>4</sub> эвтектики и первичной β-LiZn<sub>4</sub> фазы впервые выявили вторичные фазы (выделения), предположительно относящиеся к орторомбической *Pnmm* фазе α-LiZn<sub>4</sub>.

В отличие от ИС, после ДС, реализованного методом ИПДК, происходят существенные изменения в микроструктуре и реализации фазовых переходов. В частности, в области, соответствующей половине радиуса и на периферии дискообразных образцов существенно увеличивается первичная фаза β-LiZn<sub>4</sub>, которая содержит сеткообразные выделения Zn (рис. 2 d). Данный факт свидетельствует о выпадении частиц Zn в первичной β-LiZn<sub>4</sub> фазе и выпадении частиц β-LiZn<sub>4</sub> в фазе эвтектики Zn. При этом средняя толщина Zn+β-LiZn<sub>4</sub> эвтектики уменьшается до ~10 мкм, а их длина местами достигает 370 мкм (рис. 2 a, b). В результате ИПДК сильно измельчается зерновая структура первичной Zn+β-LiZn<sub>4</sub> фазы, которая по сравнению с состоянием после ИС становится преимущественно равноосной (рис. 2 c). Средний размер зерен в результате ИПДК составил 270 нм (по данным РЭМ). Согласно фазовой диаграмме Li–Zn при охлаждении сплава растворимость Zn в β-LiZn<sub>4</sub> фазе резко падает. Понижение растворимости и рост диффузионных процессов в сплавах после ИПД приводит к выпадению частиц Zn (выделений). Выпадение частиц Zn действительно наблюдалось как в случае ИС, так и в случае ДС. При этом, согласно результатам МУРР, выделения Zn имеют бимодальное распределение (рис. 6 b). При ДС, в отличие от ИС, форма выделений Zn в первичной фазе β-LiZn<sub>4</sub> существенно искривляется, они образуют некую сетку выделений со средним размером стороны ячейки ~370 нм и толщиной стенки ячейки ~60 нм. Второй тип выделений Zn, выпадающих при ИС, по данным МУРР анализа, имеет цилиндрическую форму диаметром ~280 нм (рис. 6 b). При ИС мелкие выделения выпадают в виде иголок, а в ходе ДС, реализованного при обработке методом ИПДК, они образуются в глобулярной форме. Средний диаметр шарообразных выделений составил примерно 20 нм (рис. 6 b).

Для детального анализа структурно-фазовых превращений в Zn–Li–Mg сплаве также провели прецизионные исследования методом РСА. В результате анализа дифрактограмм установили наличие в сплаве таких фаз, как Zn, первичную β-LiZn<sub>4</sub> фазу и фазу β-LiZn<sub>4</sub> эвтектики, а также выявили фазу α-LiZn<sub>4</sub> (рис. 3). При этом впервые были обнаружены, идентифицированы и количественно оценены методом РСА фазы α-LiZn<sub>4</sub> и фаза β-LiZn<sub>4</sub> эвтектики. В частности, на рис. 3 а показаны основные дифракционные максимумы, убедительно демонстрирующие наличие фазы α-LiZn<sub>4</sub>. При этом на рис. 3 b отмечены основные рефлексы фазы Zn, первичной фазы β-LiZn<sub>4</sub> и фазы β-LiZn<sub>4</sub> эвтектики, доказывающие их наличие в сплаве. С другой стороны, дифрактограммы, полученные в результате ИС и ДС, существенно отличаются интенсивностью тех или иных рефлексов (рис. 4, таблица 1). В частности, после ИС

фаза Zn, первичная фаза β-LiZn<sub>4</sub> и фаза β-LiZn<sub>4</sub> эвтектики ориентированы параллельно пирамидальными {1011} плоскостями к поверхности диска. Об этом свидетельствует высокая относительная интенсивность (1011) плоскостей (таблица 1). При этом по соотношению интенсивности отдельных дифракционных линий можно утверждать, что в ИС образцах сплава между фазами Zn+β-LiZn<sub>4</sub> (эвтектики) и первичной β-LiZn<sub>4</sub> выполняется следующее ориентационное условие  $\{1011\}_{\text{Li}+\beta\text{-LiZn}_4(\text{эвт.})} // \{1011\}_{\beta\text{-LiZn}_4(\text{перв.})}$ . Анализ дифрактограмм показывает, что после ДС в фазе Zn заметно вырастает интенсивность рефлекса (0002), находящегося при угле рассеяния 36,4°, а в первичной фазе β-LiZn<sub>4</sub> существенно усиливается интенсивность рефлекса (0002) при угле 41,3° (рис. 3 b, таблица 1). Данный факт указывает на то, что зерна Zn и первичной фазы β-LiZn<sub>4</sub> в результате ИПДК разворачиваются так, что их базисные {0001} плоскости преимущественно залегают параллельно плоскости диска. Другими словами, можно утверждать, что выполняется  $\{0001\}_{\text{Zn}} // \{0001\}_{\beta\text{-LiZn}_4(\text{перв.})}$  ориентационное соотношение. При этом незначительно изменяется параметр решетки первичной фазы β-LiZn<sub>4</sub> и фазы эвтектики β-LiZn<sub>4</sub>. Интенсивности основных рефлексов фазы α-LiZn<sub>4</sub> и фазы β-LiZn<sub>4</sub> эвтектики существенно подавляются (рис. 1–2, таблица 1). Данный факт свидетельствует о том, что ИПДК приводит к уменьшению весовых долей фаз α-LiZn<sub>4</sub> и β-LiZn<sub>4</sub> эвтектики, что связано с уменьшением растворимости Zn в этих фазах. В частности, весовая доля фазы α-LiZn<sub>4</sub> уменьшается более чем в 2 раза, а доля β-LiZn<sub>4</sub> фазы эвтектики уменьшается более чем в 5 раз (таблица 1). Кроме того, наблюдается понижение весовой доли фазы цинка и существенный рост первичной фазы β-LiZn<sub>4</sub> (таблица 1). Данный факт свидетельствует о фазовом превращении типа Li+Zn (эвтектика) → β-LiZn<sub>4</sub> (первичная фаза в Zn). Причиной такого превращения является уменьшение растворимости Li в Zn от 1 ат. % до ~0 ат. % с последующим образованием β-LiZn<sub>4</sub> фазы в фазе Zn [10]. Этим объясняется повышение весовой доли первичной β-LiZn<sub>4</sub> фазы.

Для описания изменения параметров микроструктуры (параметр решетки, размер ОКР, упругие искажения кристаллической решетки, плотность и тип дислокаций) был проведен полнопрофильный анализ дифрактограмм в программе РМ2К. При этом РСА проводили для фазы Zn, поскольку ее содержание является основным как в состоянии ИС, так и в состоянии ДС. Анализ дифрактограмм показал, что обработка методом ИПДК приводит существенному уширению дифракционных максимумов основных фаз Zn и первичной β-LiZn<sub>4</sub> фазы (таблица 1). Уширение рефлексов непосредственно связано с уменьшением размера зерна, увеличением упругих искажений кристаллической решетки, а также увеличением плотности других внесенных дислокаций.

Оценка параметра решетки показала, что в состоянии после ИС параметр решетки (*a/c*) сплава равен 0,266480/0,49336 нм (таблица 2). По сравнению с чистым Zn (0,26594/0,49368 нм [21]) видно, что элементарная решетка сплава после ИС расширяется вдоль ребра *a* и сужается по оси *c* базиса ГПУ решетки. В случае ДС, реализованном при ИПДК, происходит дальнейшее уменьшение параметра решетки по граням *a* и оси *c*. Обнаруженные изменения периода решетки фазы Zn

в результате ИС и ДС свидетельствует об активности в сплаве после ИПД диффузионных процессов, приводящих к интенсивным фазовым превращениям, которые были выявлены выше. Наряду с фазовыми превращениями обработка методом ИПДК приводит к уменьшению размера ОКР до 32 нм (рис. 5, таблица 2). По размерному распределению можно выявить мелкие ОКР диаметром в несколько нм, а также крупные, диаметром до 100 нм (рис. 5), доля которых очень мала. Уменьшение усредненного размера ОКР в результате ИПДК согласуется с результатами РЭМ (таблица 2). Дело в том, что при ИПД металлических материалов зерна состоят из субзерен и/или дислокационных стенок, развернутых друг относительно друга на малые углы. При рентгеновском рассеянии кванты дифрагируют на бездефектных областях, определяемых как ОКР, которые в первом приближении можно считать субзернами, когерентно рассеивающими рентгеновское излучение.

Сильное измельчение микроструктуры при ИПДК также сопровождается существенным ростом плотности дислокаций (таблица 2). При этом, если после ИС дислокации в основном состоят из винтовых типов (параметр  $m_{кр}$  близок к нулю), то после ДС в микроструктуре преобладают краевые дислокации (параметр  $m_{кр}$  близок к единице). Последнее хорошо согласуется с ВРПЭМ/STEM исследованиями [22; 23], согласно которым в УМЗ структуре металлических материалов дислокации, которые преимущественно относятся к краевым типам, в основном расположены на границах зерен, а тела зерен практически свободны от них.

Результаты, полученные в настоящей работе, открывают новые возможности изучения процессов динамического деформационного старения в Zn–Li–Mg сплавах, где при ИПД наблюдаются необычные фазовые превращения с образованием выделений, которые могут привести к улучшению механических свойств.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате проведенного анализа методами РЭМ, РСА и МУРР установлены общности и различия структурно-фазовых превращений в сплаве Zn–Li–Mg при искусственном и динамическом старениях. Впервые методом рентгенофазового анализа идентифицирован тип и параметры кристаллической решетки фазы  $\alpha$ -LiZn<sub>4</sub> и фазы  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> эвтектики в указанных состояниях. Показано, что обработка методом ИПД приводит к интенсивному выпадению частиц Zn в первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе и выпадению частиц  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> в фазе эвтектики Zn (Li+Zn (эвтектика)  $\rightarrow$   $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> в фазе Zn). При этом согласно результатам МУРР выделения Zn имеют бимодальное распределение и отличаются по форме после ИС и ДС. Установлено, что при ИС формируются мелкие выделения  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> в форме иголок шириной 8 нм и длиной до 27 нм и крупные выделения Zn в виде стержней диаметром 460 нм и длиной до 1000 нм. После ДС в сплаве Zn–Li–Mg формируются мелкие выделения  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> преимущественно глобулярной формы со средним диаметром 27 нм, а также крупные выделения Zn, образующие сетку с длиной сторон ячеек 200–300 нм и толщиной стенок 62 нм. В рамках анализа дифрактограмм показано, что обработка методом ИПДК

приводит к уменьшению размера ОКР (зерна) до 30 нм и увеличению плотности дислокаций преимущественно краевого типа до  $5,4 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salahshoor M., Guo Y. Biodegradable Orthopedic Magnesium Calcium Alloys, Processing, and Corrosion Performance // *Materials*. 2012. Vol. 5. № 1. P. 135–155. DOI: [10.3390/ma5010135](https://doi.org/10.3390/ma5010135).
2. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27. № 9. P. 1728–1734. DOI: [10.1016/j.biomaterials.2005.10.003](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003).
3. Bowen P.K., Drelich J., Goldman J. Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents // *Advanced Materials*. 2013. Vol. 25. № 18. P. 2577–2582. DOI: [10.1002/adma.201300226](https://doi.org/10.1002/adma.201300226).
4. Jia B., Yang H., Han Yu., Zhang Z., Qu X., Zhuang Y., Wu Q., Zheng Yu., Dai K. In vitro and in vivo studies of Zn-Mn biodegradable metals designed for orthopedic applications // *Acta Biomaterialia*. 2020. Vol. 108. P. 358–372. DOI: [10.1016/j.actbio.2020.03.009](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.03.009).
5. Li G., Yang H., Zheng Yu., Chen X.-H., Yang J.-A., Zhu D., Ruan L., Takashima K. Challenges in the use of zinc and its alloys as biodegradable metals: Perspective from biomechanical compatibility // *Acta Biomaterialia*. 2019. Vol. 97. P. 23–45. DOI: [10.1016/j.actbio.2019.07.038](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.07.038).
6. Yang H., Jia B., Zhang Z., Qu X., Li G., Lin W., Zhu D., Dai K., Zheng Yu. Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications // *Nature Communications*. 2020. Vol. 11. № 1. Article number 401. DOI: [10.1038/s41467-019-14153-7](https://doi.org/10.1038/s41467-019-14153-7).
7. Li H.F., Xie X.H., Zheng Yu.F., Cong Y., Zhou F.Y., Qiu K.J., Wang X., Chen S.H., Huang L., Tian L., Qin L. Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. Article number 10719. DOI: [10.1038/srep10719](https://doi.org/10.1038/srep10719).
8. Guo H., He Y., Zheng Yu., Cui Y. In vitro studies of biodegradable Zn-0.1Li alloy for potential esophageal stent application // *Materials Letters*. 2020. Vol. 275. Article number 128190. DOI: [10.1016/j.matlet.2020.128190](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128190).
9. Li Zh., Shi Zh.-Zh., Hao Y., Li H.-F., Liu X.-F., Volinsky A.A., Zhang H.-J., Wang L.-N. High-performance hot-warm rolled Zn-0.8Li alloy with nano-sized metastable precipitates and sub-micron grains for biodegradable stents // *Journal of Materials Science and Technology*. 2019. Vol. 35. № 11. P. 2618–2624. DOI: [10.1016/j.jmst.2019.06.009](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.06.009).
10. Li Zh., Shi Z., Zhang H., Li H., Feng Y., Wang L. Hierarchical microstructure and two-stage corrosion behavior of a high-performance near-eutectic Zn-Li alloy // *Journal of Materials Science and Technology*. 2021. Vol. 80. P. 50–65. DOI: [10.1016/j.jmst.2020.10.076](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.076).
11. Li Zh., Shi Zh.-Zh., Hao Y., Li H., Zhang H., Liu X., Wang L.-N. Insight into role and mechanism of Li on the key aspects of biodegradable Zn-Li alloys: Microstructure evolution, mechanical properties, corrosion behavior and cytotoxicity // *Materials Science and*

- Engineering C. 2020. Vol. 114. Article number 111049. DOI: [10.1016/j.msec.2020.111049](https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111049).
12. Mizelli-Ojdanic A., Horky J., Mingler B., Fanetti M., Gardonio S., Valant M., Sulkowski B., Schafler E., Orlov D., Zehetbauer M. Enhancing the mechanical properties of biodegradable Mg alloys processed by warm HPT and thermal treatments // *Materials*. 2021. Vol. 14. № 21. Article number 6399. DOI: [10.3390/ma14216399](https://doi.org/10.3390/ma14216399).
  13. Kulyasova O.B., Islamgaliev R.K., Zhao Y., Valiev R.Z. Enhancement of the mechanical properties of an Mg–Zn–Ca alloy using high-pressure torsion // *Advanced Engineering Materials*. 2015. Vol. 17. № 12. P. 1738–1741. DOI: [10.1002/adem.201500176](https://doi.org/10.1002/adem.201500176).
  14. Murashkin M., Medvedev A., Kazykhanov V., Krokhin A., Raab G., Enikeev N., Valiev R.Z. Enhanced mechanical properties and electrical conductivity in ultrafine-grained Al 6101 alloy processed via ECAP-conform // *Metals*. 2015. Vol. 5. № 4. P. 2148–2164. DOI: [10.3390/met5042148](https://doi.org/10.3390/met5042148).
  15. Zhang Y., Jin Sh., Trimby P., Liao X., Murashkin M.Y., Valiev R.Z., Sha G. Strengthening mechanisms in an ultrafine-grained Al–Zn–Mg–Cu alloy processed by high pressure torsion at different temperatures // *Materials Science and Engineering A*. 2019. Vol. 752. P. 223–232. DOI: [10.1016/j.msea.2019.02.094](https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.02.094).
  16. Leoni M., Confente T., Scardi P. PM<sub>2</sub>K: A flexible program implementing Whole Powder Pattern Modelling // *Zeitschrift für Kristallographie, Supplement*. 2006. Vol. 1. № 23. P. 249–254. DOI: [10.1524/zksu.2006.suppl.23.249](https://doi.org/10.1524/zksu.2006.suppl.23.249).
  17. Ungár T., Dragomir I., Révész Á., Borbély A. The contrast factors of dislocations in cubic crystals: The dislocation model of strain anisotropy in practice // *Journal of Applied Crystallography*. 1999. Vol. 32. № 5. P. 992–1002. DOI: [10.1107/S0021889899009334](https://doi.org/10.1107/S0021889899009334).
  18. Integrated X-Ray Powder Diffraction Software PDXL // *Rigaku Journal*. 2010. Vol. 26. № 1. P. 23–27.
  19. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *Journal of Applied Crystallography*. 1969. Vol. 2. № 2. P. 65–71. DOI: [10.1107/S0021889869006558](https://doi.org/10.1107/S0021889869006558).
  20. Snellings R., Machiels L., Mertens G., Elsen J. Rietveld refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized tuffaceous rocks // *Geologica Belgica*. 2010. Vol. 13. № 3. P. 183–196.
  21. Jette E.R., Foote F. Precision determination of lattice constants // *Journal of Chemical Physics*. 1935. Vol. 3. № 10. P. 605–616. DOI: [10.1063/1.1749562](https://doi.org/10.1063/1.1749562).
  22. Zehetbauer M.J., Stüwe H.P., Vorhauer A., Schafler E., Kohout J. The role of hydrostatic pressure in severe plastic deformation // *Advanced Engineering Materials*. 2003. Vol. 5. № 5. P. 330–337. DOI: [10.1002/adem.200310090](https://doi.org/10.1002/adem.200310090).
  23. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: Академкнига, 2007. 397 с.
  - Performance. *Materials*, 2012, vol. 5, no. 1, pp. 135–155. DOI: [10.3390/ma5010135](https://doi.org/10.3390/ma5010135).
  2. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*, 2006, vol. 27, no. 9, pp. 1728–1734. DOI: [10.1016/j.biomaterials.2005.10.003](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003).
  3. Bowen P.K., Drelich J., Goldman J. Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents. *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, no. 18, pp. 2577–2582. DOI: [10.1002/adma.201300226](https://doi.org/10.1002/adma.201300226).
  4. Jia B., Yang H., Han Yu., Zhang Z., Qu X., Zhuang Y., Wu Q., Zheng Yu., Dai K. In vitro and in vivo studies of Zn–Mn biodegradable metals designed for orthopedic applications. *Acta Biomaterialia*, 2020, vol. 108, pp. 358–372. DOI: [10.1016/j.actbio.2020.03.009](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.03.009).
  5. Li G., Yang H., Zheng Yu., Chen X.-H., Yang J.-A., Zhu D., Ruan L., Takashima K. Challenges in the use of zinc and its alloys as biodegradable metals: Perspective from biomechanical compatibility. *Acta Biomaterialia*, 2019, vol. 97, pp. 23–45. DOI: [10.1016/j.actbio.2019.07.038](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.07.038).
  6. Yang H., Jia B., Zhang Z., Qu X., Li G., Lin W., Zhu D., Dai K., Zheng Yu. Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications. *Nature Communications*, 2020, vol. 11, no. 1, article number 401. DOI: [10.1038/s41467-019-14153-7](https://doi.org/10.1038/s41467-019-14153-7).
  7. Li H.F., Xie X.H., Zheng Yu.F., Cong Y., Zhou F.Y., Qiu K.J., Wang X., Chen S.H., Huang L., Tian L., Qin L. Development of biodegradable Zn–1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, article number 10719. DOI: [10.1038/srep10719](https://doi.org/10.1038/srep10719).
  8. Guo H., He Y., Zheng Yu., Cui Y. In vitro studies of biodegradable Zn–0.1Li alloy for potential esophageal stent application. *Materials Letters*, 2020, vol. 275, article number 128190. DOI: [10.1016/j.matlet.2020.128190](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128190).
  9. Li Zh., Shi Zh.-Zh., Hao Y., Li H.-F., Liu X.-F., Volinsky A.A., Zhang H.-J., Wang L.-N. High-performance hot-warm rolled Zn–0.8Li alloy with nano-sized metastable precipitates and sub-micron grains for biodegradable stents. *Journal of Materials Science and Technology*, 2019, vol. 35, no. 11, pp. 2618–2624. DOI: [10.1016/j.jmst.2019.06.009](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.06.009).
  10. Li Zh., Shi Z., Zhang H., Li H., Feng Y., Wang L. Hierarchical microstructure and two-stage corrosion behavior of a high-performance near-eutectic Zn–Li alloy. *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, vol. 80, pp. 50–65. DOI: [10.1016/j.jmst.2020.10.076](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.076).
  11. Li Zh., Shi Zh.-Zh., Hao Y., Li H., Zhang H., Liu X., Wang L.-N. Insight into role and mechanism of Li on the key aspects of biodegradable Zn–Li alloys: Microstructure evolution, mechanical properties, corrosion behavior and cytotoxicity. *Materials Science and Engineering C*, 2020, vol. 114, article number 111049. DOI: [10.1016/j.msec.2020.111049](https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111049).
  12. Mizelli-Ojdanic A., Horky J., Mingler B., Fanetti M., Gardonio S., Valant M., Sulkowski B., Schafler E., Orlov D., Zehetbauer M. Enhancing the mechanical properties of biodegradable Mg alloys processed by warm HPT and thermal treatments. *Materials*, 2021,

## REFERENCES

1. Salahshoor M., Guo Y. Biodegradable Orthopedic Magnesium Calcium Alloys, Processing, and Corrosion

- vol. 14, no. 21, article number 6399. DOI: [10.3390/ma14216399](https://doi.org/10.3390/ma14216399).
13. Kulyasova O.B., Islamgaliev R.K., Zhao Y., Valiev R.Z. Enhancement of the mechanical properties of an Mg–Zn–Ca alloy using high-pressure torsion. *Advanced Engineering Materials*, 2015, vol. 17, no. 12, pp. 1738–1741. DOI: [10.1002/adem.201500176](https://doi.org/10.1002/adem.201500176).
  14. Murashkin M., Medvedev A., Kazykhanov V., Krokhin A., Raab G., Enikeev N., Valiev R.Z. Enhanced mechanical properties and electrical conductivity in ultrafine-grained Al 6101 alloy processed via ECAP-conform. *Metals*, 2015, vol. 5, no. 4, pp. 2148–2164. DOI: [10.3390/met5042148](https://doi.org/10.3390/met5042148).
  15. Zhang Y., Jin Sh., Trimby P., Liao X., Murashkin M.Y., Valiev R.Z., Sha G. Strengthening mechanisms in an ultrafine-grained Al–Zn–Mg–Cu alloy processed by high pressure torsion at different temperatures. *Materials Science and Engineering A*, 2019, vol. 752, pp. 223–232. DOI: [10.1016/j.msea.2019.02.094](https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.02.094).
  16. Leoni M., Confente T., Scardi P. PM<sub>2</sub>K: A flexible program implementing Whole Powder Pattern Modelling. *Zeitschrift für Kristallographie, Supplement*, 2006, vol. 1, no. 23, pp. 249–254. DOI: [10.1524/zksu.2006.suppl.23.249](https://doi.org/10.1524/zksu.2006.suppl.23.249).
  17. Ungár T., Dragomir I., Révész Á., Borbély A. The contrast factors of dislocations in cubic crystals: The dislocation model of strain anisotropy in practice. *Journal of Applied Crystallography*, 1999, vol. 32, no. 5, pp. 992–1002. DOI: [10.1107/S0021889899009334](https://doi.org/10.1107/S0021889899009334).
  18. Integrated X-Ray Powder Diffraction Software PDXL. *Rigaku Journal*, 2010, vol. 26, no. 1, pp. 23–27.
  19. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 1969, vol. 2, no. 2, pp. 65–71. DOI: [10.1107/S0021889869006558](https://doi.org/10.1107/S0021889869006558).
  20. Snellings R., Machiels L., Mertens G., Elsen J. Rietveld refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized tuffaceous rocks. *Geologica Belgica*, 2010, vol. 13, no. 3, pp. 183–196.
  21. Jette E.R., Foote F. Precision determination of lattice constants. *Journal of Chemical Physics*, 1935, vol. 3, no. 10, pp. 605–616. DOI: [10.1063/1.1749562](https://doi.org/10.1063/1.1749562).
  22. Zehetbauer M.J., Stüwe H.P., Vorhauer A., Schafner E., Kohout J. The role of hydrostatic pressure in severe plastic deformation. *Advanced Engineering Materials*, 2003, vol. 5, no. 5, pp. 330–337. DOI: [10.1002/adem.200310090](https://doi.org/10.1002/adem.200310090).
  23. Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. *Obyemnye nanostrukturnye metallicheskie materialy: poluchenie, struktura i svoystva* [Bulk nanostructured metallic materials: preparation, structure and properties]. Moscow, Akademkniga Publ., 2007. 397 p.

## Structural-phase transformations in the Zn–Li–Mg alloy exposed to the high pressure torsion

© 2022

**Vil D. Sītdikov**<sup>1,4</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), senior researcher of the Science Research Institute of Physics of Advanced Materials

**Olga B. Kulyasova**<sup>\*1,2,5</sup>, PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals, senior researcher of the Laboratory of Multifunctional Materials

**Gulnaz F. Sītdikova**<sup>1</sup>, engineer of Chair of Materials Science and Physics of Metals

**Rinat K. Islamgaliev**<sup>1,6</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals

**Yufeng Zheng**<sup>3,7</sup>, Professor of the Department of Materials Science and Engineering

<sup>1</sup>Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)

<sup>2</sup>Bashkir State University, Ufa (Russia)

<sup>3</sup>Peking University, Beijing (China)

\*E-mail: [elokbox@mail.ru](mailto:elokbox@mail.ru)

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9948-1099>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1761-336X>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6234-7363>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7402-9979>

Received 04.05.2022

Accepted 05.08.2022

**Abstract:** In this paper, using the X-ray scattering method, the authors found the similarities and differences in the structural-phase transformations in a Zn–Li–Mg alloy under the artificial and dynamic aging. The artificial aging (AA) of the alloy was implemented at a temperature of 300 °C for 24 h, while the dynamic aging (DA) was performed through high-pressure torsion at room temperature for a few minutes. For the first time, using X-ray phase analysis, the authors identified the type and parameters of the LiZn<sub>2</sub> phase crystal lattice (*Pmmm*,  $a=0.48635$  nm,  $b=1.11021$  nm,  $c=0.43719$  nm,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) and the  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> phase (*P63/mmc*,  $a=b=0.279868$  nm,  $c=0.438598$  nm,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ ) to the eutectics in specified conditions. The study found that SPD leads to intensive precipitation of Zn particles in the primary  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> phase, and  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> particles precipitation in the Zn eutectics phase. While analyzing the diffraction patterns, the authors estimated the lattice parameter, the size distribution of coherent scattering regions, the averaged dislocation density, and the fraction of edge and screw dislocations after AA and DA. For the first time, by small-angle X-ray scattering, the authors identified the quantitative characteristics of the size, shape, and nature of the bimodal precipitate distribution in the above-mentioned conditions. In particular, it was found that fine Zn precipitates in the form of needles of 8 nm in diameter and up to 27 nm in length and coarse Zn precipitates in the form of rods of 460 nm in diameter and up to 1000 nm in length are produced in the alloy after AA. In the case of DA, fine Zn precipitates of a primarily spherical shape

with an average diameter of 20 nm and coarse Zn precipitates, which formed in the primary  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> phase a network with a cell diameter of 200–300 nm and wall thickness of 62 nm are produced in the Zn–Li–Mg alloy.

**Keywords:** zinc alloy; severe plastic deformation; X-ray structure analysis; small-angle diffraction; phase composition.

**Acknowledgements:** The study was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research and National Natural Science Foundation of China within the scientific project No. 21-53-53021.

**For citation:** Sitdikov V.D., Kulyasova O.B., Sitdikova G.F., Islamgaliev R.K., Zheng Yu. Structural-phase transformations in the Zn–Li–Mg alloy exposed to the severe plastic torsion deformation. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 3, pp. 44–55. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-44-55.

## Формирование покрытий методом плазменно-электролитического оксидирования на сверхупругом сплаве Ti–18Zr–15Nb в кальцийсодержащих электролитах

© 2022

**Фаррахов Рузиль Галиевич**\*<sup>1,3</sup>, кандидат технических наук, доцент,  
доцент кафедры электронной инженерии  
**Аубакирова Вета Робертовна**<sup>1</sup>, кандидат технических наук,  
старший преподаватель кафедры электронной инженерии  
**Горбатков Михаил Викторович**<sup>1</sup>, кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник кафедры электронной инженерии  
**Лебедев Юрий Анатольевич**<sup>2</sup>, кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник лаборатории физики твердого тела  
**Парфенов Евгений Владимирович**<sup>1,4</sup>, доктор технических наук, доцент,  
профессор кафедры электронной инженерии

<sup>1</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)

<sup>2</sup>Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук, Уфа (Россия)

\*E-mail: farrahov.rg@ugatu.su

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6670-1537>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0113-314X>

Поступила в редакцию 25.04.2022

Принята к публикации 18.07.2022

**Аннотация:** Обсуждается влияние состава электролита на характеристики биосовместимого покрытия, полученного методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) на титановом сверхупругом сплаве с памятью формы Ti–18Zr–15Nb. Научная новизна работы заключается в выявлении наиболее эффективного состава электролита для формирования ПЭО-покрытия с повышенными функциональными свойствами для перспективных металлических имплантатов. Научные результаты работы обладают важной научной и социальной значимостью и послужат основой для разработки современных технологий производства имплантатов нового поколения для ортопедии и нейрохирургии. Для выявления наиболее эффективного состава электролита были исследованы морфология и микроструктура покрытий, фазовый и элементный состав, адгезия покрытий и износостойкость поверхности, а также проведены электрохимические коррозионные испытания. Полученные покрытия имеют толщину в диапазоне ~15,5–17 мкм, пористость ~12–18 %. Добавка в виде силиката натрия существенно сглаживает поверхность и повышает износостойкость, но при этом снижает адгезионные свойства покрытий. Покрытия имеют в своем составе биосовместимые соединения кальция-фосфатов, что подтверждается наличием аморфного гало между 25 и ~40° в результатах рентгенофазового анализа и выявленных элементов Ca и P в элементном анализе. По результатам электрохимической импедансной спектроскопии выявлено различие в структуре ПЭО-покрытий и коррозионных процессов, протекающих в них. Покрытия, сформированные в фосфатных электролитах, имеют два слоя: внешний пористый и внутренний компактный, а в фосфатно-силикатных электролитах – один слой. Установлено, что ПЭО снижает токи коррозии на 1–3 порядка по сравнению с образцом без ПЭО-обработки. Покрытие, сформированное в фосфатном электролите с добавкой борной кислоты и ацетата кальция, обладает наилучшими коррозионными характеристиками, имеет наибольшую шероховатость, что положительно влияет на биосовместимость. Данный электролит может быть рекомендован для дальнейших исследований в качестве наиболее эффективного.

**Ключевые слова:** плазменно-электролитическое оксидирование; Ti–Zr–Nb сплавы; модификация поверхности; сплавы с памятью формы; коррозионные испытания; биосовместимые покрытия.

**Благодарности:** Работа поддержана грантом РФФИ № 20-69-47029 «Наноструктурные сверхупругие сплавы Ti–Zr–Nb для костных имплантатов с повышенной биосовместимостью, достигаемой плазменно-электролитическим оксидированием поверхности».

**Для цитирования:** Фаррахов Р.Г., Аубакирова В.Р., Горбатков М.В., Лебедев Ю.А., Парфенов Е.В. Формирование покрытий методом плазменно-электролитического оксидирования на сверхупругом сплаве Ti–18Zr–15Nb в кальцийсодержащих электролитах // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 3. С. 56–67. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-56-67.

### ВВЕДЕНИЕ

В современной травматологии и ортопедии широко используются титан и сплавы на его основе, которые применяются в качестве постоянных имплантатов. Это связано прежде всего с их физико-техническими свой-

ствами, высокой коррозионной стойкостью, низким удельным весом [1]. Кроме того, сплавы на основе никелида титана Ti–Ni обладают механическими свойствами, приближенными к свойствам костной ткани живого организма, – эффектом памяти формы и сверхупругостью [2]. Однако широко используемые

в современной медицинской практике сплавы на основе титана, такие как VT6, Ti–Ni, имеют в своем составе токсичные, аллергенные и канцерогенные для человека легирующие компоненты Ni, Al, V [3]. Выход ионов данных компонентов в ткани человека может вызвать значительные функциональные изменения в организме и привести к развитию различных заболеваний [4].

В последнее время все больший интерес у исследователей вызывают безникелевые сплавы с памятью формы на основе нетоксичных элементов системы Ti–Zr–Nb [5; 6]. Благодаря уникальному сочетанию биохимической и биомеханической совместимости эти сплавы являются наиболее перспективными среди металлических биоматериалов для постоянных костных имплантатов [7]. В работе был использован перспективный сплав Ti–18Zr–15Nb с повышенным содержанием циркония, который демонстрирует значительно более высокий кристаллографический ресурс обратной деформации (около 6 %) по сравнению с ранее исследованными сплавами на основе Ti–Zr–Nb [8].

Однако, несмотря на отсутствие токсичных компонентов, выход ионов металлов может привести к их накоплению в теле человека и вызвать металлоз тканей в области установленного имплантата и организма в целом. Кроме того, при прямом контакте металла с живой тканью образование биохимических связей между ними естественным образом не происходит. Поэтому для улучшения остеоинтеграции и биосовместимости титановых имплантатов в настоящее время применяется множество методов поверхностной модификации [9; 10]. Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) поверхности является перспективным методом повышения биосовместимости благодаря свойствам оксидного покрытия [11; 12]. ПЭО позволяет получить покрытие с регулируемой толщиной, шероховатостью, пористостью. Высокие адгезионные свойства и пористая структура ПЭО-покрытия обеспечивают плавное изменение модуля упругости от сплава к костной ткани, что повышает биомеханическую совместимость. А возможность включения биоактивных элементов в покрытие в процессе оксидирования позволяет повысить биосовместимость и улучшить приживаемость и закрепление клеток на поверхности покрытия.

В литературе представлено множество исследований, посвященных формированию защитных биосовместимых ПЭО-покрытий на титане и различных сплавах на его основе, в том числе и системы Ti–Zr–Nb [13]. Однако в настоящее время отсутствуют сведения по влиянию компонентов электролита на морфологию покрытия, трибологические и коррозионные свойства биосовместимых покрытий ПЭО на сплаве Ti–18Zr–15Nb (TZN).

Цель работы – выявление особенностей влияния состава кальций-фосфатных электролитов на свойства формируемого покрытия и определение наиболее эффективного электролита для получения биосовместимого ПЭО-покрытия на сплаве Ti–18Zr–15Nb.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе по ПЭО использовались образцы из титанового сплава Ti–18Zr–15Nb диаметром 9 мм. Образцы

нарезались из прутка толщиной 1 мм при помощи проволочного электроэрозионного станка. Далее диски полировались на шлифовальной бумаге до достижения шероховатости  $Ra < 0,1$  мкм. До и после проведения плазменно-электролитического оксидирования образцы промывались сначала в дистиллированной воде, затем в изопропиловом спирте в течение 5 мин и сушились на воздухе при комнатной температуре. Для осуществления токоподвода к образцу во время процесса ПЭО использовалась титановая проволока диаметром 1 мм. Образец крепился в петлю диаметром 9 мм на конце держателя. Токоподвод осуществлялся по периметру образца, держатель также оксидировался.

ПЭО проводилось в пластиковой емкости объемом 5 л, внутри которой расположен теплообменник из нержавеющей стали, подключенный к катоду. Температура электролита поддерживалась постоянной на уровне  $20 \pm 1$  °С при помощи микроконтроллерного управления. Процесс ПЭО проходил в импульсном биполярном режиме при стабилизации напряжения. Амплитуда положительного импульса составляла 430 В, отрицательного – 40 В при частоте 1000 Гц. Коэффициент заполнения положительных и отрицательных импульсов составлял 26 %. Продолжительность процесса ПЭО составляла 5 мин. ПЭО титанового сплава осуществлялось в следующих электролитах:

- 1) 20 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  + 25 г/л  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  – электролит Р;
- 2) 20 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  + 10 г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 25 г/л  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  – электролит PS;
- 3) 20 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  + 10 г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 1 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 25 г/л  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  – электролит PSB;
- 4) 20 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  + 1 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 25 г/л  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  – электролит PB.

Проводимость электролитов составляла: Р – 15,18 мСм/см; PS – 16,03 мСм/см; PSB – 15,96 мСм/см; PB – 15,48 мСм/см.

В работе в качестве базового электролита был принят фосфатный электролит с ацетатом кальция (Р), в котором эффективно оксидируется титан [14]. К базовому электролиту Р были добавлены компоненты  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , в которых эффективно оксидируются цирконий [15–17] и ниобий [18], в различных вариациях.

Эксперименты проводились на автоматизированной технологической установке мощностью 50 кВт, которая позволяет программно управлять параметрами процесса ПЭО и поддерживать их на заданном уровне с высокой точностью [19]. Система сбора данных автоматизированной установки выполнена на основе платы L-Card L-502 (Россия) и программного обеспечения АСУ ТП на основе LabVIEW академической версии.

После обработки измерялась толщина покрытия и его шероховатость. Толщина покрытий измерялась неразрушающим методом при помощи вихретокового толщиномера Defelsko Positector 6000 с точностью  $\pm 0,1$  мкм, а также по поперечным шлифам. Шероховатость ПЭО-покрытий измерялась при помощи профилометра TR-220.

Топография и микроструктура поверхности исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6490LV для вида сверху и на поперечных шлифах. Элементный состав покрытий анализировался при помощи приставки INCAX-Sight.

Режимные параметры РЭМ и элементного анализа оксидных слоев: SEI (детектор вторичных электронов типа Эверхарта – Торнли), WD 10, ускоряющее напряжение 20 кВ, элементный состав оксидных слоев осуществлялся по зонам. Пористость покрытия оценивалась с помощью программы ImageJ по фотографиям, полученным с помощью растрового электронного микроскопа.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Rigaku Ultima IV (Япония) (геометрия съемки – по Бреггу – Брентано) в Cu-K $\alpha$ -излучении от 20 до 90 градусов  $2\theta$ , шаг 0,02 градуса  $2\theta$ , время измерения каждого шага 2 с. Для оценки доли аморфной фазы в частично кристаллических образцах по данным рентгеноструктурного анализа использовалось сравнение интегральных интенсивностей пиков от аморфной и кристаллических фаз. Объемная доля аморфной фазы  $V_{ам}$  определялась из соотношения

$$V_{ам} = \frac{I_a}{I_{кр} + I_{ам}},$$

где  $I_{кр}$  и  $I_{ам}$  – интегральные интенсивности отражений от кристаллической и аморфной фазы (в исследуемом угловом интервале) соответственно.

Фазовый состав поверхности исследовался для непочернутого сплава и для образцов с ПЭО-покрытиями с помощью ПО Philips Xpert HighScorePlus с банком данных PDF2. Для увеличения отношения сигнал/шум при рентгенофазовом анализе была также проведена многократная запись рентгенограммы (10 сканов) по методу накопления сигнала.

Адгезию покрытий оценивали с помощью метода контролируемого царапания на приборе CSM Microscratch tester. В испытании использовался алмазный индентор Роквелла с радиусом острия 200 мкм, в процессе измерений нагрузка на котором увеличивалась линейно от 0 до 20 Н. Скорость нанесения царапины составляла 2 мм/мин, длина царапины 4 мм. После проведения скратч-испытаний трек на поверхности покрытия анализировался под оптическим микроскопом. Значения критических нагрузок были определены с использованием данных об акустической эмиссии и глубине проникновения.

Трибологические свойства определялись с помощью трибометра Nanovea «шар-диск» при нормальной нагрузке 5 Н с шариком из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> диаметром 6 мм при комнатной температуре. Скорость скольжения составляла 3000 мм/мин. Испытания проводились в режиме сухого трения. Износостойкость покрытия определялась по продолжительности испытания во времени в часах, до момента полного износа ПЭО-покрытия до подложки.

Электрохимические характеристики исследовались с помощью потенциостата-импедансметра Р-5Х (ООО «Элинс», Россия) в растворе Рингера (рН=7,4) в трех-электродной ячейке объемом 100 мл с хлоридсеребряным электродом сравнения ( $E_0=0,222$  В) и графитовым противоелектродом. Измерение электродного потенциала проводилось в течение 2 ч для достижения установившегося значения. Далее проводилась электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) в диапа-

зоне частот от 100 кГц до 10 мГц относительно установившегося электродного потенциала. Измерение поляризационных кривых осуществлялось в диапазоне от –350 мВ до +900 мВ со скоростью сканирования 0,25 мВ/с относительно электродного потенциала. Потенциал свободной коррозии и ток коррозии вычислялись по методу Тафеля из поляризационных кривых. Если же тафелевский участок не наблюдался на анодной кривой поляризационной кривой, то  $i_{corr}$  определялся как экстраполяция на ось абсцисс точки пересечения касательной к катодной ветви на тафелевском участке и прямой, параллельной оси абсцисс, проведенной из значения ЭДС свободной коррозии  $E_{corr}$ . Результаты ЭИС были проанализированы при помощи программы ZView от Scribner Associates. Точность аппроксимации данных ЭИС признавалась удовлетворительной при значениях квадрата стандартного отклонения  $\chi^2 < 0,004$ , что указывает на хорошее соответствие между исходными данными и рассчитанным импедансным спектром.

Все испытания проводили по три раза на каждый образец для определения стандартного отклонения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Фотографии покрытий, полученных в различных электролитах, и поперечные шлифы представлены на рис. 1. Основные характеристики ПЭО-покрытий сведены в таблицу 1.

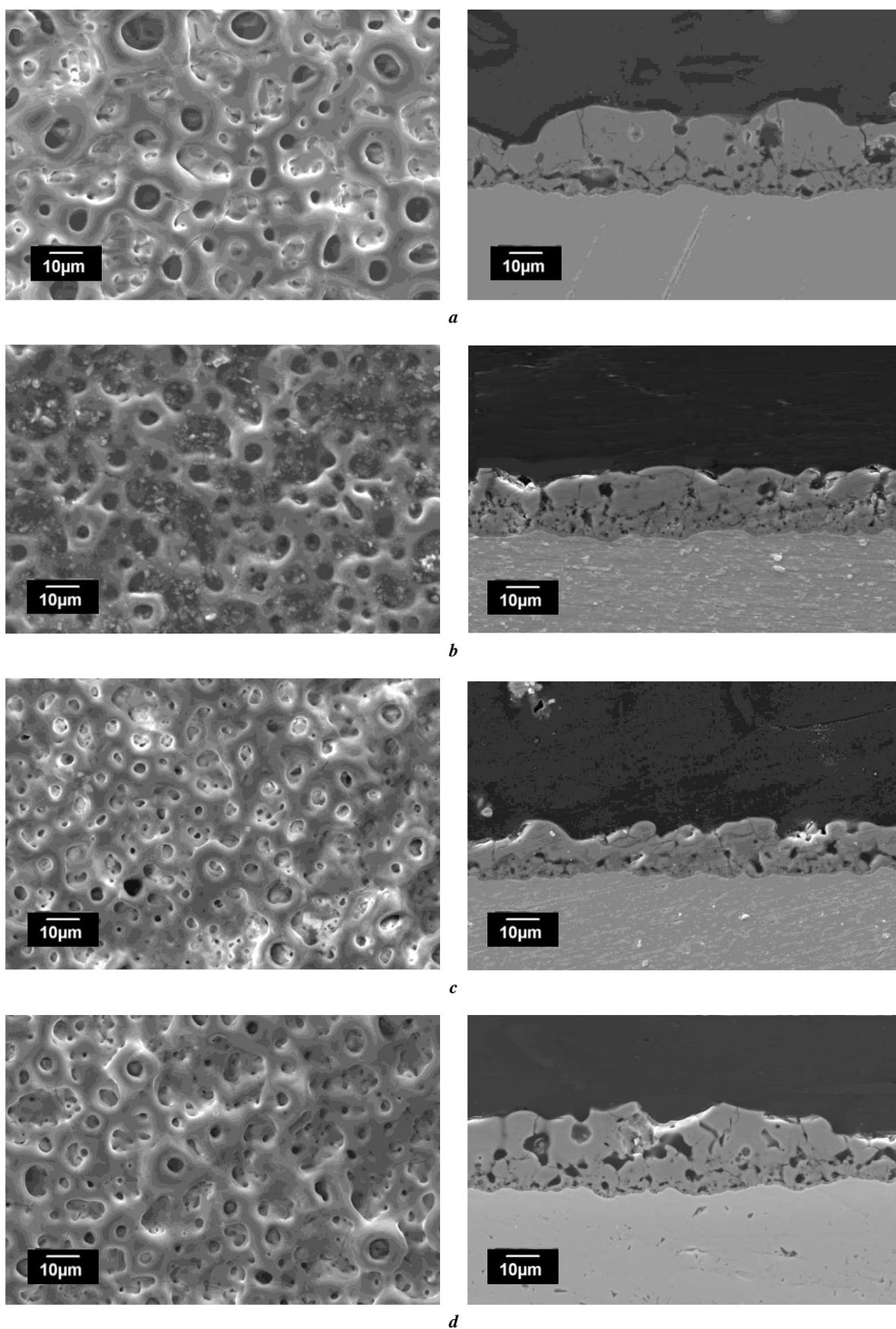
ПЭО-покрытия имеют типичную пористую структуру, обусловленную воздействием микропорядков на поверхность в процессе обработки. Анализ фотографий РЭМ (рис. 1) показал, что состав электролита существенно влияет на морфологию ПЭО-покрытия. Обработка в электролитах Р, РВ приводит к формированию покрытий с примерно одинаковой толщиной, при этом добавка борной кислоты незначительно снижает толщину покрытия. Добавление в базовый электролит силиката натрия приводит к уменьшению толщины покрытия, а в сочетании с борной кислотой приводит к формированию самого тонкого покрытия.

Состав электролита влияет и на пористость покрытия. Минимальная пористость и самый крупный размер пор наблюдается в базовом электролите Р, добавки силиката натрия и борной кислоты увеличивают пористость и снижают размер пор.

В таблице 2 представлены результаты элементного анализа покрытий образцов. Во всех образцах фиксируются элементы подложки и кислород, так как покрытия состоят из оксидов элементов сплава. Во всех покрытиях фиксируются элементы электролитов Р, Са, а в покрытиях, полученных в силикатных электролитах PS, PSB, фиксируются также элементы Na, Si.

На рис. 2 показаны рентгенограммы покрытий, полученных в различных электролитах, а также рентгенограмма исходного сплава Ti–18Zr–15Nb. На рентгенограммах хорошо видны пики подложки Ti–18Zr–15Nb и аморфное гало между 25 и 40°.

В таблице 3 представлены результаты механических испытаний на адгезию покрытий и износостойкость поверхности. В результате анализа результатов на адгезию и износостойкость поверхности установлено, что образцы, обработанные в электролитах PS и PSB, содержащих



*Рис. 1. Вид сверху и поперечные шлифы покрытий, полученных в различных электролитах:*

*a – P; b – PS; c – PSB; d – PB*

*Fig. 1. Plane view and cross-sections of coatings produced in different electrolytes:*

*a – P; b – PS; c – PSB; d – PB*

Таблица 1. Характеристики ПЭО-покрытий  
Table 1. Characteristics of PEO-coatings

Код образца	h, мкм	П, %	Средний размер пор, мкм	Ra, мкм	Rz, мкм
P	16,86±4,59	12,63±2,29	2,49±0,15	1,43±0,06	8,49±0,52
PS	16,62±4,04	16,18±4,61	2,37±0,08	0,99±0,05	6,09±0,22
PSB	15,46±2,92	17,64±0,11	1,27±0,20	0,99±0,04	5,98±0,32
PB	16,82±5,76	14,05±3,02	2,16±0,07	2,04±0,11	12,17±0,23

Таблица 2. Результаты элементного анализа ПЭО-покрытий  
Table 2. Results of elemental analysis of PEO-coatings

Код образца	Ti	Zr	Nb	O	Na	P	Ca	Si
P	22,61±3,5	17,24±2,7	7,31±2,2	36,76±4,7	–	3,62±1,1	12,46±1,6	–
PS	21,64±2,9	17,75±2,9	6,99±1,7	35,33±3,8	0,64±0,3	1,65±0,7	11,93±1,4	4,07±1,0
PSB	21,45±3,3	15,94±1,5	7,38±2,1	37,53±4,3	0,40±0,2	1,48±0,9	11,77±2,0	4,06±0,6
PB	23,53±4,1	18,68±2,1	7,96±0,9	35,66±2,8	–	2,48±1,2	11,69±0,8	–

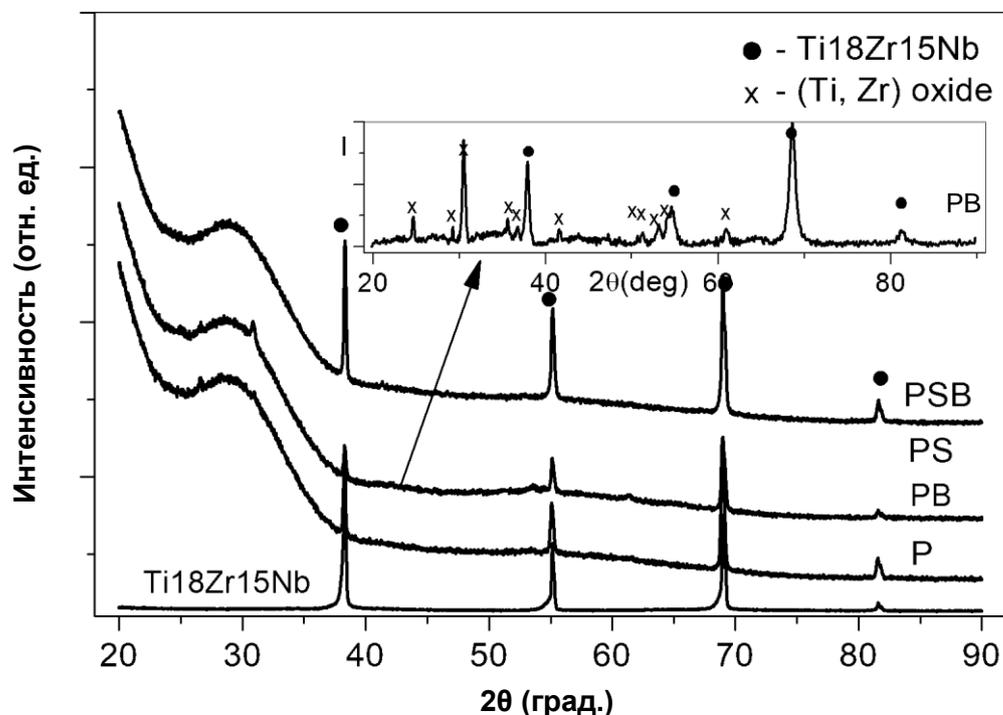


Рис. 2. Рентгенограммы образца без покрытия и покрытий на титановом сплаве Ti–18Zr–15Nb; на вставке: рентгенограмма, полученная методом накопления сигнала для покрытия, сформированного в электролите PB  
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of a specimen without coating and of the coatings on Ti–18Zr–15Nb titanium alloy; in the inset: X-ray diffraction pattern obtained by the signal accumulation method for the coating formed in PB electrolyte

силикат натрия, имеют наименьшую адгезию, но при этом показали наибольшую износостойкость.

Результаты коррозионных испытаний в виде поляризационных кривых приведены на рис. 3. Из анализа поляризационных кривых видно, что тафелевские участки наблюдаются на катодных ветвях образцов. При этом у образцов PB и PSB на анодной ветви имеются участки пассивации.

В таблице 4 представлены результаты электрохимических коррозионных испытаний в виде значений установившегося электродного потенциала, ЭДС свободной коррозии, тока коррозии и поляризационного сопротивления.

На рис. 4 показаны результаты электрохимической импедансной спектроскопии в виде диаграмм Найквиста и Боде.

Анализ формы спектров показывает, что для подложки характерна одна постоянная времени, а для образцов с покрытиями – две. Поэтому импедансные спектры образцов были аппроксимированы электрическими схемами замещения, представленными на рис. 5. Параметры эквивалентных электрических схем замещения, полученные в результате аппроксимации импедансных спектров, представлены в таблице 5.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно из литературы, параметры морфологии ПЭО-покрытия, такие как пористость и шероховатость, существенным образом сказываются на биосовместимости имплантируемых устройств [20–22]. Повышенная пористость и шероховатость поверхности покрытия более предпочтительны с точки зрения приближения морфологии поверхности имплантата к костной ткани. В этом плане покрытие образца PB представляется наиболее перспективным, поскольку, как показали предыдущие исследования, шероховатость поверхности в диапазоне  $Ra=2-3$  мкм является оптимальной и благоприятно сказывается на клеточной адгезии и дифференцировке клеток [23; 24].

Наличие в покрытии биосовместимых элементов P, Ca обусловлено присутствием в составе электролитов фосфата натрия и ацетата кальция. На их содержание в покрытии добавки силиката натрия и борной кислоты оказывают слабое влияние. Кальций-фосфатные соединения, включенные в состав покрытия в процессе ПЭО, способствуют повышению биосовместимости поверхности, причем пористая морфология способствует пролиферации клеток [23].

Таблица 3. Адгезия покрытий и износостойкость поверхности  
Table 3. Coating adhesion and surface wear resistance

	P	PS	PSB	PB
Критическая нагрузка, Н	1,8±0,1	1,5±0,1	1,3±0,1	1,8±0,05
Время до износа покрытия, ч	1,22±0,08	12,66±0,50	12,16±0,50	1,92±0,11

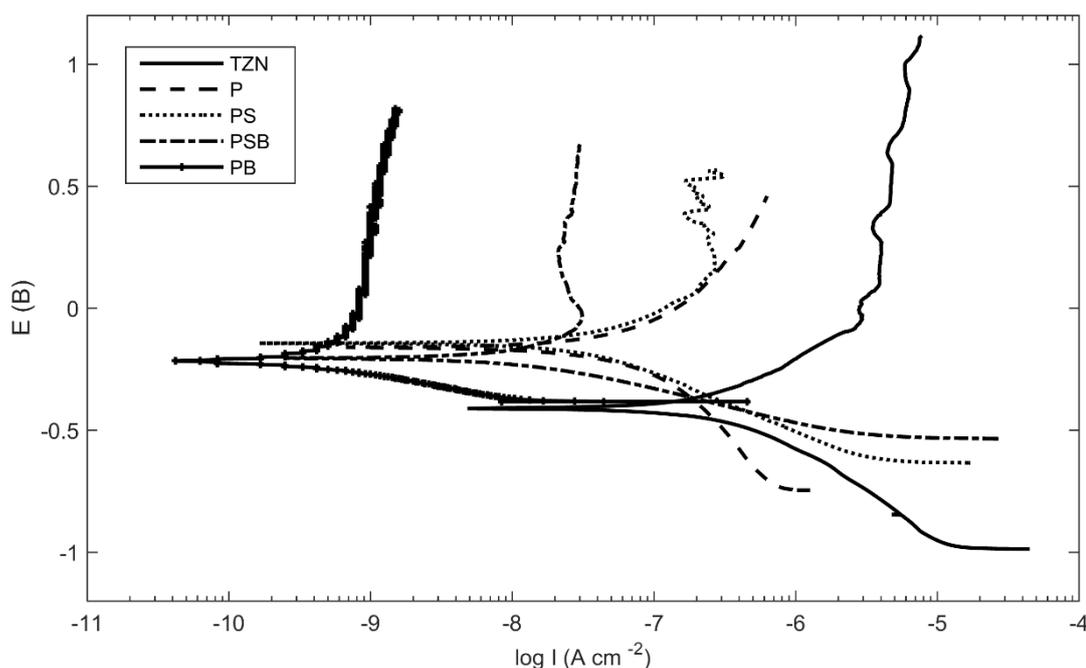


Рис. 3. Поляризационные кривые образцов без покрытия (TZN) и образцов, обработанных в электролитах P, PS, PSB, PB  
Fig. 3. Polarization curves of the specimens without coating (TZN) and the specimens treated in P, PS, PSB, and PB electrolytes

Таблица 4. Результаты расчета коррозионных параметров  
Table 4. The results of corrosion parameters calculation

Код образца	$E_{OCP}$ , В	$E_{corr}$ , В	$i_{corr}$ , нА/см <sup>2</sup>	$R_p$ , МОм·см <sup>2</sup>
TZN	-0,227±0,04	-0,411±0,12	125,00±11,20	1,02±0,23
P	-0,130±0,11	-0,160±0,10	24,70±3,42	1,15±0,29
PS	0,036±0,09	-0,143±0,03	22,20±1,87	1,30±0,11
PSB	0,207±0,15	-0,204±0,05	7,83±0,59	3,15±0,41
PB	0,036±0,07	-0,216±0,06	0,15±0,04	75,20±6,28

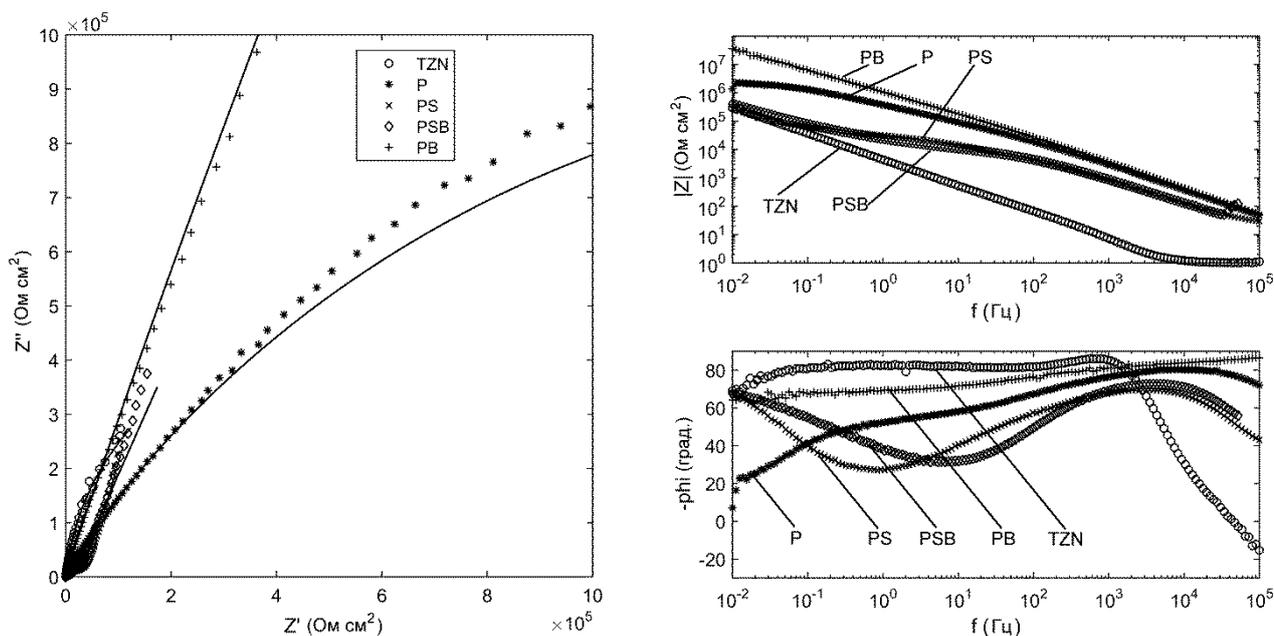


Рис. 4. Диаграммы Найквиста и Бодэ для исследованных образцов:  
TZN – без покрытия; с покрытиями, полученными в электролитах P, PS, PSB, PB  
Fig. 4. Nyquist and Bode diagrams for the studied specimens:  
TZN – without coating; with coatings produced in P, PS, PSB, and PB electrolytes

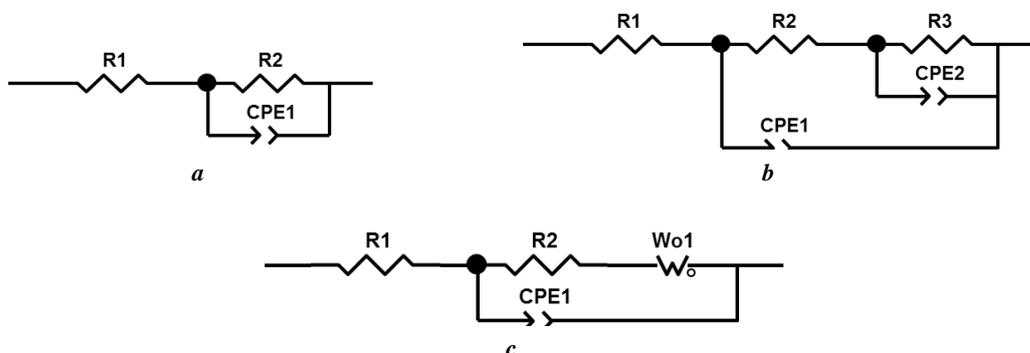


Рис. 5. Эквивалентные электрические схемы для аппроксимации ЭИС-образцов:  
a – для образца TZN без покрытия; b – для образцов, обработанных в электролитах P и PB;  
c – для образцов, обработанных в электролитах PS и PSB  
Fig. 5. Equivalent circuits for the EIS-specimens approximation:  
a – for the TZN specimen without the coating; b – for specimens treated in P and PB electrolytes;  
c – for specimens treated in PS and PSB electrolytes

Таблица 5. Параметры эквивалентных электрических схем замещения  
Table 5. Parameters of equivalent circuits

Код	$R_2$ , кОм·см <sup>2</sup>	$R_3$ , МОм·см <sup>2</sup>	$CPE1-Q$ , мкФ <sup>n-1</sup> ·см <sup>-2</sup>	$CPE1-n$	$W_0-R$ , кОм·см <sup>2</sup>	$W_0-T$ , с	$W_0-P$	$CPE2-Q$ , мкФ <sup>n-1</sup> ·см <sup>-2</sup>	$CPE2-n$
<b>TZN</b>	950,00± 110,00	–	41,00± 0,500	0,93± 0,002	–	–	–	–	–
<b>P</b>	9,25± 0,63	0,140± 0,002	0,21± 0,010	0,89± 0,003	–	–	–	2,60± 0,050	0,56± 0,007
<b>PS</b>	15,21± 0,28	–	1,30± 0,020	0,79± 0,002	78,92± 2,11	3,74± 0,15	0,41± 0,003	–	–
<b>PSB</b>	4,16± 0,05	–	0,88± 0,010	0,83± 0,001	29,34± 0,41	1,03± 0,02	0,39± 0,001	–	–
<b>PB</b>	450,00± 10,00	470,000± 110,000	0,11± 0,001	0,90± 0,001	–	–	–	0,13± 0,001	0,60± 0,005

Из анализа рентгенофазового состава покрытий образцов следует, что все покрытия имеют сходные рентгенограммы: на них хорошо детектируются пики базового титанового сплава Ti–18Zr–15Nb и аморфное гало между 25 и 40°, обязанное своим существованием соединениям фосфатов кальция [25], причем доля аморфной фазы составляет до 80 % объема покрытия.

Кристаллические пики помимо пиков подложки проявляются только в покрытии, сформированном в электролите PB. На вставке к рис. 2 приведена рентгенограмма данного покрытия, полученная по методу накопления сигнала, после удаления фона. На ней идентифицируется фаза сложного оксида Ti<sub>2</sub>ZrO<sub>6</sub> (пространственная группа Pbcn, PDF card 46-1265) с орторомбической кристаллической решеткой. С учетом современных представлений о механизме ПЭО [11; 26] переплавление оксидов в плазме микроразрядов происходит на дне пор, вблизи барьерного слоя, имеющего наибольшее электрическое сопротивление. Поэтому можно предположить появление данного оксида в составе барьерного слоя, что значительно повышает защитные коррозионные свойства покрытия и согласуется с результатами электрохимических испытаний. В покрытиях, полученных в силикатных электролитах PS и PSB, возможно присутствие аморфной фазы SiO<sub>2</sub>.

Износостойкость поверхности образцов PS и PSB во многом определяется составом ПЭО-покрытия и шероховатостью. Низкая шероховатость образцов и наличие в составе ПЭО-покрытия аморфного оксида кремния значительно повышают износостойкость образцов. Образцы, обработанные в электролитах P и PB, имеют адгезию выше, чем у покрытий, сформированных в силикатсодержащих электролитах.

Морфология ПЭО-покрытий существенно сказывается на коррозионных свойствах образцов. Из значений электродного потенциала  $E_{OCP}$  и потенциала свободной коррозии  $E_{corr}$  наименьшим значением обладает необработанный образец TZN, что свидетельствует о наиболее активной поверхности. ПЭО во всех электролитах приводит к пассивации поверхности сплава, на что указывает смещение значений  $E_{OCP}$ ,  $E_{corr}$  обработанных образцов в сторону более благородных потенциалов.

Анализ результатов таблицы 4 показывает, что максимальный ток коррозии  $i_{corr}$  наблюдается у необработанного образца TZN. Минимальным током коррозии  $i_{corr}$  обладает образец, обработанный в электролите PB, что указывает на наилучшую коррозионную стойкость. Значения поляризационных сопротивлений  $R_p$  согласуются со значениями токов коррозии.

Представленные на рис. 4 импедансные спектры образцов имеют значительные различия. Для аппроксимации образца без покрытия была использована схема с одной постоянной времени, что указывает на наличие оксидного природного слоя (рис. 5 а). Сопротивление  $R_1$  представляет собой сопротивление электролита, оно одинаково для всех образцов и составляет 11,0±3,2 Ом. Пара элементов  $R_2||CPE1$  имеет физический смысл сопротивления переносу заряда и емкость двойного электрического слоя соответственно.

Импедансные спектры образцов с ПЭО-покрытиями были аппроксимированы двумя различными схемами, что учитывает различие в морфологии, структуре и коррозионных процессах, протекающих на поверхности покрытий. Импедансы образцов P, PB имеют две постоянные времени, что указывает на наличие двух релаксационных процессов, протекающих при коррозии двухслойных ПЭО-покрытий, поэтому они были аппроксимированы лестничной схемой (рис. 5 б). Параметры элементов лестничной схемы замещения имеют следующий физический смысл. Элементы  $R_2$  и  $R_3$  представляют собой сопротивления внешнего пористого слоя и внутреннего барьерного слоя соответственно. Элементы  $CPE1$  и  $CPE2$  являются неидеальными конденсаторами, учитывающими неоднородность покрытия, и представляют собой «емкость» внешнего и внутреннего слоя соответственно. Эмпирическая константа  $n$  показывает степень неоднородности покрытия [27].

Сопротивление  $R_2$  у необработанного образца выше, чем у всех исследованных образцов. Это связано с тем, что на поверхности сплава формируется тонкий природный оксидный слой с высоким сопротивлением, который практически не имеет дефектов, о чем свидетельствует высокое значение коэффициента  $CPE1-n$ .

Сопротивления  $R_2$  и  $R_3$  образца РВ значительно выше сопротивлений образца, обработанного в электролите Р. При этом значения параметров  $CPE_1$  и  $CPE_2$ , наоборот, ниже. С учетом того, что толщина оксидного слоя  $h \sim 1/CPE$ , меньшее значение  $CPE-Q$  покрытия РВ свидетельствует о большей толщине ПЭО данного покрытия в сравнении с покрытием Р. При этом значения параметров  $CPE_1-Q$  различаются незначительно, т. е. общая толщина ПЭО-покрытия примерно одинакова для обоих образцов. Значение параметра  $CPE_2-Q$  для ПЭО-покрытия РВ примерно на порядок меньше, чем для покрытия Р, что свидетельствует о большей толщине внутреннего слоя ПЭО-покрытия. Большая толщина внутреннего компактного слоя с малым количеством дефектов приводит к значительному снижению тока коррозии и увеличению поляризационного сопротивления покрытия РВ.

Эквивалентная схема замещения для образцов PS и PSB имеет также две постоянные времени и содержит диффузионный элемент Варбурга, соответствующий процессу диффузии адсорбирующихся на электроде частиц (рис. 5 с). Это связано с тем, что покрытие имеет однослойную структуру с наличием мелких каналов, простирающихся от поверхности до подложки образца, в отличие от двухслойных покрытий, сформированных в электролитах Р и РВ. Сопротивление ПЭО-покрытия в этом случае складывается из сопротивления переносу заряда  $R_2$  и импеданса  $W_o-R$ . Из рассчитанных параметров видно, что импеданс образца PS выше по сравнению с импедансом образца PSB. Кроме того, у образца PS выше значение постоянной времени  $W_o-T$ , что связано с морфологией ПЭО-покрытия и обуславливается более плотной структурой ПЭО-покрытия в его внутренней части, что видно на рис. 1 на РЭМ-фотографиях покрытий.

Таким образом, ПЭО-обработка повышает электрическое сопротивление коррозии. Причем обработка в электролите РВ приводит к значительному увеличению сопротивления при частоте  $f \rightarrow 0$ , по которому оценивается коррозионная стойкость покрытий. Данные хорошо согласуются с результатами, полученными по поляризационным кривым.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Проанализировано влияние состава электролита на свойства ПЭО-покрытий, формируемых на сверхупругом сплаве с памятью формы Ti-18Zr-15Nb. Выявлено, что по совокупности характеристик ПЭО-покрытий наилучшими свойствами обладает покрытие, полученное в фосфатном электролите с добавками борной кислоты и ацетата кальция. Морфология данного ПЭО-покрытия приближена к морфологии костной ткани человека. Покрытие обладает высокой шероховатостью, что может благоприятно повлиять на приживаемость имплантата в живом организме. Кроме того, покрытие имеет толщину с высокой неравномерностью, среднее значение пористости и размер пор по сравнению с покрытиями, полученными в других электролитах. В фазовый состав барьерного слоя покрытия входит сложный оксид титана и циркония, что обеспечивает высокие коррозионные свойства. В покрытии присутствуют элементы электролита Ca, P, способствующие

пролиферации клеток костной ткани. Покрытие, сформированное в фосфатном электролите с добавками борной кислоты и ацетата кальция, имеет удовлетворительную адгезию покрытия и износостойкость поверхности. По результатам электрохимических коррозионных испытаний установлено, что данное покрытие имеет наибольшую коррозионную стойкость, а электрическое сопротивление определяется свойствами барьерного слоя ПЭО-покрытия. Данный электролит может быть рекомендован для дальнейших исследований *in vitro* в качестве наиболее эффективного для формирования биосовместимых коррозионностойких ПЭО-покрытий на сплаве Ti-18Zr-15Nb.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muthaiah V.M.S., Indrakumar S., Suwas S., Chatterjee K. Surface engineering of additively manufactured titanium alloys for enhanced clinical performance of biomedical implants: A review of recent developments // *Bioprinting*. 2022. Vol. 25. Article number e00180. DOI: [10.1016/j.bprint.2021.e00180](https://doi.org/10.1016/j.bprint.2021.e00180).
2. Shechtman S.R., Farrakhov R.G., Ramazanov I.A., Sheremetyev V.A., Parfenov E.V. Protective PEO-coatings on titanium shape memory alloy for medical implants // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 1008. № 1. Article number 012016. DOI: [10.1088/1757-899X/1008/1/012016](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1008/1/012016).
3. Keegan G.M., Learmonth I.D., Case C.P. Orthopaedic metals and their potential toxicity in the arthroplasty patient // *Journal of Bone and Joint Surgery - Series B*. 2007. Vol. 89. № 5. P. 567–573. DOI: [10.1302/0301-620X.89B5.18903](https://doi.org/10.1302/0301-620X.89B5.18903).
4. Močnik P., Kosec T. A critical appraisal of the use and properties of nickel–titanium dental alloys // *Materials*. 2021. Vol. 14. № 24. Article number 7859. DOI: [10.3390/ma14247859](https://doi.org/10.3390/ma14247859).
5. Barilyuk D., Bazlov A., Arkharova N., Teplyakova T., Konopatsky A., Prokoshkin S. Novel Zr-Rich Alloys of Ternary Ti-Zr-Nb System with Large Superelastic Recovery Strain // *Metals*. 2022. Vol. 12. № 2. Article number 185. DOI: [10.3390/met12020185](https://doi.org/10.3390/met12020185).
6. Bao X., Maimaitijuma T., Yu B., Li X., Xi G., Liu S., Cao Y., Zhang T. Ti-Zr-Nb based BCC solid solution alloy containing trace Cu and Ag with low modulus and excellent antibacterial properties // *Materials Today Communications*. 2022. Vol. 31. Article number 103180. DOI: [10.1016/j.mtcomm.2022.103180](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103180).
7. Kim K.M., Al-Zain Y., Yamamoto A., Daher A.H., Mansour A.T., AlAjilouni J.M., Aloweidi A.S., Al-Abbadi M.A., Kim H.Y., Miyazaki S. Synthesis and characterization of a Ti-Zr-based alloy with ultralow Young's modulus and excellent biocompatibility // *Advanced Engineering Materials*. 2022. Vol. 24. № 2. Article number 2100776. DOI: [10.1002/adem.202100776](https://doi.org/10.1002/adem.202100776).
8. Konopatsky A., Sheremetyev V., Dubinskiy S., Zhukova Y., Firestein K., Golberg D., Filonov M., Prokoshkin S., Brailovski V. Structure and Superelasticity of Novel Zr-Rich Ti-Zr-Nb Shape Memory Alloys // *Shape Memory and Superelasticity*. 2021. Vol. 7. № 2. P. 304–313. DOI: [10.1007/s40830-021-00322-5](https://doi.org/10.1007/s40830-021-00322-5).

9. Kaliaraj G.S., Siva T., Ramadoss A. Surface functionalized bioceramics coated on metallic implants for biomedical and anticorrosion performance - a review // *Journal of Materials Chemistry B*. 2021. Vol. 9. № 46. P. 9433–9460. DOI: [10.1039/d1tb01301g](https://doi.org/10.1039/d1tb01301g).
10. Xue T., Attarilar S., Liu S., Liu J., Song X., Li L., Zhao B., Tang Y. Surface modification techniques of titanium and its alloys to functionally optimize their biomedical properties: Thematic review // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2020. Vol. 8. Article number 603072. DOI: [10.3389/fbioe.2020.603072](https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.603072).
11. Rogov A.B., Huang Y., Shore D., Matthews A., Yerokhin A. Toward rational design of ceramic coatings generated on valve metals by plasma electrolytic oxidation: The role of cathodic polarization // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. № 24. P. 34137–34158. DOI: [10.1016/j.ceramint.2021.08.324](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.324).
12. Fattah-alhosseini A., Molaei M., Nouri M., Babaei K. Antibacterial activity of bioceramic coatings on Mg and its alloys created by plasma electrolytic oxidation (PEO): A review // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. Vol. 10. № 1. P. 81–96. DOI: [10.1016/j.jma.2021.05.020](https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.020).
13. Caetano G.L., dos Santos Junior J., Pereira B.L., Benegra M. One-step plasma electrolytic oxidation in Ti-30Nb-8Zr, Ti, and Nb surfaces // *Surface Engineering*. 2021. Vol. 37. № 11. P. 1467–1475. DOI: [10.1080/02670844.2021.1996843](https://doi.org/10.1080/02670844.2021.1996843).
14. Parfenov E.V., Parfenova L.V., Dyakonov G.S., Danilko K.V., Mukaeva V.R., Farrakhov R.G., Lukina E.S., Valiev R.Z. Surface functionalization via PEO coating and RGD peptide for nanostructured titanium implants and their in vitro assessment // *Surface and Coatings Technology*. 2019. Vol. 357. P. 669–683. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2018.10.068](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.068).
15. Malayoğlu U., Tekin K.C., Malayoğlu U., Belevi M. Mechanical and electrochemical properties of PEO coatings on zirconium alloy // *Surface Engineering*. 2020. Vol. 36. № 8. P. 800–808. DOI: [10.1080/02670844.2019.1706233](https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1706233).
16. Cengiz S., Gencer Y. The characterization of the oxide based coating synthesized on pure zirconium by plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 242. P. 132–140. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2014.01.032](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.032).
17. Xue W., Zhu Q., Jin Q., Hua M. Characterization of ceramic coatings fabricated on zirconium alloy by plasma electrolytic oxidation in silicate electrolyte // *Materials Chemistry and Physics*. 2014. Vol. 120. № 2-3. P. 656–660. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2009.12.012](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.12.012).
18. Babaei K., Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R. A review on plasma electrolytic oxidation (PEO) of niobium: Mechanism, properties and applications // *Surfaces and Interfaces*. 2020. Vol. 21. Article number 100719. DOI: [10.1016/j.surfin.2020.100719](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100719).
19. Парфенов Е.В., Фаррахов Р.Г., Мукаева В.Р., Горбатков М.В., Мелемчук И.А., Стоцкий А.Г., Чернейкина Я.В. Автоматизированная технологическая установка для исследования электролитно-плазменных процессов // *Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета*. 2016. Т. 20. № 4. С. 23–31.
20. Kazek-Kęsik A., Pietryga K., Basiaga M., Blacha-Grzechnik A., Dercz G., Kalemba-Rec I., Pamuła E., Simka W. Lactoferrin and collagen type I as components of composite formed on titanium alloys for bone replacement // *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 318. P. 1–12. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2017.08.022](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.022).
21. Bandyopadhyay A., Espana F., Balla V.K., Bose S., Ohgami Y., Davies N.M. Influence of porosity on mechanical properties and in vivo response of Ti6Al4V implants // *Acta Biomaterialia*. 2010. Vol. 6. № 4. P. 1640–1648. DOI: [10.1016/j.actbio.2009.11.011](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.011).
22. Zheng J.-P., Chen L.-J., Chen D.-Y., Shao C.-S., Yi M.-F., Zhang B. Effects of pore size and porosity of surface-modified porous titanium implants on bone tissue ingrowth // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2019. Vol. 29. № 12. P. 2534–2545. DOI: [10.1016/S1003-6326\(19\)65161-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65161-7).
23. Tanase C.E., Golozar M., Best S.M., Brooks R.A. Cell response to plasma electrolytic oxidation surface-modified low-modulus  $\beta$ -type titanium alloys // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2019. Vol. 176. P. 176–184. DOI: [10.1016/j.colsurfb.2018.12.064](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.12.064).
24. Shibata Y., Tanimoto Y. A review of improved fixation methods for dental implants. Part I: Surface optimization for rapid osseointegration // *Journal of Prosthodontic Research*. 2015. Vol. 59. № 1. P. 20–33. DOI: [10.1016/j.jpor.2014.11.007](https://doi.org/10.1016/j.jpor.2014.11.007).
25. Sowa M., Piotrowska M., Widziołek M., Dercz G., Tylko G., Gorewoda T., Osyczka A.M., Simka W. Bioactivity of coatings formed on Ti-13Nb-13Zr alloy using plasma electrolytic oxidation // *Materials Science and Engineering C*. 2015. Vol. 49. P. 159–173. DOI: [10.1016/j.msec.2014.12.073](https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.073).
26. Aubakirova V., Farrakhov R., Sharipov A., Polyakova V., Parfenova L., Parfenov E. Investigation of biocompatible PEO coating growth on cp-Ti with in situ spectroscopic methods // *Materials*. 2022. Vol. 15. № 1. Article number 9. DOI: [10.3390/ma15010009](https://doi.org/10.3390/ma15010009).
27. Barsoukov E., Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. New Jersey: Chapel Hill, 2005. 595 p. DOI: [10.1002/0471716243](https://doi.org/10.1002/0471716243).

## REFERENCES

1. Muthaiah V.M.S., Indrakumar S., Suwas S., Chatterjee K. Surface engineering of additively manufactured titanium alloys for enhanced clinical performance of biomedical implants: A review of recent developments. *Bioprinting*, 2022, vol. 25, article number e00180. DOI: [10.1016/j.bprint.2021.e00180](https://doi.org/10.1016/j.bprint.2021.e00180).
2. Shechtman S.R., Farrakhov R.G., Ramazanov I.A., Sheremetyev V.A., Parfenov E.V. Protective PEO-coatings on titanium shape memory alloy for medical implants. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 1008, no. 1, article number 012016. DOI: [10.1088/1757-899X/1008/1/012016](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1008/1/012016).
3. Keegan G.M., Learmonth I.D., Case C.P. Orthopaedic metals and their potential toxicity in the arthroplasty patient. *Journal of Bone and Joint Surgery - Series B*, 2007, vol. 89, no. 5, pp. 567–573. DOI: [10.1302/0301-620X.89B5.18903](https://doi.org/10.1302/0301-620X.89B5.18903).

4. Močnik P., Kosec T. A critical appraisal of the use and properties of nickel–titanium dental alloys. *Materials*, 2021, vol. 14, no. 24, article number 7859. DOI: [10.3390/ma14247859](https://doi.org/10.3390/ma14247859).
5. Barilyuk D., Bazlov A., Arkharova N., Teplyakova T., Konopatsky A., Prokoshkin S. Novel Zr-Rich Alloys of Ternary Ti-Zr-Nb System with Large Superelastic Recovery Strain. *Metals*, 2022, vol. 12, no. 2, article number 185. DOI: [10.3390/met12020185](https://doi.org/10.3390/met12020185).
6. Bao X., Maimaitijuma T., Yu B., Li X., Xi G., Liu S., Cao Y., Zhang T. Ti-Zr-Nb based BCC solid solution alloy containing trace Cu and Ag with low modulus and excellent antibacterial properties. *Materials Today Communications*, 2022, vol. 31, article number 103180. DOI: [10.1016/j.mtcomm.2022.103180](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103180).
7. Kim K.M., Al-Zain Y., Yamamoto A., Daher A.H., Mansour A.T., AlAjloni J.M., Aloweidi A.S., Al-Abadi M.A., Kim H.Y., Miyazaki S. Synthesis and characterization of a Ti–Zr-based alloy with ultralow Young’s modulus and excellent biocompatibility. *Advanced Engineering Materials*, 2022, vol. 24, no. 2, article number 2100776. DOI: [10.1002/adem.202100776](https://doi.org/10.1002/adem.202100776).
8. Konopatsky A., Sheremetyev V., Dubinskiy S., Zhukova Y., Firestein K., Golberg D., Filonov M., Prokoshkin S., Brailovski V. Structure and Superelasticity of Novel Zr-Rich Ti-Zr–Nb Shape Memory Alloys. *Shape Memory and Superelasticity*, 2021, vol. 7, no. 2, pp. 304–313. DOI: [10.1007/s40830-021-00322-5](https://doi.org/10.1007/s40830-021-00322-5).
9. Kaliaraj G.S., Siva T., Ramadoss A. Surface functionalized bioceramics coated on metallic implants for biomedical and anticorrosion performance – a review. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, vol. 9, no. 46, pp. 9433–9460. DOI: [10.1039/d1tb01301g](https://doi.org/10.1039/d1tb01301g).
10. Xue T., Attarilar S., Liu S., Liu J., Song X., Li L., Zhao B., Tang Y. Surface modification techniques of titanium and its alloys to functionally optimize their biomedical properties: Thematic review. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2020, vol. 8, article number 603072. DOI: [10.3389/fbioe.2020.603072](https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.603072).
11. Rogov A.B., Huang Y., Shore D., Matthews A., Yerokhin A. Toward rational design of ceramic coatings generated on valve metals by plasma electrolytic oxidation: The role of cathodic polarization. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, no. 24, pp. 34137–34158. DOI: [10.1016/j.ceramint.2021.08.324](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.324).
12. Fattah-alhosseini A., Molaei M., Nouri M., Babaei K. Antibacterial activity of bioceramic coatings on Mg and its alloys created by plasma electrolytic oxidation (PEO): A review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, vol. 10, no. 1, pp. 81–96. DOI: [10.1016/j.jma.2021.05.020](https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.020).
13. Caetano G.L., dos Santos Junior J., Pereira B.L., Benegra M. One-step plasma electrolytic oxidation in Ti-30Nb-8Zr, Ti, and Nb surfaces. *Surface Engineering*, 2021, vol. 37, no. 11, pp. 1467–1475. DOI: [10.1080/02670844.2021.1996843](https://doi.org/10.1080/02670844.2021.1996843).
14. Parfenov E.V., Parfenova L.V., Dyakonov G.S., Danilko K.V., Mukaeva V.R., Farrakhov R.G., Lukina E.S., Valiev R.Z. Surface functionalization via PEO coating and RGD peptide for nanostructured titanium implants and their in vitro assessment. *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 357, pp. 669–683. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2018.10.068](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.068).
15. Malayoğlu U., Tekin K.C., Malayoğlu U., Belevi M. Mechanical and electrochemical properties of PEO coatings on zirconium alloy. *Surface Engineering*, 2020, vol. 36, no. 8, pp. 800–808. DOI: [10.1080/02670844.2019.1706233](https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1706233).
16. Cengiz S., Gencer Y. The characterization of the oxide based coating synthesized on pure zirconium by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 242, pp. 132–140. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2014.01.032](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.032).
17. Xue W., Zhu Q., Jin Q., Hua M. Characterization of ceramic coatings fabricated on zirconium alloy by plasma electrolytic oxidation in silicate electrolyte. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, vol. 120, no. 2–3, pp. 656–660. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2009.12.012](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.12.012).
18. Babaei K., Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R. A review on plasma electrolytic oxidation (PEO) of niobium: Mechanism, properties and applications. *Surfaces and Interfaces*, 2020, vol. 21, article number 100719. DOI: [10.1016/j.surfin.2020.100719](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100719).
19. Parfenov E.V., Farrakhov R.G., Mukaeva V.R., Gorbatkov M.V., Melemchuk I.A., Stotskiy A.G., Cherneykina Ya.V. Automated technological equipment for research into electrolytic plasma processes. *Vestnik Ufimskogo gosudarstvennogo aviatsionnogo tekhnicheskogo universiteta*, 2016, vol. 20, no. 4, pp. 23–31.
20. Kazek-Kęsik A., Pietryga K., Basiaga M., Blacha-Grzechnik A., Dercz G., Kalemba-Rec I., Pamuła E., Simka W. Lactoferrin and collagen type I as components of composite formed on titanium alloys for bone replacement. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 318, pp. 1–12. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2017.08.022](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.022).
21. Bandyopadhyay A., Espana F., Balla V.K., Bose S., Ohgami Y., Davies N.M. Influence of porosity on mechanical properties and in vivo response of Ti6Al4V implants. *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, no. 4, pp. 1640–1648. DOI: [10.1016/j.actbio.2009.11.011](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.011).
22. Zheng J.-P., Chen L.-J., Chen D.-Y., Shao C.-S., Yi M.-F., Zhang B. Effects of pore size and porosity of surface-modified porous titanium implants on bone tissue ingrowth. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, vol. 29, no. 12, pp. 2534–2545. DOI: [10.1016/S1003-6326\(19\)65161-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65161-7).
23. Tanase C.E., Golozar M., Best S.M., Brooks R.A. Cell response to plasma electrolytic oxidation surface-modified low-modulus  $\beta$ -type titanium alloys. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, vol. 176, pp. 176–184. DOI: [10.1016/j.colsurfb.2018.12.064](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.12.064).
24. Shibata Y., Tanimoto Y. A review of improved fixation methods for dental implants. Part I: Surface optimization for rapid osseointegration. *Journal of Prosthodontic Research*, 2015, vol. 59, no. 1, pp. 20–33. DOI: [10.1016/j.jpor.2014.11.007](https://doi.org/10.1016/j.jpor.2014.11.007).
25. Sowa M., Piotrowska M., Widziołek M., Dercz G., Tylko G., Gorewoda T., Osyczka A.M., Simka W. Bioactivity of coatings formed on Ti-13Nb-13Zr alloy using plasma electrolytic oxidation. *Materials Science and Engineering C*, 2015, vol. 49, pp. 159–173. DOI: [10.1016/j.msec.2014.12.073](https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.073).
26. Aubakirova V., Farrakhov R., Sharipov A., Polyakova V., Parfenova L., Parfenov E. Investigation of biocompati-

ble PEO coating growth on cp-Ti with in situ spectroscopic methods. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 1, article number 9. DOI: [10.3390/ma15010009](https://doi.org/10.3390/ma15010009).

27. Barsoukov E., Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. New Jersey, Chapel Hill Publ., 2005. 595 p. DOI: [10.1002/0471716243](https://doi.org/10.1002/0471716243).

## The formation of plasma electrolytic oxidation coatings on the superelastic Ti–18Zr–15Nb alloy in calcium-containing electrolytes

© 2022

**Ruzil G. Farrakhov**\*<sup>1,3</sup>, PhD (Engineering), Associate Professor, assistant professor of Chair of Electronic Engineering

**Veta R. Aubakirova**<sup>1</sup>, PhD (Engineering), senior lecturer of Chair of Electronic Engineering

**Mikhail V. Gorbatkov**<sup>1</sup>, PhD (Engineering), senior researcher of Chair of Electronic Engineering

**Yury A. Lebedev**<sup>2</sup>, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher of the Laboratory of Solid state Physics

**Evgeny V. Parfenov**<sup>1,4</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, professor of Chair of Electronic Engineering

<sup>1</sup>Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)

<sup>2</sup>Institute of Physics of Molecules and Crystals of Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa (Russia)

\*E-mail: [farrakhov.rg@ugatu.su](mailto:farrakhov.rg@ugatu.su)

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6670-1537>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0113-314X>

Received 25.04.2022

Accepted 18.07.2022

**Abstract:** The paper discusses the influence of the electrolyte composition on the characteristics of a biocompatible coating produced by plasma electrolytic oxidation (PEO) on titanium superelastic shape memory alloy Ti–18Zr–15Nb. The scientific novelty of the work is in the identification of the most effective electrolyte composition to form a PEO coating with improved functional properties for advanced metal implants. Having important scientific and social significance, the scientific results of the work will serve as the basis for the development of modern technologies for the production of new-generation implants for orthopedy and neurosurgery. To identify the most effective electrolyte composition, the authors studied the morphology and microstructure of the coatings, phase and elemental composition, adhesive properties, and surface wear resistance, and also they carried out electrochemical corrosion tests. The resulting coatings have a thickness in the range of ~15.5–17 μm, and porosity of ~12–18 %. The additive of sodium silicate significantly smooths the surface and increases the wear resistance, but, at the same time, it reduces the adhesive properties of the coatings. The coatings contain biocompatible calcium phosphate compounds, which presence is confirmed by an amorphous halo between ~25° and ~40° in the results of X-ray phase analysis and by the identified elements Ca and P in the elemental analysis. The electrochemical impedance spectroscopy results identified the difference in the structure of the PEO coatings and the corrosion processes occurring in them. Coatings formed in the phosphate electrolytes have two layers: the external porous and internal compact, and in the phosphate-silicate electrolytes – a single layer. The study identified that the plasma-electrolytic oxidation reduces the corrosion currents by 1–3 orders compared to a specimen without the PEO treatment. The coating formed in a phosphate electrolyte with the addition of boric acid and calcium acetate has the best corrosion characteristics and the highest roughness, which could positively affects the biocompatibility. This electrolyte can be recommended for further research as the most effective one.

**Keywords:** plasma electrolytic oxidation; Ti–Zr–Nb alloys; surface modification; shape memory alloys; corrosion tests; biocompatible coatings.

**Acknowledgments:** The work is supported by the RSF grant No. 20-69-47029 “Nanostructural superelastic Ti–Zr–Nb alloys for bone implants with the advanced biocompatibility achieved by plasma electrolytic oxidation of the surface”.

**For citation:** Farrakhov R.G., Aubakirova V.R., Gorbatkov M.V., Lebedev Yu.A., Parfenov E.V. The formation of PEO coatings on the superelastic Ti–18Zr–15Nb alloy in calcium-containing electrolytes. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 3, pp. 56–67. DOI: [10.18323/2782-4039-2022-3-2-56-67](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-3-2-56-67).

## Исследование влияния температурно-скоростных условий на механические свойства биорезорбируемого цинкового сплава Zn–4Ag–Cu в процессе равноканального углового прессования

© 2022

**Фахретдинова Эльвира Илдаровна**<sup>\*1,5</sup>, кандидат технических наук, младший научный сотрудник, старший преподаватель кафедры материаловедения и физики металлов

**Хафизова Эльвира Динифовна**<sup>1,6</sup>, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

**Асфандияров Рашид Наилевич**<sup>1,2,7</sup>, кандидат технических наук, младший научный сотрудник, доцент кафедры материаловедения и физики металлов

**Рааб Георгий Сергеевич**<sup>3</sup>, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник

**Исламгалиев Ринат Кадыханович**<sup>1</sup>, доктор физико-математических наук, профессор кафедры материаловедения и физики металлов

**Семенов Александр Сергеевич**<sup>4</sup>, кандидат физико-математических наук, доцент, директор

<sup>1</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)

<sup>2</sup>Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук, Уфа (Россия)

<sup>3</sup>Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск (Россия)

<sup>4</sup>Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова в г. Мирном, Мирный (Россия)

\*E-mail: yelka89@mail.ru

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9007-7391>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4618-412X>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5522-4314>

Поступила в редакцию 29.04.2022

Принята к публикации 28.07.2022

**Аннотация:** В последнее время активно ведутся разработки инновационных медицинских методик восстановления утраченных функций пациентов. В этих разработках особое значение приобретает использование биоразтворимых (биорезорбируемых) материалов. К таким материалам относятся сплавы на основе Mg, Fe и Zn, которые позволяют заметно снизить затраты на проведение хирургической операции и сократить сроки лечения. Но у данных металлов присутствуют недостатки в виде недостаточной прочности и повышенной хрупкости, что ограничивает их применение в медицинских имплантатах. Поэтому повышение механических характеристик биорезорбируемых сплавов остается актуальной проблемой. В настоящей работе данная проблема решалась использованием современного метода пластической обработки – интенсивной пластической деформации (ИПД), которая за счет активного измельчения исходной структуры до нано- и ультрамелкого состояния позволяет эффективно повышать механическую прочность металлических материалов. Использовался наиболее эффективный и распространенный метод ИПД – равноканальное угловое прессование (РКУП). В статье представлены результаты компьютерного исследования методом РКУП цинкового сплава Zn–4Ag–Cu при разных скоростях деформирования (0,4 и 7,8 мм/сек) и температурах обработки (150, 200 °С), выбранных, исходя из технических возможностей оборудования и условий обеспечения термической стабильности структуры. Получены картины распределения накопленной степени деформации, скорости деформации, значений средних напряжений и температурно-силовых условий. По результатам компьютерного моделирования было рекомендовано провести обработку РКУП при 150, 200 °С и скорости 0,4 мм/с, обеспечивающих более однородное тепловое поле в очаге деформации. В ходе экспериментальных работ по выбранным режимам получены образцы после 4 циклов РКУП, обладающие повышенными механическими свойствами, что улучшит и эксплуатационные свойства. Повышенная прочность также позволит минимизировать размеры имплантатов, что обеспечит меньшую травматичность при их установке и ускорит растворение в физиологической среде организма при сохранении функциональности.

**Ключевые слова:** цинковые сплавы; равноканальное угловое прессование; компьютерное моделирование; микротвердость; предел прочности.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФГБОУ ВО «УГАТУ» (соглашение № 075-03-2022-318/1) «Молодежная научно-исследовательская лаборатория НОЦ "Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях"».

Исследование прочностных свойств РКУП образцов выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ТУБИТАК в рамках научного проекта № 21-53-46017.

**Для цитирования:** Фахретдинова Э.И., Хафизова Э.Д., Асфандияров Р.Н., Рааб Г.И., Исламгалиев Р.К., Семенов А.С. Исследование влияния температурно-скоростных условий на механические свойства биорезорбируемого цинкового сплава Zn–4Ag–Cu в процессе равноканального углового прессования // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 3. С. 68–78. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-68-78.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно ведутся поиски медноцинковых материалов для изготовления имплантатов в виде стентов – упругих элементов преимущественно цилиндрической формы, обеспечивающих локальное расширение или замену сосудов, артерий и т. д. Имплантаты изготавливают из широкой гаммы конструкционных материалов, в том числе из металлов и сплавов. В последние годы возрос научный интерес к использованию имплантатов из биоразлагаемых (биорезорбируемых) материалов на основе магния, железа и цинка, что позволит заметно снизить затраты на повторные хирургические операции и сократить сроки лечения.

Магниевые сплавы имеют существенную перспективу в использовании за счет биосовместимости и деградации в биологической среде, которые позволяют исключить дополнительные операции по извлечению имплантатов, тем самым уменьшая время на восстановление и затраты [1]. Однако прочность и коррозионная стойкость магниевых сплавов довольно низкие, что сдерживает их активное практическое использование [2; 3].

Помимо магния, альтернативным кандидатом для использования в качестве биоразлагаемого материала имплантата является железо – благодаря его высокой прочности и превосходной биосовместимости. Механические свойства железа сопоставимы с материалом постоянного имплантата, таким как нержавеющая сталь. Однако, в отличие от постоянных имплантатов, железо со временем разрушается, но гораздо медленнее по сравнению с другими металлическими имплантатами [4]. В работе [5] железную проволоку имплантировали в просвет и в стенки артерий мыши, чтобы моделировать коррозионное поведение железных стентов в различных сосудистых средах, например при контакте железа с кровью и железа при контакте со стенками сосудов. Результаты показали, что металлические стенты корродируют быстрее при контакте с тканями стенок сосудов, чем при контакте с кровью.

Недавно в качестве новых потенциальных биоразлагаемых металлов были предложены сплавы на основе цинка [6]. Цинк является важным элементом для человека, поскольку поддерживает функцию многих ферментов, регулирует воспалительные реакции и повышает биологическую активность костных клеток. Однако низкая прочность и пластичность цинковых сплавов в исходном состоянии затрудняют применение данного материала для изготовления имплантатов, так как известно, что металлы, используемые в качестве материалов стентов, должны обладать повышенными механическими характеристиками.

Известно, что методы интенсивной пластической деформации (ИПД) являются широко распространенными способами измельчения структуры до ультрамелкозернистых и наноструктурных состояний, и способствуют повышению механических свойств в металлах [7]. Одним из эффективных методов ИПД является равноканальное угловое прессование (РКУП), которое заключается в деформировании образца через пересекающиеся каналы.

В работе [8] авторы рассматривали сплав Zn–3Mg после деформации методом РКУП. Результаты показали, что после 2 проходов РКУП при 200 °С размер зер-

на заметно уменьшился (от 48 мм в литом состоянии до 1,8 мм после РКУП), наблюдалось значительное увеличение предела текучести, предела прочности на разрыв и относительного удлинения от 65 МПа, 84 МПа и 1,3 % (в литом состоянии) до 205 МПа, 220 МПа и 6,3 % соответственно. В работе [9] было исследовано влияние содержания Ag на механические и коррозионные свойства в трех сплавах системы Zn–Ag с содержанием Ag от 2,5 до 7,0 мас. %. Образцы были получены методом литья и гомогенизированы при 410 °С в течение 6 и 12 часов с последующей горячей экструзией при 250 °С с коэффициентом экструзии 14:1. Микроструктурный анализ показал, что горячая экструзия значительно уменьшает размер зерна сплавов. Испытания на растяжение при температуре 20 °С показывают, что увеличение содержания Ag постоянно повышает предел прочности при растяжении, но при этом существенно не влияет на пластичность. Сплав Zn–7,0%Ag показал высокий предел текучести и предел прочности при растяжении (236 и 287 МПа соответственно), что связано с измельчением зерна и большой объемной долей мелких частиц AgZn<sub>3</sub>, осаждающихся вдоль границ зерен в процессе экструзии.

Цинковый сплав Zn–4Ag–Cu является новым и малоизученным материалом, поэтому в данной работе были проведены исследования влияния температурных и скоростных характеристик процесса РКУП на формирование прочностных свойств данного цинкового сплава.

Цель исследования – выявление зависимости механических свойств цинкового сплава Zn–4Ag–Cu от температурно-скоростных условий обработки методом РКУП.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

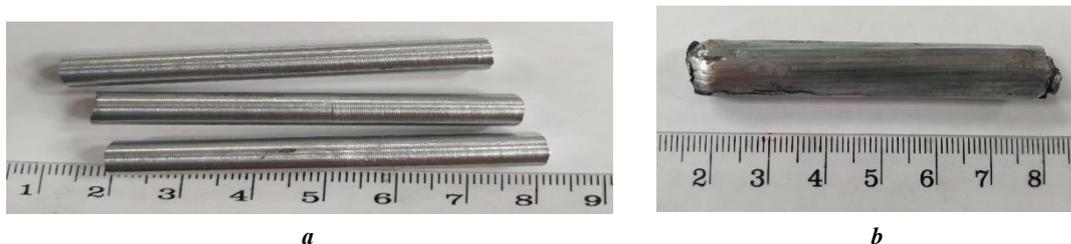
В ходе исследований было выполнено конечно-элементное компьютерное моделирование и проведен физический эксперимент.

Компьютерное моделирование проводилось с использованием программного продукта Deform-3D<sup>1</sup>.

В процессе исследований были проанализированы следующие варианты условий деформации: а) температура обработки  $T=150$  °С, скорость деформирования  $v=0,4$  мм/с; б)  $T=200$  °С,  $v=0,4$  мм/с; в)  $T=200$  °С,  $v=7,8$  мм/с; г)  $T=150$  °С,  $v=7,8$  мм/с. Скорости деформирования были выбраны как минимальное ( $v=0,4$  мм/с) и максимальное ( $v=7,8$  мм/с) значения скоростей на имеющемся оборудовании – пресс ДБ 2632 (номинальное усилие 1600 кН). Температуры обработки (150 и 200 °С) были выбраны исходя из механических свойств цинкового сплава при разных температурах и скоростях деформации (рис. 1).

Для анализа однородности деформированного состояния были получены картины значений накопленной степени деформации в поперечном сечении заготовки. Для оценки реализуемой схемы (растяжение-сжатие) были проанализированы величины средних напряжений. Для анализа однородности структуры и механических свойств были исследованы величины скоростей деформации в области сдвига. Также была проведена оценка максимальных значений температур

<sup>1</sup> Deform-3D: программный продукт. лицензия. P.C. SFTS. Ключ № 9190/Уфа, Россия.



**Рис. 1.** Образцы из сплава Zn–Ag–Cu:  
*a* – исходный вид образцов; *b* – образец после 4 проходов РКУП  
**Fig. 1.** Zn–Ag–Cu alloy specimens:  
*a* – specimen initial view; *b* – a specimen after four ECAP cycles

и силовых параметров. Критериями анализа виртуальных и натуральных исследований служили следующие обстоятельства:

- значения величин растягивающих напряжений в очаге деформации и трещинообразование в образцах, полученных методами РКУП [10];
- величина деформационного разогрева от внутреннего трения: интенсивность измельчения структуры и скорость формирования мало- и большеугловых границ за счет увеличения плотности и подвижности дислокаций [11; 12];
- изотропность распределения накопленной деформации и скоростей деформации в заготовках [13];
- величина сил деформирования для выбора оборудования и материала инструмента.

Однородность деформированного состояния исследовали с помощью оценки полученной разницы величин накопленной деформации в поперечном сечении образца.

Условия и допущения, принятые при компьютерном моделировании:

- материал исходной заготовки – цинковый сплав Zn–Ag–Cu;
- размеры исходной заготовки: Ø 10 мм, длина – 60 мм;
- количество конечных элементов: 64000–78500, размер одного элемента – 0,54 мм;
- включены условия компенсации объема модели заготовки;
- температура деформации 150, 200 °С;
- коэффициент трения принят  $\mu=0,3$ ;
- количество шагов моделирования – 100...250 с временным шагом 0,5 с.
- скорость деформирования  $v=0,4$ ,  $v=7,8$  мм/с.

Плавка сплава Zn–Ag–Cu велась в камерной печи в графитовом тигле с крышкой. Температура в печи

составляла 580 °С. Заливка металла производилась в металлическую разъемную изложницу, нагретую до 150 °С. Перед заливкой и после полного растворения металл перемешивался керамической палочкой. Были получены отлитые образцы с размерами Ø 20 мм, длина – 120 мм. Далее образцы Ø 20 мм были прокатаны при температуре 200 °С до Ø 14 мм, затем обточены до Ø 10 мм. Химический состав полученных цинковых сплавов указан в таблице 1.

Деформацию образцов Ø 10 мм из цинкового сплава Zn–4Ag–Cu проводили методом РКУП в 4 прохода при температуре 150–200 °С по маршруту Вс с углом пересечения каналов 120° на прессе ДБ 2632 (номинальное усилие 1600 кН). Перед деформацией исходные заготовки были подвергнуты термообработке при 350 °С (1 час) и закалены в воде. Размеры полученных заготовок после 4 проходов РКУП: Ø 10 мм, длина – 60 мм (рис. 1).

Микротвердость HV определяли по методу Виккерса согласно ГОСТ 9450-60 на приборе Buehler Micromet 5101 с пирамидальным алмазным индентором при нагрузке 0,1 кг и длительности выдержки под нагрузкой 10 секунд. За микротвердость сплава принималась величина, усредненная по 30 точкам измерения. Определение характеристик твердости проводили с вероятностью  $P=0,95$ , при этом абсолютная ошибка измерений не превышала 10 %.

Испытания на растяжения проводились на электромеханической измерительной системе для проведения статических испытаний Instron 5982 при разных скоростях деформации (0,1, 0,5 и 1 с<sup>-1</sup>) и температурах (20, 150, 200, 250 °С) на малых образцах с рабочей базой 0,8×1×4 мм (рис. 2). Механические характеристики, такие как предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ), предел прочности при растяжении ( $\sigma_{UTS}$ ) и удлинение до разрушения ( $\delta$ ), были определены в соответствии с ГОСТ 1497-73.

**Таблица 1.** Химический состав полученных цинковых сплавов  
**Table 1.** Chemical composition of obtained zinc alloys

Сплав Zn–Ag–Cu	Содержание химических элементов, вес. %				
	Zn	Ag	Cu	Ni	Mg
	92,68±0,12	4,08±0,1	1,06±0,05	0,83±0,08	0,35±0,014

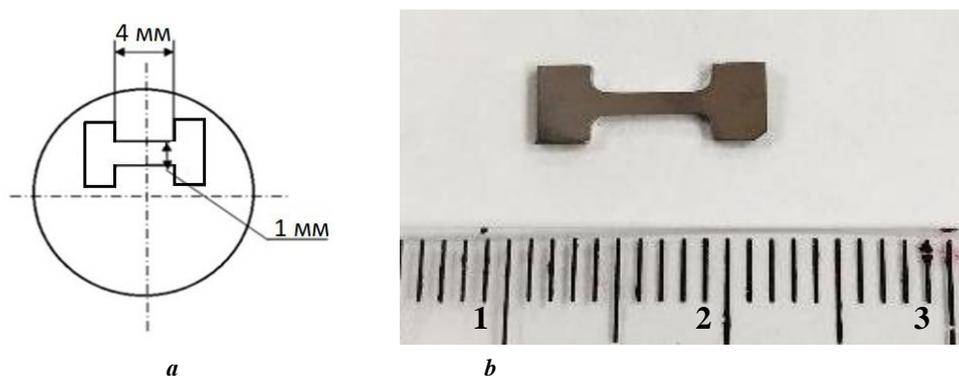


Рис. 2. Форма малых образцов для испытаний на статическое растяжение:

*a* - чертеж; *b* - вид образца

Fig. 2. The form of small specimens for the static tension tests:

*a* – a drawing; *b* – a specimen view

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кривые упрочнения, полученные в результате экспериментов на растяжение при разных скоростях (0,1, 0,5 и 1 с<sup>-1</sup>) и температурах (20, 150, 200, 250 °С), были внесены в библиотеку Deform-3D (рис. 3).

### Исследование деформированного состояния

Картины распределения накопленной деформации (*strain effective* в программе Deform-3D) при обработке с различными температурно-скоростными условиями показаны на рис. 4 и 5. Видно, что распределение деформации в сечении при разных условиях обработки в целом однородное, причем разница между минимальными и максимальными значениями составляет около 0,15–0,2 единиц. График изменения накопленной деформации имеет параболический характер при двух вариантах (рис. 4 а, 5 а), в центральной части заготовки степень деформации более однородная и достигает максимального значения в 0,7 единиц, что характерно для РКУП при угле поворота канала в 120°.

### Исследование скоростей деформации

Из анализа полей скоростей деформации в очагах деформации для заданных условий прессования видно, что значения скоростей деформации варьируются в пределах 0,05...0,08 при скорости деформирования  $v=0,4$  мм/с и в пределах 0,8...1,06 при скорости деформирования  $v=7,8$  мм/с (рис. 6, 7).

### Исследование средних напряжений

На рис. 8, 9 показаны картины распределения средних напряжений, по которым можно определить величины сжимающих и растягивающих напряжений, образующихся на поверхности заготовки в процессе одного цикла обработки методом РКУП. Как видно из рис. 6, в основном на поверхности образцов действуют сжимающие напряжения, растягивающие напряжения же в очаге деформации практически отсутствуют.

### Исследование силовых параметров и температурных полей

В работе также проведена оценка максимальных значений температуры нагрева заготовки после одного

прохода методом РКУП и силы деформирования. Результаты проведенных измерений представлены в таблице 2.

Из анализа полученных результатов установлено, что увеличение скорости деформирования при одинаковых температурах обработки приводит к повышению нагрузки примерно на 5 %. Повышение температуры от 150 до 200 °С при одинаковых скоростях деформирования вызывает незначительные изменения.

Наиболее активное влияние на деформационный разогрев заготовок оказывает скорость деформирования. Увеличение температуры заготовок при скорости 7,8 мм/с и температуре 150 °С составляет 47 °С, а при 200 °С – 31 °С. Следовательно, при деформировании необходимо учитывать скорость обработки, которая может активно влиять на температурную обстановку в очаге деформации и, соответственно, на структурные изменения и прочность. Для последующих натурных исследований этот фактор может вносить некую неопределенность, и от высокой скорости в исследовании было решено отказаться.

### Механические свойства образцов после РКУП

По результатам компьютерного моделирования процесса РКУП (1 проход) заготовок из цинкового сплава Zn–4Ag–1Cu была дана рекомендация проводить прессование методом РКУП при скорости деформирования  $v=0,4$  мм/с и температурах обработки 150 и 200 °С, что обеспечивает более однородное температурное поле в пределах номинальной температуры испытаний.

Микротвердость образцов в исходном состоянии и после 4 проходов РКУП показана в таблице 2. Видно, что значения микротвердости при температурах 150 и 200 °С примерно на одном уровне в пределах допусков – 115±9 и 129±15 HV.

В таблице 3 представлены результаты механических испытаний, где показано, что после РКУП при 150 °С упрочнение более интенсивное с пределом прочности в 350±15 МПа, что выше, чем при 200 °С (335±15 МПа). Стоит отметить, что разница величин предела текучести и пластичности (относительного удлинения) при разных температурах незначительная и находится в пределах 1–2 %.

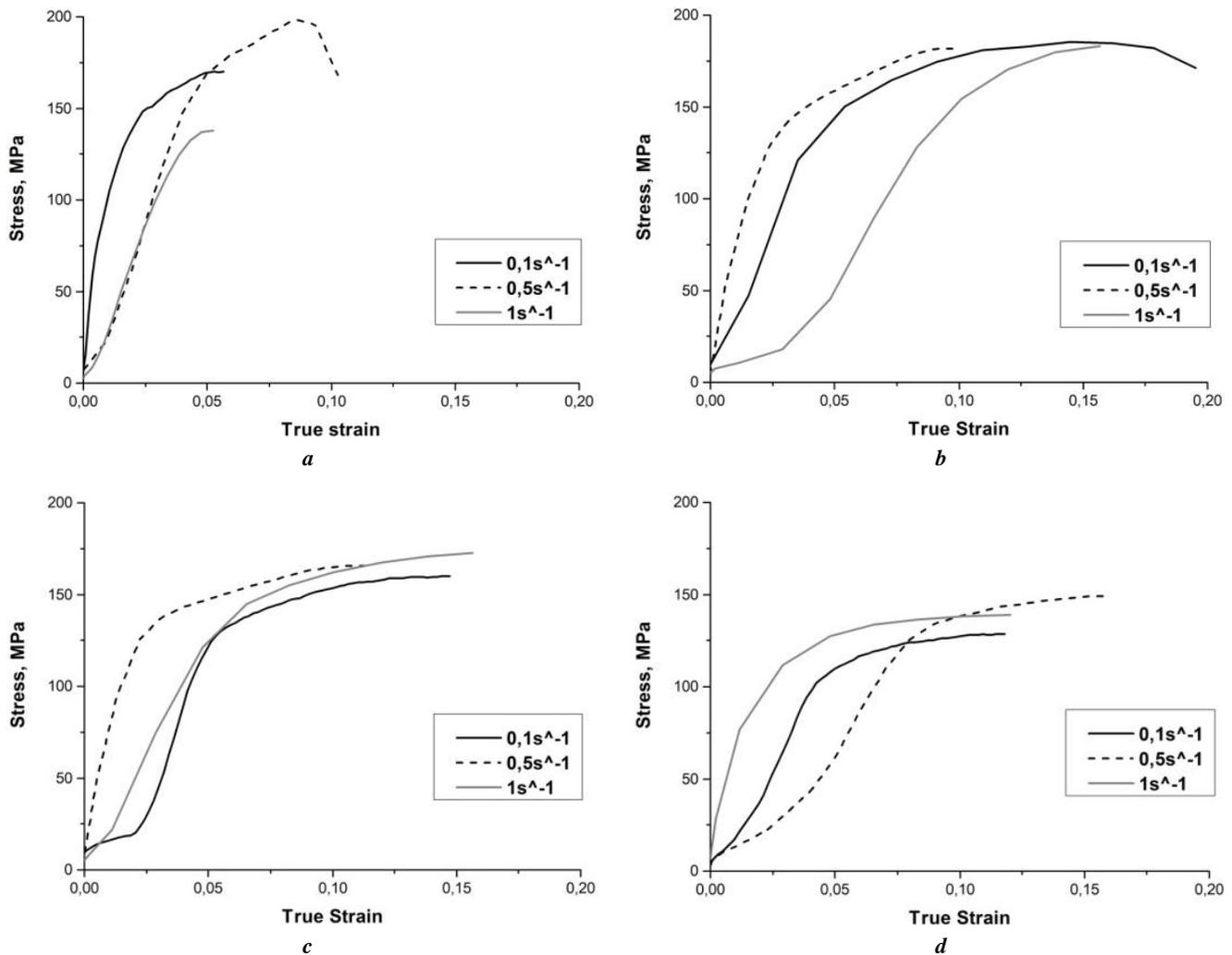


Рис. 3. Кривые растяжения, полученные при: **a** – 20 °C; **b** – 150 °C; **c** – 200 °C; **d** – 250 °C  
 Fig. 3. Tension curves produced at: **a** – 20 °C; **b** – 150 °C; **c** – 200 °C; **d** – 250 °C

Таким образом, после 4 проходов РКУП при 150 °C в образцах сплава Zn–4Ag–Cu наблюдается повышение предела прочности до  $350 \pm 15$  МПа, предела текучести до  $275 \pm 10$  МПа, относительного удлинения до  $28 \pm 2$  %; при 200 °C наблюдается повышение предела прочности до  $335 \pm 15$  МПа, предела текучести до  $270 \pm 10$  МПа, относительного удлинения – до  $30 \pm 2$  % (таблица 3).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что температура обработки определяет вид разупрочняющих процессов, связанных преимущественно со структурно-фазовыми превращениями. Увеличение скорости деформации при холодной обработке, как правило, повышает интенсивность упрочнения, но может служить появлению разупрочняющих явлений за счет интенсификации деформационного разогрева и, соответственно, полигонизации или рекристаллизации структуры. Степень холодной деформации интенсифицирует дислокационные процессы, повышает плотность дислокаций. Плотность дислокаций релаксирует за счет создания более мелких зерен и снижает внутреннюю энергию деформируемого объекта [16].

По результатам компьютерного моделирования одного прохода РКУП цинкового сплава Zn–4Ag–1Cu было выявлено, что температура и скоростные условия в исследованном интервале данных параметров не оказывают заметного влияния на распределение степеней деформации при РКУП цинковых сплавов (рис. 4, 5). Как правило, при РКУП деформированное состояние определяется геометрией каналов и углом их пересечения. При неизменных трибологических условиях деформируемые материалы незначительно влияют на деформируемое состояние. С другой стороны, более активно на деформируемое состояние влияет деформационная способность и интенсивность упрочнения [17].

Было установлено, что увеличение скорости деформирования обработки вызывает повышение скорости деформации в очаге деформации металла при РКУП (рис. 6, 7). Сравнительно небольшие скорости деформирования важны для прохождения релаксационных процессов и повышения пластических свойств металлов при ИПД [17].

На поверхности образцов в основном действуют сжимающие напряжения (рис. 8, 9). Растягивающие напряжения в очаге деформации практически отсутствуют, поэтому можно прогнозировать получение

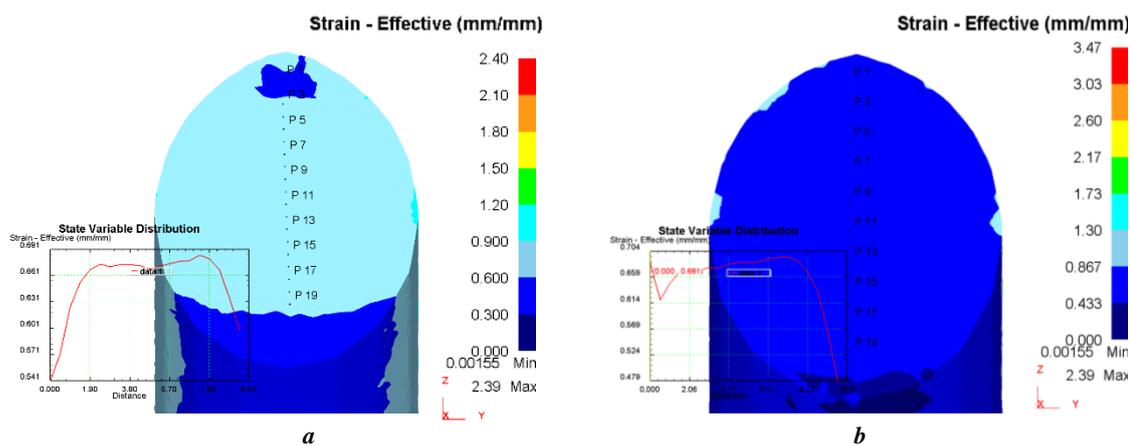


Рис. 4. Распределение степени деформации по поперечному сечению заготовки при  $v=0,4$  мм/с: **a** –  $T=150$  °C; **b** –  $T=200$  °C  
 Fig. 4. Distribution degree of strain over the cross section of a blank at  $v=0.4$  mm/s: **a** –  $T=150$  °C; **b** –  $T=200$  °C

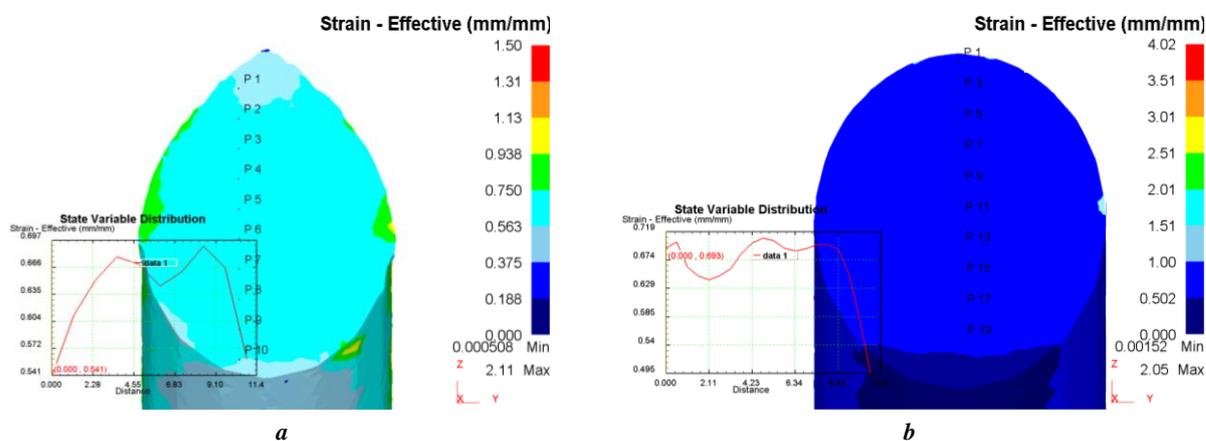


Рис. 5. Распределение степени деформации по поперечному сечению заготовки при  $v=7,8$  мм/с: **a** –  $T=150$  °C; **b** –  $T=200$  °C  
 Fig. 5. Distribution degree of strain over the cross section of a blank at  $v=7.8$  mm/s: **a** –  $T=150$  °C; **b** –  $T=200$  °C

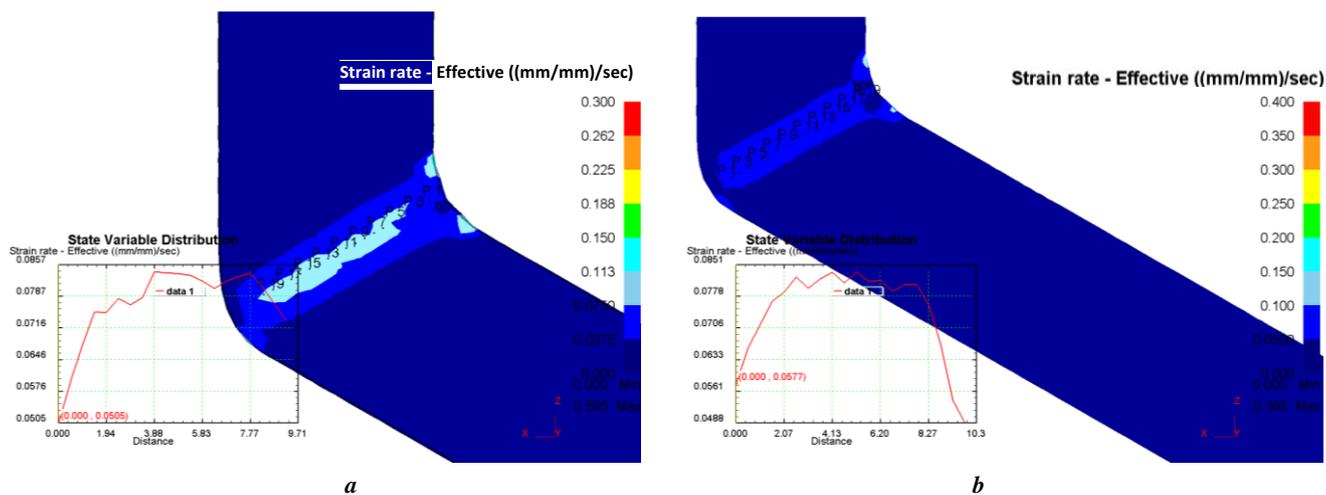


Рис. 6. Распределение скорости деформации по продольному сечению заготовки при  $v=0,4$  мм/с: **a** –  $T=150$  °C; **b** –  $T=200$  °C  
 Fig. 6. Strain rate distribution over the longitudinal section of a blank at  $v=0.4$  mm/s: **a** –  $T=150$  °C; **b** –  $T=200$  °C

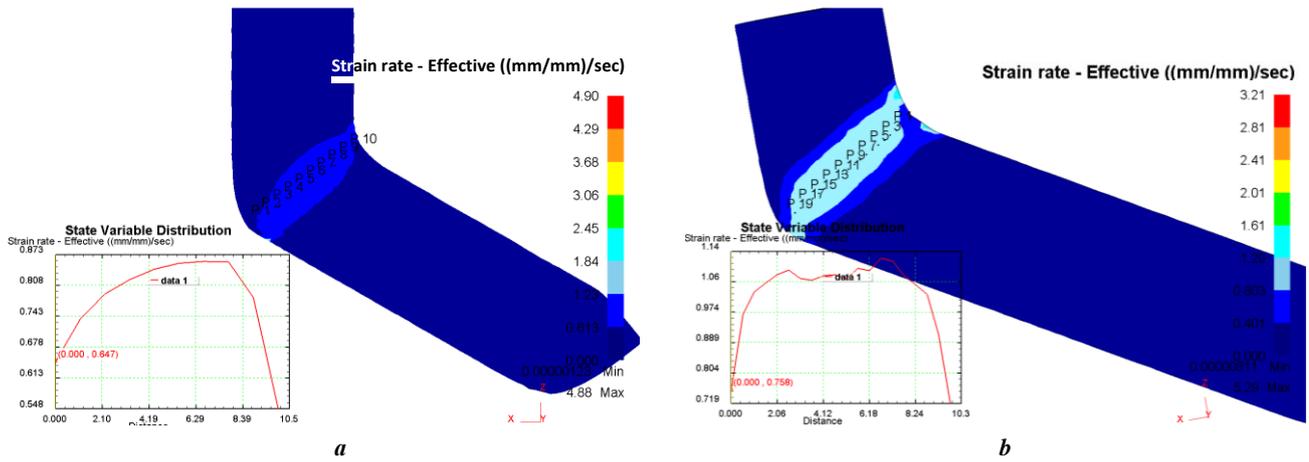


Рис. 7. Распределение скорости деформации по продольному сечению заготовки при  $v=7,8$  мм/с: **a** –  $T=150$  °C; **b** –  $T=200$  °C  
 Fig. 7. Strain rate distribution over the longitudinal section of a blank at  $v=7.8$  mm/s: **a** –  $T=150$  °C; **b** –  $T=200$  °C

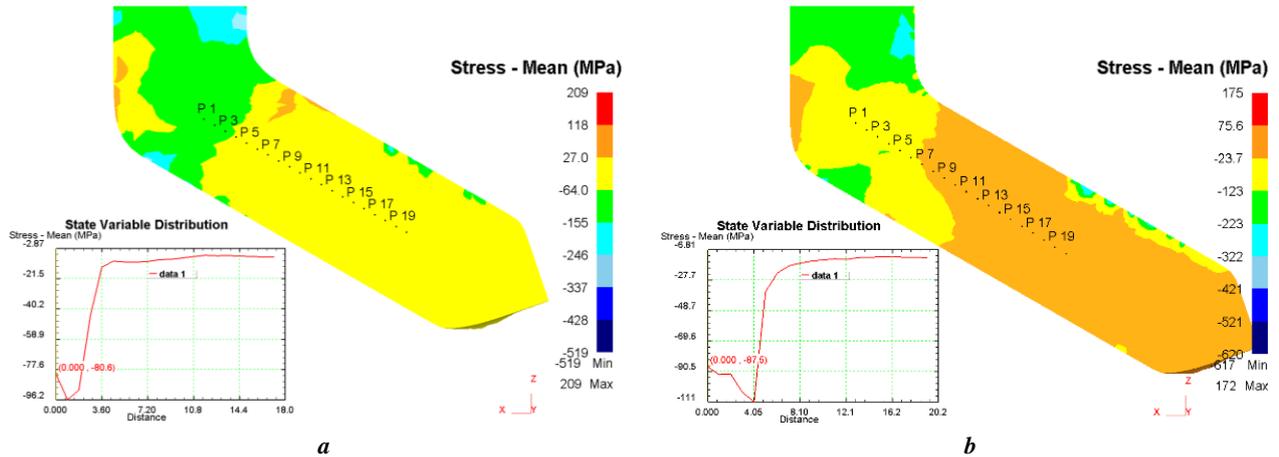


Рис. 8. Распределение средних напряжений по продольному сечению заготовки при  $v=0,4$  мм/с: **a** –  $T=150$  °C; **b** –  $T=200$  °C  
 Fig. 8. Mean stress distribution over the longitudinal section of a blank at  $v=0.4$  mm/s: **a** –  $T=150$  °C; **b** –  $T=200$  °C

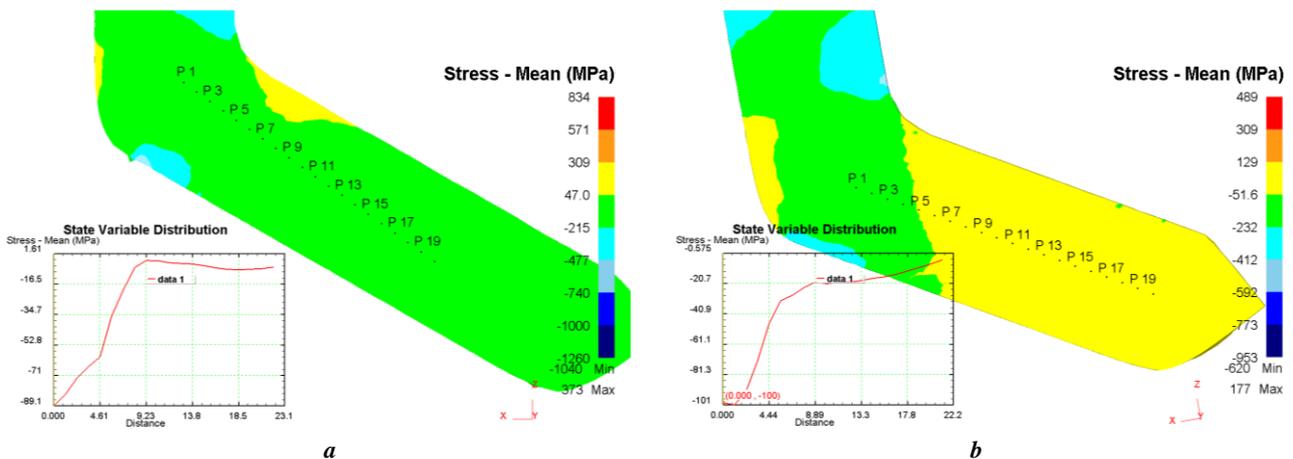


Рис. 9. Распределение средних напряжений по продольному сечению заготовки при  $v=7,8$  мм/с: **a** –  $T=150$  °C; **b** –  $T=200$  °C  
 Fig. 9. Mean stress distribution over the longitudinal section of a blank at  $v=7.8$  mm/s: **a** –  $T=150$  °C; **b** –  $T=200$  °C

Таблица 2. Результаты измерения силовых параметров и температуры  
Table 2. The results of measurements of force parameters and temperature

Параметры	T=150 °C, v=0,4 мм/с	T=150 °C, v=7,8 мм/с	T=200 °C, v=0,4 мм/с	T=200 °C, v=7,8 мм/с
Максимальная нагрузка, кН	26,0	28,0	26,0	27,2
Максимальная температура разогрева, °C	157	195	208	231

Таблица 3. Результаты испытаний на растяжение РКУП образцов при скорости обработки 0,4 мм/с  
Table 3. The results of tension tests of ECAP specimens at the processing speed of 0.4 mm/s

Состояние	Микротвердость, HV	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
Исходный	85 ±6	–	195±2	13±2
РКУП Ø 10 мм 150 °C	115±9	275±10	350±15	28±2
РКУП Ø 10 мм 200 °C	129±15	270±10	335±15	30±2

бездефектных заготовок при всех рассмотренных температурно-скоростных условиях прессования. Особое влияние нужно уделять слою, приконтактному к внешнему углу пересечения каналов, где возникновение растягивающих напряжений более вероятно. Увеличение скорости деформирования способствует этому обстоятельству, что подтверждают и проведенные исследования (рис. 8, 9).

Согласно концепции больших пластических деформаций [15] деформация с накопленной степенью  $\epsilon \rightarrow 1$  ведет к формированию фрагментированной структуры с размером фрагментов вплоть до 0,2 мкм. Так как в данной работе было проведено 4 цикла обработки РКУП ( $\epsilon=2,4$ ), можно предположить, что наблюдаемое повышение предела прочности, предела текучести и относительного удлинения происходит за счет измельчения структуры в образцах сплава Zn–4Ag–Cu. Стоит отметить, что полученные значения механических характеристик выше, чем механические свойства в магниевых сплавах после обработки методом РКУП, указанные в работах [18; 19].

Как известно из [14], для металлов, используемых в качестве материалов стентов, необходимо одновременное и существенное повышение как прочности, так и пластичности. Использование цинкового сплава повышенной прочности позволит минимизировать размеры имплантатов, что обеспечит меньшую травматичность при их установке и более быстрое растворение в физиологической среде организма [20].

Полученные в результате исследования механические свойства в цинковом сплаве являются перспективными для использования в медицине в качестве материала изготовления стентов и требуют дальнейших исследований.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Проведены исследования напряженно-деформированного состояния заготовок из цинкового сплава

Zn–4Ag–Cu после обработки методом РКУП с использованием математического моделирования (один цикл) при температурах 150 и 200 °C и скоростях деформирования  $v=0,4$  и 7,8 мм/с. Установлено, что:

- значения скоростей деформации варьируются в очаге деформации в пределах величины  $0,05 \dots 0,08 \text{ с}^{-1}$  при скоростях деформирования  $v=0,4$  мм/с и в пределах  $0,8 \dots 1,06 \text{ с}^{-1}$  при скоростях деформирования  $v=7,8$  мм/с;

- на поверхности образцов преобладают сжимающие напряжения, вследствие чего можно прогнозировать получение бездефектных заготовок при всех рассмотренных температурно-скоростных условиях прессования;

- увеличение скорости деформирования при одинаковых температурах обработки приводит к повышению сил прессования примерно на 5 %. Повышение температуры со 150 до 200 °C при одинаковых скоростях деформирования вызывает незначительные изменения сил прессования;

- увеличение скорости деформирования влечет за собой интенсивный разогрев заготовки ( $\Delta T=45$  °C при 150 °C,  $\Delta T=31$  °C при 200 °C).

2. Полученные результаты показывают, что для получения бездефектных образцов из цинкового сплава системы Zn–4Ag–Cu рекомендуется проводить прессование методом РКУП при скоростях деформирования  $v=0,4$  мм/с и температурах обработки 150 и 200 °C.

3. В образцах сплава Zn–4Ag–Cu после 4 проходов РКУП при 150 °C наблюдается повышение предела прочности до  $350 \pm 15$  МПа, предела текучести до  $275 \pm 10$  МПа, относительного удлинения до  $28 \pm 2$  %; при 200 °C наблюдается повышение предела прочности до  $335 \pm 15$  МПа, предела текучести до  $272 \pm 10$  МПа, относительного удлинения до  $30 \pm 2$  %. Полученные механические свойства в цинковом сплаве являются пер-

спективными для использования в медицине и требуют дальнейших исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов А.Ю., Васильев Е.В., Линдеров М.Л., Мерсон Д.Л., Ржевская Е.О. Влияние равноканального углового прессования на структуру и механические свойства магниевых сплавов Mg-Zn-Ca // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2015. № 4. С. 18–24. DOI: [10.18323/2073-5073-2015-4-18-24](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2015-4-18-24).
2. Friedrich H.E., Mordike B.L. *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications*. Berlin: Springer, 2006. 677 p.
3. Хлусов И.А., Митриченко Д.В., Просолов А.Б., Николаева О.О., Слепченко Г.Б., Шаркеев Ю.П. Краткий обзор биомедицинских свойств и применения магниевых сплавов для биоинженерии костной ткани // Бюллетень Сибирской медицины. 2019. Т. 18. № 2. С. 274–286. DOI: [10.20538/1682-0363-2019-2-274-286](https://doi.org/10.20538/1682-0363-2019-2-274-286).
4. Schinhammer M., Hänzi A.C., Löffler J.F., Uggowitzer P.J. Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications // *Acta Biomaterialia*. 2010. Vol. 6. № 5. P. 1705–1713. DOI: [10.1016/j.actbio.2009.07.039](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.07.039).
5. Pierson D., Edick J., Tauscher A., Pokorney E., Bowen P., Gelbaugh J., Stinson J., Getty H., Lee C.H., Drelich J., Goldman J. A simplified in vivo approach for evaluating the bioabsorbable behavior of candidate stent materials // *Journal of Biomedical Materials Research – Part B Applied Biomaterials*. 2012. Vol. 100B. № 1. P. 58–67. DOI: [10.1002/jbm.b.31922](https://doi.org/10.1002/jbm.b.31922).
6. Lia G., Yanga H., Zhenga Y., Chen X.-H., Yang J.-A., Zhu D., Ruan L., Takashima K. Challenges in the use of zinc and its alloys as biodegradable metals: Perspective from biomechanical compatibility // *Acta Biomaterialia*. 2019. Vol. 97. P. 23–45. DOI: [10.1016/j.actbio.2019.07.038](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.07.038).
7. Severe Plastic Deformation Methods for Bulk Samples // Faraji G., Kim H.S., Kashi H.T. *Severe Plastic Deformation: Methods, processing and properties*. Elsevier, 2018. Chapter 2. P. 37–112. DOI: [10.1016/B978-0-12-813518-1.00002-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813518-1.00002-3).
8. Dambatta M.S., Izman S., Kurniawan D., Hermawan H. Processing of Zn-3Mg alloy by equal channel angular pressing for biodegradable metal implants // *Journal of King Saud University – Science*. 2017. Vol. 29. № 4. P. 455–461. DOI: [10.1016/j.jksus.2017.07.008](https://doi.org/10.1016/j.jksus.2017.07.008).
9. Sikora-Jasinska M., Mostaed E., Mostaed A., Beanland R., Mantovani D., Vedani M. Fabrication, mechanical properties and in vitro degradation behavior of newly developed Zn-Ag alloys for degradable implant applications // *Materials Science and Engineering C*. 2017. Vol. 77. P. 1170–1181. DOI: [10.1016/j.msec.2017.04.023](https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.023).
10. Макклиток Ф., Аргон А. Деформация и разрушение материалов. М.: Мир, 1970. 444 с.
11. Утяшев Ф.З., Рааб Г.И. Деформационные методы получения и обработки ультрамелкозернистых и наноструктурных материалов. Уфа: Гилем, 2013. 375 с.
12. Утяшев Ф.З., Рааб Г.И., Валитов В.А. Деформационное наноструктурирование металлов и сплавов. СПб.: Научно-технологические, 2020. 185 с.
13. Рааб Г.И., Фахретдинова Э.И., Валиев Р.З., Трифонов Л.П., Фролов В.Ф. Компьютерное исследование влияния геометрии оснастки на деформационные параметры пластической обработки алюминиевой катанки методом Мульти-РКУП-Конформ // *Металлург*. 2015. № 11. С. 22–27. EDN: [VLLZSD](https://doi.org/10.1016/j.vllzsd).
14. Киселевский М.В., Анисимова Н.Ю., Полоцкий Б.Е., Мартыненко Н.С., Лукьянова Е.А., Ситдикова С.М., Добаткин С.В., Estrin Yu.Z. Биоразлагаемые магниевые сплавы – перспективные материалы медицинского назначения (обзор) // *Современные технологии в медицине*. 2019. Т. 11. № 3. С. 146–157. DOI: [10.17691/stm2019.11.3.18](https://doi.org/10.17691/stm2019.11.3.18).
15. Рыбин В.В., Золоторевский Н.Ю., Ушанова Э.А. Анализ разориентированных структур в модельном соединении медь-медь, полученном сваркой взрывом // *Журнал технической физики*. 2014. Т. 84. № 12. С. 81–95. EDN: [SNWEMP](https://doi.org/10.1016/j.snwemp).
16. Рябичева Л.А., Нагорный Е.В. Влияние температуры и скорости деформации на упрочнение порошковых двухкомпонентных систем при повышенных температурах // *Сборник научных трудов Донбасского государственного технического университета*. 2018. № 12. С. 33–37. EDN: [VQAWWM](https://doi.org/10.1016/j.vqawwm).
17. Утяшев Ф.З. Особенности интенсивной пластической деформации и структурообразования металла // *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного технического университета. Физико-математические науки*. 2013. № 4-1. С. 204–212. EDN: [RSZXBP](https://doi.org/10.1016/j.rszxbp).
18. Zheng Y., Xu X., Xu Z., Wang J., Cai H. *Metallic Biomaterials. New Directions and Technologies*. Weinheim: Wiley, 2017. 307 p. DOI: [10.1002/9783527342440](https://doi.org/10.1002/9783527342440).
19. Худододова Г.Д., Кулясова О.Б., Нафиков Р.К., Исламгалиев Р.К. Структура и механические свойства биомедицинского магниевых сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca // *Frontier Materials & Technologies*. 2022. № 2. С. 105–112. DOI: [10.18323/2782-4039-2022-2-105-112](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-2-105-112).
20. Bowen P.K., Drelich J., Goldman J. Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents // *Advanced Materials*. 2013. Vol. 25. № 18. P. 2577–2582. DOI: [10.1002/adma.201300226](https://doi.org/10.1002/adma.201300226).

## REFERENCES

1. Vinogradov A.Yu., Vasilev E.V., Linderov M.L., Merson D.L., Rzhhevskaya E.O. The influence of equal channel angular pressing on the structure and mechanical properties of magnesium Mg-Zn-Ca alloys. *Science Vector of Togliatti State University*, 2015, no. 4, pp. 18–24. DOI: [10.18323/2073-5073-2015-4-18-24](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2015-4-18-24).
2. Friedrich H.E., Mordike B.L. *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications*. Berlin, Springer, 2006. 677 p.
3. Khlusov I.A., Mitrichenko D.V., Prosolov A.B., Nikolaeva O.O., Slepchenko G.B., Sharkeev Yu.P. Short review of the biomedical properties and application of magnesium alloys for bone tissue bioengineering. *Bulletin of Siberian Medicine*, 2019, vol. 18, no. 2, pp. 274–286. DOI: [10.20538/1682-0363-2019-2-274-286](https://doi.org/10.20538/1682-0363-2019-2-274-286).

4. Schinhammer M., Hänzi A.C., Löffler J.F., Uggowitzer P.J. Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications. *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, no. 5, pp. 1705–1713. DOI: [10.1016/j.actbio.2009.07.039](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.07.039).
5. Pierson D., Edick J., Tauscher A., Pokorney E., Bowen P., Gelbaugh J., Stinson J., Getty H., Lee C.H., Drelich J., Goldman J. A simplified in vivo approach for evaluating the bioabsorbable behavior of candidate stent materials. *Journal of Biomedical Materials Research – Part B Applied Biomaterials*, 2012, vol. 100B, no. 1, pp. 58–67. DOI: [10.1002/jbm.b.31922](https://doi.org/10.1002/jbm.b.31922).
6. Lia G., Yanga H., Zhenga Y., Chen X.-H., Yang J.-A., Zhu D., Ruan L., Takashima K. Challenges in the use of zinc and its alloys as biodegradable metals: Perspective from biomechanical compatibility. *Acta Biomaterialia*, 2019, vol. 97, pp. 23–45. DOI: [10.1016/j.actbio.2019.07.038](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.07.038).
7. Faraji G., Kim H.S., Kashi H.T. Severe Plastic Deformation Methods for Bulk Samples. *Severe Plastic Deformation: Methods, processing and properties*. Elsevier, 2018. Chapter 2, pp. 37–112. DOI: [10.1016/B978-0-12-813518-1.00002-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813518-1.00002-3).
8. Dambatta M.S., Izman S., Kurniawan D., Hermawan H. Processing of Zn-3Mg alloy by equal channel angular pressing for biodegradable metal implants. *Journal of King Saud University – Science*, 2017, vol. 29, no. 4, pp. 455–461. DOI: [10.1016/j.jksus.2017.07.008](https://doi.org/10.1016/j.jksus.2017.07.008).
9. Sikora-Jasinska M., Mostaed E., Mostaed A., Beanland R., Mantovani D., Vedani M. Fabrication, mechanical properties and in vitro degradation behavior of newly developed Zn-Ag alloys for degradable implant applications. *Materials Science and Engineering C*, 2017, vol. 77, pp. 1170–1181. DOI: [10.1016/j.msec.2017.04.023](https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.023).
10. McClintok F., Argon A. *Deformatsiya i razrushenie materialov* [Deformation and destruction of materials]. Moscow, Mir Publ., 1970. 444 p.
11. Utyashev F.Z., Raab G.I. *Deformatsionnye metody polucheniya i obrabotki ultramelkozernistykh i nanostrukturnykh materialov* [Deformation methods of obtaining and processing ultrafine-grained and nanostructured materials]. Ufa, Gilem Publ., 2013. 375 p.
12. Utyashev F.Z., Raab G.I., Valitov V.A. *Deformatsionnoe nanostrukturirovanie metallov i splavov* [Deformation nanostructuring of metals and alloys]. Saint Petersburg, Naukoemkie tekhnologii Publ., 2020. 185 p.
13. Raab G.I., Fakhretdinova E.I., Valiev R.Z., Trifonenkov L.P., Frolov V.F. Computer study of the effect of tooling geometry on deformation parameters in the plastic shaping of aluminum wire rod by Multi-ECAP-Conform. *Metallurgist*, 2016, vol. 59, no. 11–12, pp. 1007–1014. DOI: [10.1007/s11015-016-0207-9](https://doi.org/10.1007/s11015-016-0207-9).
14. Kiselevsky M.V., Anisimova N.Yu., Polotsky B.E., Martynenko N.S., Lukyanova E.A., Sitdikova S.M., Dobatkin S.V., Estrin Yu.Z. Biodegradable magnesium alloys as promising materials for medical applications (review). *Modern technologies in medicine*, 2019, vol. 11, no. 3, pp. 146–157. DOI: [10.17691/stm2019.11.3.18](https://doi.org/10.17691/stm2019.11.3.18).
15. Rybin V.V., Zolotorevskii N.Y., Ushanova E.A. Analysis on the misoriented structures in the model copper-copper compound formed by explosion welding. *Technical physics*, 2014, vol. 59, no. 12, pp. 1819–1832. DOI: [10.1134/S106378421412024X](https://doi.org/10.1134/S106378421412024X).
16. Ryabicheva L.A., Nagorny E.V. Effect of temperature and strain rate on hardening a powder two-component system at elevated temperatures. *DonSTI scientific works collection*, 2018, no. 12, pp. 33–37. EDN: [VQWAWM](https://doi.org/10.1007/9783527342440).
17. Utyashev F.Z. The peculiarities of severe plastic deformation and structure formation of metal. *SPbPU Journal – Physics and Mathematics*, 2013, no. 4-1, pp. 204–212. EDN: [RSZXBP](https://doi.org/10.1002/9783527342440).
18. Zheng Y., Xu X., Xu Z., Wang J., Cai H. *Metallic Biomaterials. New Directions and Technologies*. Weinheim, Wiley, 2017. 307 p. DOI: [10.1002/9783527342440](https://doi.org/10.1002/9783527342440).
19. Khudododova G.D., Kulyasova O.B., Nafikov R.K., Islamgaliev R.K. The structure and mechanical properties of biomedical magnesium alloy Mg-1%Zn-0,2%Ca. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 2, pp. 105–112. DOI: [10.18323/2782-4039-2022-2-105-112](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-2-105-112).
20. Bowen P.K., Drelich J., Goldman J. Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents. *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, no. 18, pp. 2577–2582. DOI: [10.1002/adma.201300226](https://doi.org/10.1002/adma.201300226).

## The study of influence of temperature and speed conditions on the mechanical properties of bioresorbable Zn–4Ag–Cu zinc alloy during equal-channel angular pressing

© 2022

**Elvira I. Fakhretdinova**\*<sup>1,5</sup>, PhD (Engineering), junior researcher, senior lecturer of Chair of Materials Science and Physics of Metals

**Elvira D. Khafizova**<sup>1,6</sup>, PhD (Engineering), senior researcher

**Rashid N. Asfandiyarov**<sup>1,2,7</sup>, PhD (Engineering), junior researcher, assistant professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals

**Georgy I. Raab**<sup>3</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), leading researcher

**Rinat K. Islamgaliev**<sup>1</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals

**Aleksandr S. Semenov**<sup>4</sup>, PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Director

<sup>1</sup>Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)

<sup>2</sup>Institute of Physics of Molecules and Crystals of Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa (Russia)

<sup>3</sup>Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk (Russia)

<sup>4</sup>Mirny Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University, Mirny (Russia)

\*E-mail: yelka89@mail.ru

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9007-7391>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4618-412X>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5522-4314>

Received 29.04.2022

Accepted 28.07.2022

**Abstract:** Recently, innovative medical techniques for restoring lost functions of patients have been actively developed, in which the use of bio-soluble (bioresorbable) materials is of particular importance. Such materials include alloys based on Mg, Fe, and Zn, and can significantly reduce the cost of surgical operations and shorten the duration of treatment. However, these metals have such disadvantages as insufficient strength and increased fragility to be used in medical implants. Therefore, increasing the mechanical characteristics of bioresorbable alloys is an urgent problem. In this work, the authors solve this problem using an advanced method of plastic treatment – severe plastic deformation (SPD), which, due to active initial structure refinement to nano- and ultrafine state, allows effective improvement of the mechanical strength of metal materials. The authors used the most effective and well-spread SPD method – equal-channel angular pressing (ECAP). The paper presents the results of computer ECAP research of Zn–4Ag–Cu zinc alloy at different deformation rates (0.4 and 7.8 mm/sec) and temperature conditions (150, 200 °C) chosen based on equipment performance potential and conditions to ensure thermal stability of the structure. The patterns of distribution of accumulated deformation degree, deformation rate, average stress values, and temperature-force conditions are obtained. According to the results of computer modeling, the authors recommended carrying out ECAP processing at the temperature of 150, 200 °C and a speed of 0.4 mm/s, which ensures a uniform thermal field at the deformation zone. During the experimental work according to the selected modes, the authors obtained samples after four ECAP cycles, which had advanced mechanical properties improving performance characteristics. The increased strength will allow minimizing the implants' sizes ensuring less trauma during their installation and faster dissolution in the physiological environment of the body when retaining functionality.

**Keywords:** zinc alloys; equal-channel angular pressing; computer simulation; microhardness; tensile strength.

**Acknowledgements:** The study was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the state assignment of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “USATU” (agreement No. 075-03-2022-318/1) “Youth Research Laboratory of the REC “Metals and Alloys under the Extreme Conditions”.

The study of strength properties of ECAP specimens was funded by the RFBR and TUBITAK, within the scientific project No. 21-53-46017.

**For citation:** Fakhretdinova E.I., Khafizova E.D., Asfandiyarov R.N., Raab G.I., Islamgaliev R.K., Semenov A.S. The study of influence of temperature and speed conditions on the mechanical properties of bioresorbable Zn–4Ag–Cu zinc alloy during equal-channel angular pressing. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 3, pp. 68–78. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-68-78.

## Термическая стабильность структуры стали ЭИ-961Ш после комбинированной обработки

© 2022

**Фрик Александра Анатольевна**<sup>\*1,3</sup>, аспирант кафедры материаловедения и физики металлов  
**Никитина Марина Александровна**<sup>1,2,4</sup>, кандидат технических наук, старший научный сотрудник  
**Исламгалиев Ринат Кадыханович**<sup>1,5</sup>, доктор физико-математических наук, профессор,  
профессор кафедры материаловедения и физики металлов

<sup>1</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)

<sup>2</sup>Башкирский государственный университет, Уфа (Россия)

\*E-mail: frikaleksandra@gmail.com

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0483-2851>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5623-6117>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6234-7363>

Поступила в редакцию 14.07.2021

Принята к публикации 28.07.2022

**Аннотация:** Важным аспектом при разработке материалов с повышенными функциональными свойствами является обеспечение их способности выдерживать эксплуатационные температуры готового изделия. Для увеличения срока службы и эффективности работы изделий, изготовленных из ферритно-мартенситных сталей, применяются различные виды деформационно-термических обработок. Исследовано влияние различных температурных режимов на структуру и термическую стабильность ферритно-мартенситной стали ЭИ-961Ш, подвергнутой прокатке и дополнительной закалке. В качестве метода деформационно-термической обработки использовалась холодная прокатка с последующей перезакалкой с температуры выше фазового перехода феррит/аустенит. Образцы прокатывали в несколько проходов на лабораторном прокатном стане с деформацией за проход 6 % на конечную толщину 4,3 мм до степени обжатия 70 %. Структурные исследования проводились методом просвечивающей электронной микроскопии и растровой электронной микроскопии. Показано, что в результате прокатки формировалась бимодальная полосовая структура с распределением карбидных частиц  $Cr_{23}C_6$  вдоль границ зерен. При применении дополнительной закалки наблюдается увеличение доли глобулярных карбидов, в структуре при исследовании методом просвечивающей электронной микроскопии обнаружены нанодвойники. Ширина полос после обжатия на 50 % составила 0,5 мкм, после холодной прокатки и дополнительной термообработки – 0,4 мкм. Для изучения термической стабильности структуры ферритно-мартенситной стали после холодной прокатки и дополнительной термообработки были проведены короткие отжиги в диапазоне рабочих температур. Изучение термической стабильности показало, что многие структурные особенности, сформированные в результате предшествующей деформационно-термической обработки, сохраняются, однако после отжига при 600 °С в структуре отсутствуют визуально наблюдаемые нанодвойники.

**Ключевые слова:** холодная прокатка; ферритно-мартенситная сталь; ЭИ-961Ш; мартенсит; карбиды; термическая стабильность; деформация; термообработка; обжатие.

**Благодарности:** А.А. Фрик благодарит за финансовую поддержку министерство науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФГБОУ ВО «УГАТУ» (соглашение № 075-03-2022-318/1) «Молодежная научно-исследовательская лаборатория НОЦ "Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях"».

М.А. Никитина благодарит за финансовую поддержку министерство науки и высшего образования РФ в рамках проекта № 0838-2020-0006 «Фундаментальные исследование новых принципов создания перспективных электромеханических преобразователей энергии с характеристиками выше мирового уровня, с повышенной эффективностью и минимальными удельными показателями, с использованием новых высокоэффективных электротехнических материалов».

Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

**Для цитирования:** Фрик А.А., Никитина М.А., Исламгалиев Р.К. Термическая стабильность структуры стали ЭИ-961Ш после комбинированной обработки // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 3. С. 79–89. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-79-89.

### ВВЕДЕНИЕ

Как известно, холодная прокатка ( $T_{пр} < 0,3 T_{пл}$ ) приводит к увеличению прочностных характеристик металла, таких как предел текучести, предел прочности и твердость, однако при этом с увеличением степени деформации происходит резкое снижение пластичности [1–3]. В структуре металла наблюдаются значительные

изменения: зерна вытягиваются в направлении обработки, и вместе с формой зерен изменяется пространственная ориентировка их кристаллической решетки [4–6]. Но при нагреве прокатанных образцов происходит рекристаллизация и аннигиляция дислокаций.

Как известно, сформированные в процессе пластической деформации нанокристаллические и ультрамелкозернистые (УМЗ) состояния являются метастабильными,

и при нагреве теряются свойства вследствие перехода в крупнокристаллическое состояние. Исследования на чистых металлах, в том числе в  $\alpha$ -Fe, показали начало роста зерна при  $T/T_{\text{пл}} \leq 0,4$  [7–9].

В работах [10; 11] представлено воздействие термической обработки на количество и термическую стабильность остаточного аустенита в мартенситных сталях. Температура и время выдержки при данной температуре считаются основными параметрами, влияющими на количество остаточного аустенита: так, остаточный аустенит оставался стабилен при термообработке до 24 ч при 450 °С.

Ферритно-мартенситная сталь ЭИ-961Ш (13X11H2B2MB-Ш) относится к классу коррозионно-стойких жаропрочных высоколегированных сталей. Она применяется для изготовления деталей газовых турбин, в том числе лопаток, работающих в условиях температур до 600 °С. В исходном состоянии сталь ЭИ-961Ш содержит карбиды  $M_2C$ ,  $M_3C$ ,  $M_{23}C_6$  [12; 13]. Отжиги стали после интенсивной пластической деформации (ИПД) в диапазоне температур 300–700 °С показали стабильность микроструктур до 500 °С вне зависимости от структурно-фазового состояния до ИПД. После отжига при 600 °С проявляются различия в исходном структурно-фазовом состоянии [14; 15].

Несмотря на большой объем исследований влияния УМЗ структуры на микроструктуру и свойства различных металлических материалов, данных о влиянии термической обработки на структуру в ферритно-мартенситных сталях марки ЭИ-961Ш недостаточно. Ранее было показано, что формирование структуры методом РКУП приводит к повышению прочностных свойств [16; 17]. В сплаве ЭИ-961Ш, подвергнутом равнональному угловому прессованию (РКУП) и последующей перезакалке (ПЗ), формирование УМЗ структуры приводит к улучшению механических свойств [18].

Важным является изучение возможности использования промышленных методов деформации, таких как прокатка, для достижения высоких механических характеристик стали ЭИ-961Ш, а также применение нового подхода в виде дополнительной термообработки выше температуры фазового перехода феррит/аустенит к прокатанным образцам [18].

В работе представлены результаты изучения эволюции структуры после комбинированной обработки, заключающейся в прокатке и дополнительной термообработке выше температуры фазового перехода феррит/аустенит, а также во время последующего отжига ферритно-мартенситной стали, которые позволили оценить стабильность микроструктурных параметров и свойств при повышенных температурах. Так как

максимальной рабочей температурой для изделий из данной стали является температура 600 °С, были проведены кратковременные (в течение 30 мин) отжиги при температуре 450 и 600 °С.

Цель работы – изучение термической стабильности структуры стали ЭИ-961Ш, подвергнутой прокатке и перезакалке.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследований послужила 12 % Cr ферритно-мартенситная сталь ЭИ-961Ш (таблица 1).

Для стали ЭИ-961Ш принятой термообработкой является закалка с температуры 1050 °С в масле и отпуск при 550–710 °С с последующим охлаждением на воздухе. Для изучения исходной структуры материала была проведена стандартная термическая обработка (СТО).

В качестве метода деформации выбрана продольная холодная прокатка (ХП). Из прутка стали ЭИ-961Ш после стандартной термообработки были подготовлены пластины размером 28×14,5×85 мм. Образцы прокатывали в несколько проходов на лабораторном прокатном стане с диаметром рабочих валков 70 мм и скоростью вращения валков 1,5 м/мин с деформацией за проход 6 % на конечную толщину 4,3 мм. После проходов на суммарное обжатие 30 и 50 % от образцов отрезали части для исследования структуры, оставшаяся часть подвергалась последующей деформационной обработке до степени обжатия 70 %.

Для дальнейшего улучшения физико-механических свойств была применена постдеформационная термообработка выше температуры фазового превращения феррит/аустенит (850 °С) с последующей закалкой в масле (перезакалка).

Для анализа термической стабильности структуры были проведены кратковременные отжиги в течение 30 мин в диапазоне рабочих температур при 450 и 600 °С.

Для изучения особенностей микроструктуры использовалась просвечивающая (ПЭМ) и растровая электронная микроскопия (РЭМ). Структуру стали исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Поверхность рельефа образцов изучали на растровом микроскопе JSM-6390 с ускоряющим напряжением 30 кВ в режиме вторичных электронов. Для приготовления фольг из образцов вырезали окружности диаметром 3 мм, используя для этого станок с ЧПУ АРТА-120. Далее эти диски механически утоняли с помощью шлифовальной бумаги до толщины 0,11–0,15 мм.

Таблица 1. Химический состав стали ЭИ-961Ш, ат. %  
Table 1. Chemical composition of EI-961Sh steel, at. %

V	W	Si	Mn	Cu	Mo	Ni	S	C	P	Cr
0,18–0,30	1,6–2,0	до 0,6	до 0,6	до 0,3	0,35–0,5	1,5–1,8	до 0,025	0,10–0,16	до 0,03	10,5–12,0

<sup>1</sup> ГОСТ 5632-2014 Нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные.

При помощи установки Тепирол-5 методом электрополирования проводили финишное утонение. Режимы полировки: температура  $20 \pm 5$  °С, напряжение 20–50 В. Состав электролита – 10%-й раствор химически чистой хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$  в бутаноле.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате закалки была сформирована структура пакетного мартенсита, средняя толщина пластин которого составила  $518 \pm 30$  нм. В структуре мартенсита наблюдались дислокации высокой плотности, представленные как отдельными дислокациями, так и в виде широких стенок дислокаций в объеме пластин мартенсита. Мелкие карбидные частицы, характерные для структуры исходного состояния, после закалки не наблюдались (рис. 1 а) – наблюдались только единичные крупные карбидные частицы.

Проведение отпуска приводит к более равновесному состоянию структуры, распределение частиц вторых фаз по объему происходит более равномерно (рис. 1 б). Визуализация частиц характеризуется зернограничным

расположением, частицы также располагаются вдоль границ бывших пластин мартенсита. На фотографиях микроструктуры (рис. 1 б) присутствуют частицы различной морфологии, расположенные как в теле зерна, так и по границам. Частицы с большим размером, вытянутые вдоль своей оси, – карбиды типа  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , включения меньшего размера – частицы  $\text{MX}$ .

ПЭМ-изображения образцов после СТО и ПЗ демонстрируют структуру с увеличенной плотностью дислокаций в объеме зерна, содержащую крупные карбидные частицы  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  размером до 200 нм, имеющие преимущественно зернограничное расположение (рис. 2).

Согласно РЭМ структура стали ЭИ-961Ш при обжатии до 30 % сохраняет исходные очертания бывших аустенитных зерен. Увеличение степени обжатия до 50 % приводит к формированию полосовой структуры со средней шириной полос до 2 мкм. При достижении степени деформации 70 % формируется текстура по направлению прокатки. При этом происходит перераспределение грубых карбидов, которые выстраиваются цепочками вдоль границ зерен (рис. 3).

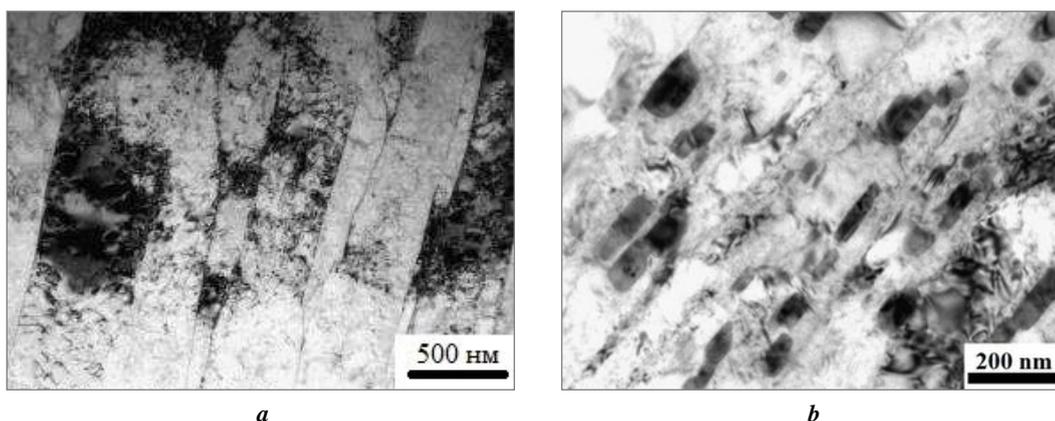


Рис. 1. Микроструктура стали ЭИ-961Ш после стандартной закалки (а) и отпуска (б). ПЭМ-изображения  
Fig. 1. The microstructure of EI-961Sh steel after standard quenching (a) and tempering (b). TEM-images

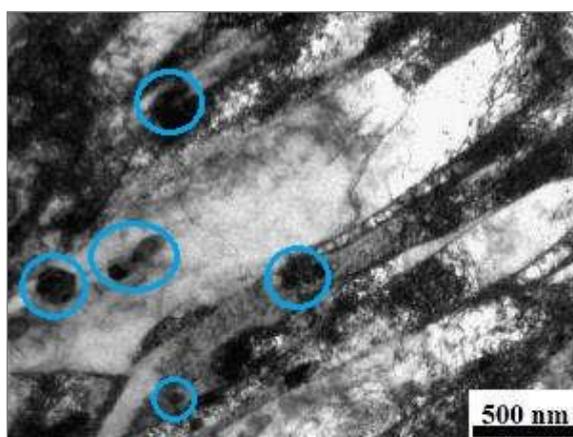
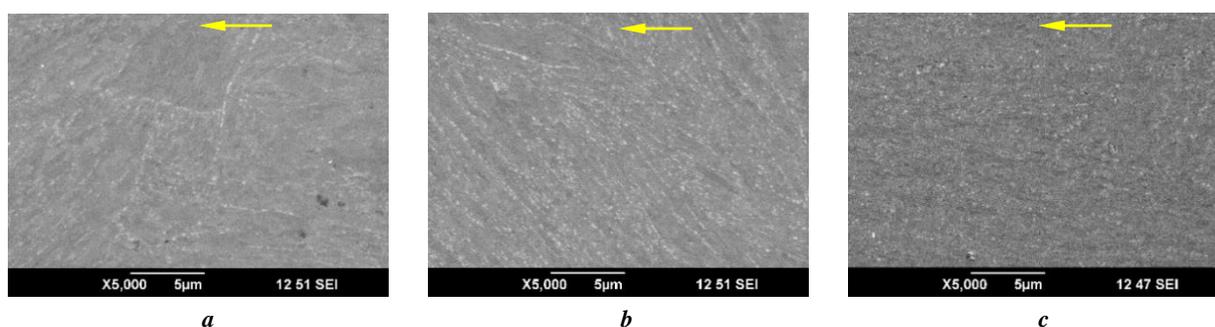


Рис. 2. Микроструктура ферритно-мартенситной стали после СТО и ПЗ с температуры 850 °С.

Контуром обозначены карбидные частицы. ПЭМ-изображение

Fig. 2. The microstructure of ferrite/martensite steel after standard heat treatment and re-quenching from the temperature of 850 °С.  
Circles indicate carbide particles. TEM-images



**Рис. 3.** Эволюция структуры стали ЭИ-961Ш при холодной деформации: *a* – 30 %; *b* – 50 %; *c* – 70 %. Стрелками отмечено направление прокатки. РЭМ-изображения  
**Fig. 3.** The evolution of the EI-061Sh steel structure during cold deformation: *a* – 30 %; *b* – 50 %; *c* – 70 %. Arrows indicate the rolling direction. SEM-images

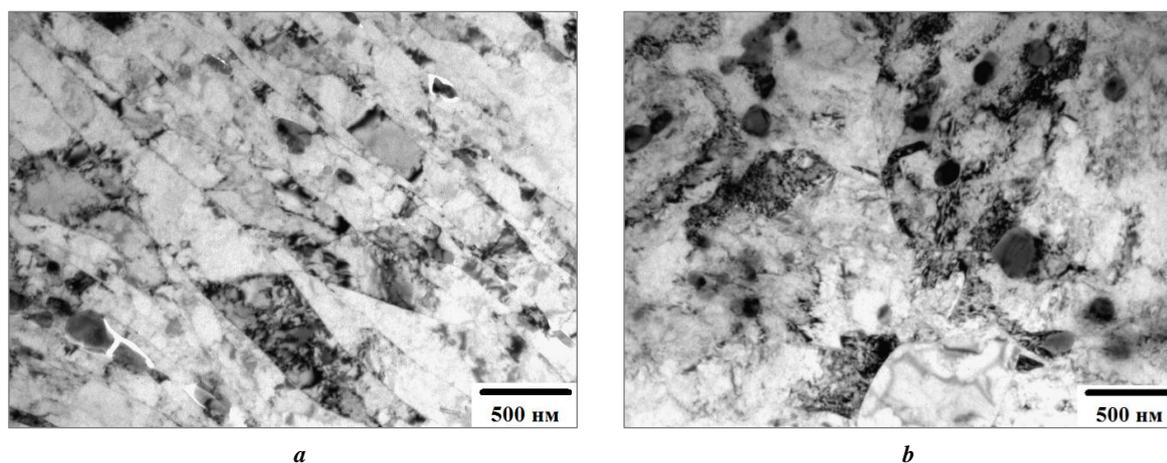
ПЭМ-фотографии тонкой структуры стали ЭИ-961Ш после холодной прокатки на 70 %, представленные на рис. 4 а, также демонстрируют формирование полосовой структуры со средней шириной пластин  $200 \pm 20$  нм. Анализ структуры после прокатки до степени деформации 70 % и перезакалки (рис. 4 б) показал, что формируется вытянутая пластинчатая структура, присутствуют равноосные зерна размером  $2 \pm 0,5$  мкм. Внутри микронных зерен наблюдаются пластины мартенсита, ширина которых колеблется от 20 до 250 нм.

После холодной прокатки и последующей перезакалки отмечается увеличение доли глобулярных карбидов размером  $200 \pm 20$  нм (рис. 4 б) по сравнению с состоянием после прокатки. Очевидно, что перезакалка способствует значительному увеличению размеров частиц. Частицы уже перестают сдерживать движение границ зерен и приводят к формированию структуры с равноосной формой зерен.

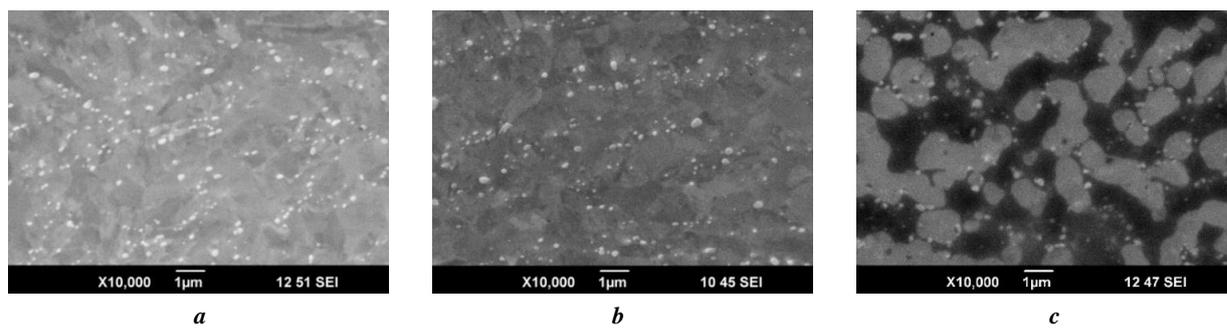
Анализ структуры методом РЭМ (рис. 5) показал, что после прокатки с накопленной деформацией 30

и 50 % и перезакалки в структуре стали формируется равноосная структура. Средний размер зерен после перезакалки уменьшается с повышением степени предварительной деформации: с 5 мкм для 30 % до 2 мкм для 50 %. Крупные карбиды после перезакалки сохраняют свое распределение, сформированное при прокатке.

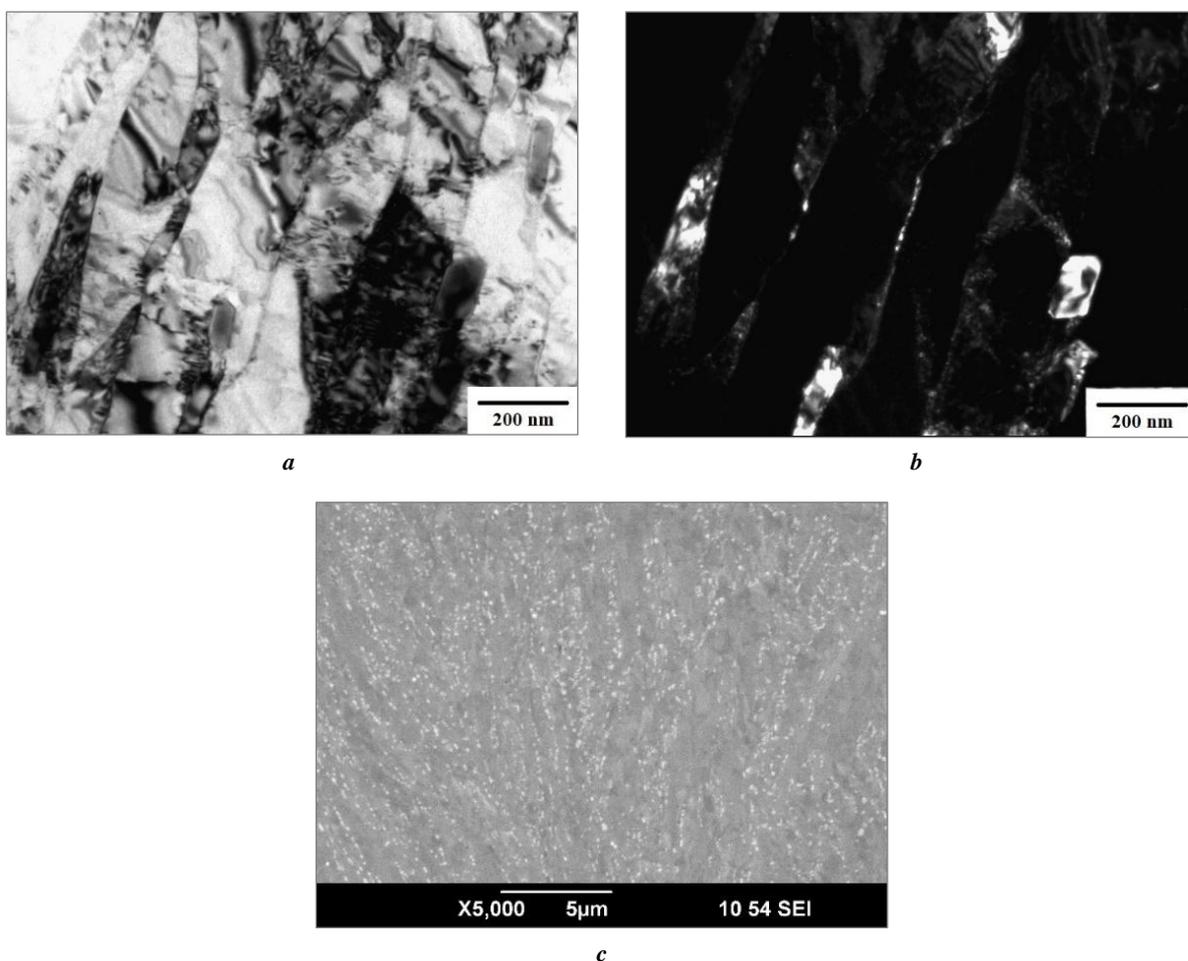
Согласно ПЭМ и РЭМ отжиг при температуре  $450$  °С образцов, полученных методами холодной прокатки, а также холодной прокатки с последующей перезакалкой, не привел к существенным изменениям в микроструктуре (рис. 6 и 7). Так, в образцах после холодной прокатки со степенью деформации 50 % сохраняется полосовая структура со средней шириной пластин  $200 \pm 19$  нм. Внутри полос – развитая субзеренная структура. По границам полос сохраняются многочисленные строчные выделения карбидов, средний размер которых составляет  $80 \pm 10$  нм. На рис. 6 с видно, что первоначальное распределение карбидов вдоль бывших аустенитных зерен сохранилось и имеет строчный характер распределения.



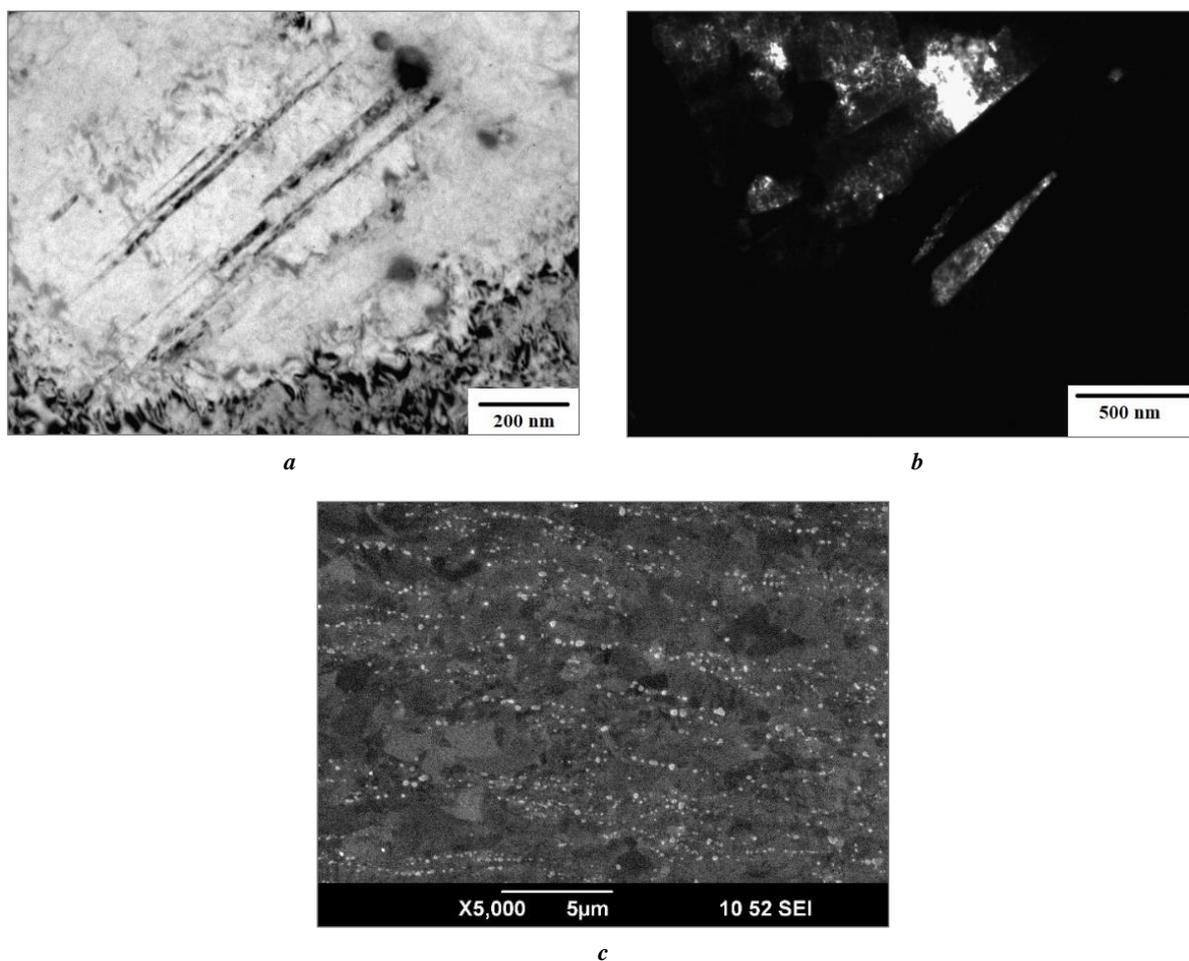
**Рис. 4.** Структура образцов, подвергнутых холодной прокатке: *a* – прокатка до деформации 70 %; *b* – прокатка до деформации 70 % и дополнительная перезакалка. ПЭМ-изображения  
**Fig. 4.** The structure of specimens subjected to cold rolling: *a* – rolling to the deformation of 70 %; *b* – rolling to the deformation of 70 % and additional re-tempering. TEM-images



**Рис. 5.** Влияние перезакалки на структуру стали ЭИ-961Ш после холодной прокатки на: *a* – 30 %; *b* – 50 %; *c* – 70 %. РЭМ-изображения  
**Fig. 5.** The influence of re-quenching on the structure of EI-961Sh steel after cold rolling by: *a* – 30 %; *b* – 50 %; *c* – 70 %. SEM-images



**Рис. 6.** Структура стали ЭИ-961Ш после холодной прокатки на 50 % (ХП50%) и дополнительного отжига при температуре 450 °С в течение 30 мин: *a* – светлопольное изображение (ПЭМ); *b* – темнопольное изображение (ПЭМ); *c* – РЭМ-изображение  
**Fig. 6.** The structure of EI-961Sh steel after cold rolling by 50 % (CR50%) and additional annealing at the temperature of 450 °C during 30 minutes: *a* – bright-field image (TEM); *b* – dark-field image (TEM); *c* – SEM-image



**Рис. 7.** Структура образцов стали ЭИ-961Ш после холодной прокатки со степенью деформации 50 % и перезакалки, подвергнутых отжигу при температуре 450 °С в течение 30 мин:

**a** – светлопольное изображение (ПЭМ); **b** – темнопольное изображение (ПЭМ); **c** – РЭМ-изображение

**Fig. 7.** The structure of EI-961Sh steel specimens after cold rolling with the deformation degree of 50 % and re-quenching subjected to annealing at the temperature of 450 °C during 30 minutes:

**a** – bright-field image (TEM); **b** – dark-field image (TEM); **c** – SEM-image

На рис. 7 представлена структура образцов стали после холодной прокатки со степенью деформации 50 %, перезакалки и кратковременного отжига при температуре 450 °С в течение 30 мин. Сформированные в результате перезакалки нанодвойники сохраняют свои размеры 25–100 нм. Размер карбидов не меняется, на рис. 7 с видно их более равномерное расположение по сравнению с состоянием без перезакалки.

Кратковременный отжиг при температуре 600 °С образцов после холодной прокатки со степенью деформации 50 % сохраняет структурные особенности предшествующей деформационной обработки. На рис. 8 изображена характерная полосовая структура со средней шириной полос 200 нм, вдоль которых строчно располагаются карбиды пластинчатой и сферической формы. Снимок, полученный с помощью РЭМ, подтверждает характерное строчное расположение карбидов (рис. 8 с).

В микроструктуре образцов после холодной прокатки со степенью деформации 50 %, перезакалки и дополнительного отжига при температуре 600 °С в течение 30 мин отсутствуют характерные нанодвойники

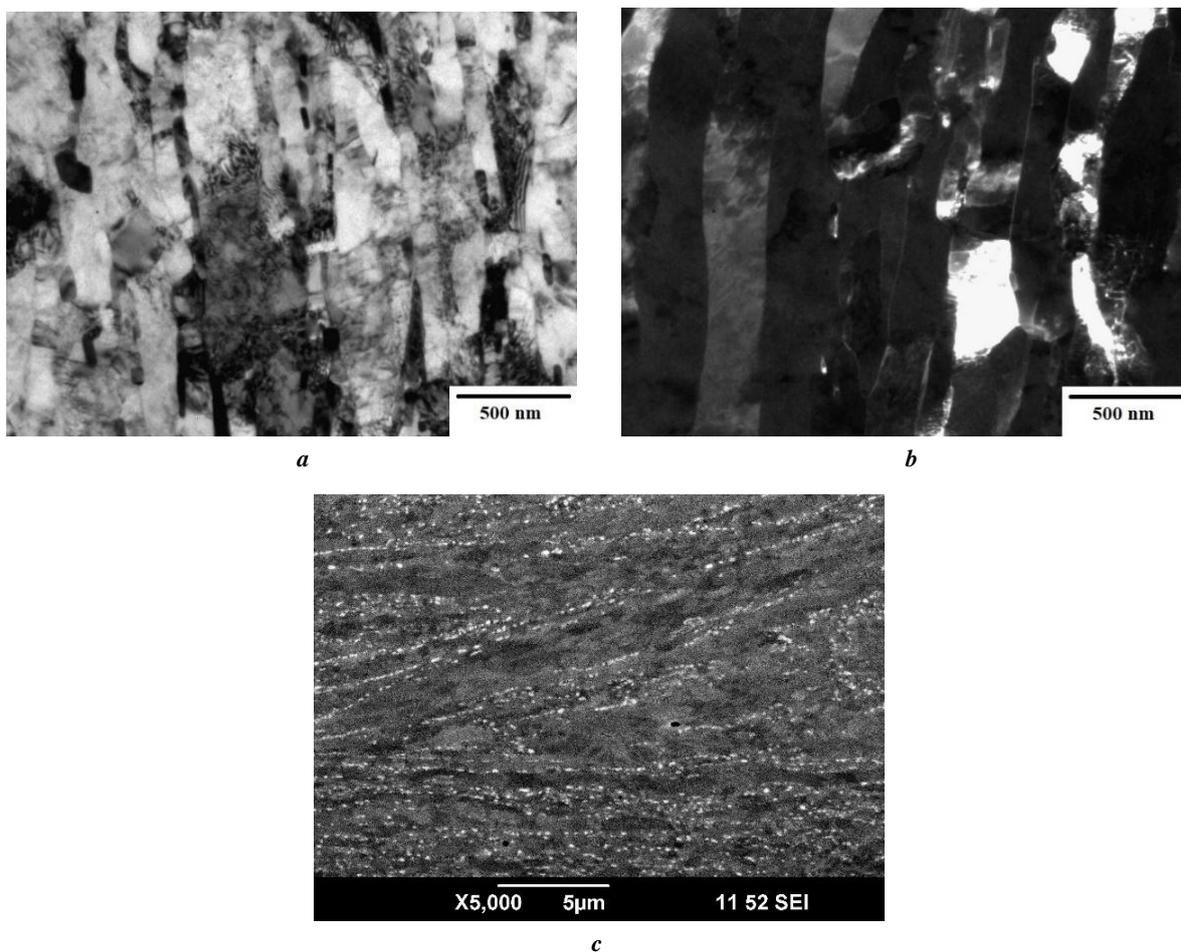
(рис. 9). При этом видно, что более существенных изменений в структуре не произошло. Структура по-прежнему остается сильно деформированной с высокой плотностью дислокаций. Размер карбидов прежний, характер их распределения не меняется (рис. 9 б).

Основные параметры, характеризующие структуру стали ЭИ-961Ш после различных видов обработки, представлены в таблице 2.

Холодная прокатка до степени деформации 50 % приводит к уменьшению размера зерна, происходит измельчение частиц вторых фаз, и, согласно структурным исследованиям, их более равномерное распределение по границам зерен.

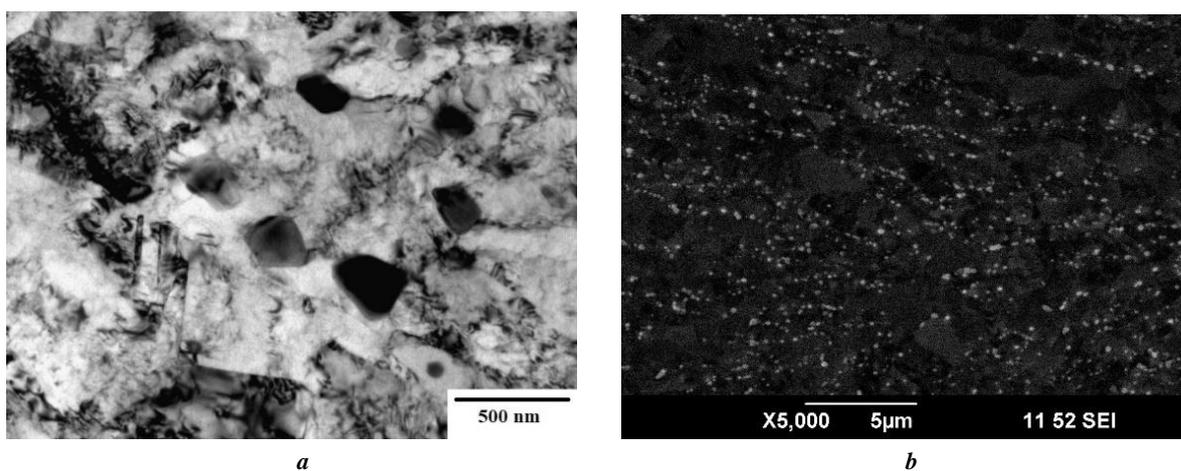
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предполагается, что достигнутый достаточно высокий уровень высокотемпературной кратковременной стабильности после отжигов главным образом определяется высокой плотностью наноразмерных частиц вторых фаз [19], а также наличием в структуре нанодвойниковых границ [20]. Обладая высокой термической



**Рис. 8.** Структура образцов стали ЭИ-961Ш после холодной прокатки со степенью деформации 50 % и дополнительного отжига при температуре 600 °С в течение 30 мин:

**a** – светлопольное изображение (ПЭМ); **b** – темнопольное изображение (ПЭМ); **c** – РЭМ-изображение  
**Fig. 8.** The structure of EI-961Sh steel specimens after cold rolling with the deformation degree of 50 % and additional annealing at the temperature of 600 °C during 30 minutes:  
**a** – bright-field image (TEM); **b** – dark-field image (TEM); **c** – SEM-image



**Рис. 9.** Структура образцов стали ЭИ-961Ш после холодной прокатки со степенью деформации 50 % и перезакалки, подвергнутых отжигу при температуре 600 °С в течение 30 мин:

**a** – светлопольное изображение (ПЭМ); **b** – РЭМ-изображение  
**Fig. 9.** The structure of EI-961Sh steel specimens after cold rolling with the deformation degree of 50 % and re-tempering subjected to annealing at the temperature of 600 °C during 30 minutes:  
**a** – bright-field image (TEM); **b** – SEM-image

Таблица 2. Структурные параметры после различных видов обработки  
Table 2. Structural parameters after different types of treatment

Состояние	Ширина пластин, мкм	Средний размер частиц, нм	Температура, °С в течение 0,5 ч	
			450	600
			Средний размер частиц, нм	
Стандартная обработка	5,8±0,6	250±30	200±50	210±50
ХП50%	0,5±0,2	70±20	85±10	85±20
ХП50%+ПЗ	0,4±0,15	85±15	110±15	115±20

стабильностью при  $T=450$  и  $600$  °С, эти частицы закрепляют элементы дефектной субструктуры и обеспечивают сохранение ферритно-мартенситной структуры с высокой плотностью дислокаций после отжига.

Карбиды  $M_{23}C_6$ , выделившиеся по границам зерен, тормозят миграцию границ зерен в условиях термической обработки. Вероятно, что эти частицы, сдерживая миграцию границ зерен и тормозя процессы рекристаллизации, вносят существенный вклад в обеспечение структурной стабильности в случае отжига рассматриваемой стали.

Таким образом, перекалка после деформационной обработки способствует значительному увеличению размеров частиц. Частицы уже перестают сдерживать движение границ зерен, что приводит к формированию структуры с равноосной формой зерен. При проведении кратковременных отжига также наблюдается незначительное увеличение размера частиц вторых фаз.

## ВЫВОДЫ

Анализируя представленные выше данные о термической стабильности структуры в диапазоне рабочих температур стали ЭИ-961Ш после различных видов обработок, можно сделать вывод о том, что короткие отжиги при температурах 450 и 600 °С не приводят к существенным изменениям в структуре образцов после ХП50%, после ХП50%+ПЗ. Все сформированные структурные особенности в результате предшествующей деформационно-термической обработки сохраняются. Однако после отжига при 600 °С в структуре отсутствуют визуально наблюдаемые нанодвойники.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шахова Я.Э., Янушкевич Ж.Ч., Беляков А.Н. Влияние холодной прокатки на структуру и механические свойства аустенитной коррозионно-стойкой стали 10X18H8ДЗБР // *Металлы*. 2012. № 5. С. 38–45. EDN: [PCQHXL](#).
- Однобокова М.В., Беляков А.Н. Влияние холодной прокатки и последующего отжига на микроструктуру и микротекстуру аустенитных коррозионно-стойких сталей // *Деформация и разрушение материалов*. 2018. № 9. С. 23–32. EDN: [XZCJXV](#).
- Anastasiadi G.P., Kondrat'ev S.Yu., Malyshevskii V.A., Sil'nikov M.V. Importance of thermokinetic diagrams

of transformation of supercooled austenite for development of heat treatment modes for critical steel parts // *Metal Science and Heat Treatment*. 2017. Vol. 58. № 11-12. P. 656–661. DOI: [10.1007/s11041-017-0074-4](#).

- Blinov V.M., Lukin E.I., Blinov E.V., Samoilova M.A., Seval'nev G.S. Tensile Fracture of Austenitic Corrosion-Resistant Steels with an Overequilibrium Nitrogen Content and Various Vanadium Contents // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. Vol. 2021. № 10. P. 1265–1269. DOI: [10.1134/S0036029521100062](#).
- Celada-Casero C., Sietsma J., Santofimia M.J. The role of the austenite grain size in the martensitic transformation in low carbon steels // *Materials and Design*. 2019. Vol. 167. Article number 107625. DOI: [10.1016/j.matdes.2019.107625](#).
- Liang Z.Y., Luo Z.C., Huang M.X. Temperature dependence of strengthening mechanisms in a twinning-induced plasticity steel // *International Journal of Plasticity*. 2019. Vol. 116. P. 192–202. DOI: [10.1016/j.ijplas.2019.01.003](#).
- Altenberger I., Scholtes B., Martin U., Oettel H. Cyclic deformation and near surface microstructures of shot peened or deep rolled austenitic stainless steel AISI 304 // *Materials Science and Engineering A*. 1999. Vol. 264. № 1-2. P. 1–16. DOI: [10.1016/S0921-5093\(98\)01121-6](#).
- Sun G., Zhao M., Du L., Wu H. Significant effects of grain size on mechanical response characteristics and deformation mechanisms of metastable austenitic stainless steel // *Materials Characterization*. 2022. Vol. 184. Article number 111674. DOI: [10.1016/j.matchar.2021.111674](#).
- Karavaeva M.V., Abramova M.M., Enikeev N.A., Rabab G.I., Valiev R.Z. Superior strength of austenitic steel produced by combined processing, including equal-channel angular pressing and rolling // *Metals*. 2016. Vol. 6. № 12. P. 310–324. DOI: [10.3390/met6120310](#).
- Park E.S., Yoo D.K., Sung J.H., Kang C.Y., Lee J.H., Sung J.H. Formation of reversed austenite during tempering of 14Cr-7Ni-0,3Nb-0,7Mo-0,03C super martensitic stainless steel // *Metals and Materials International*. 2004. Vol. 10. № 6. P. 521–525. DOI: [10.1007/BF03027413](#).
- Zhang W.X., Chen Y.Z., Cong Y.B., Liu Y.H., Liu F. On the austenite stability of cryogenic Ni steels: microstructural effects: a review // *Journal of Materials Science*. 2021. Vol. 56. № 22. P. 12539–12558. DOI: [10.1007/s10853-021-06068-w](#).

12. Sitdikov V.D., Islamgaliev R.K., Nikitina M.A., Sitdikova G.F., Wei K.X., Alexandrov I.V., Wei W. Analysis of precipitates in ultrafine-grained metallic materials // *Philosophical Magazine*. 2019. Vol. 99. № 1. P. 73–91. DOI: [10.1080/14786435.2018.1529443](https://doi.org/10.1080/14786435.2018.1529443).
13. Islamgaliev R.K., Nikitina M.A., Ganeev A.V., Karavaeva M.V. Effect of grain refinement on mechanical properties of martensitic steel // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 194. № 1. Article number 012025. DOI: [10.1088/1757-899X/194/1/012025](https://doi.org/10.1088/1757-899X/194/1/012025).
14. Jia D., Ramesh K.T., Ma E. Effects of nanocrystalline and ultrafine grain sizes on constitutive behavior and shear bands in iron // *Acta Materialia*. 2003. Vol. 51. № 12. P. 3495–3509. DOI: [10.1016/S1359-6454\(03\)00169-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00169-1).
15. Kecskes L.J., Cho K.C., Dowding R.J., Schuster B.E., Valiev R.Z., Wei Q. Grain size engineering of bcc refractory metals: Top-down and bottom-up – Application to tungsten // *Materials Science and Engineering A*. 2007. Vol. 467. № 1-2. P. 33–43. DOI: [10.1016/j.msea.2007.02.099](https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.099).
16. Lowe T.C., Davis S.L., Campbell C.R., Miles K.P., LeBeau M.A., Buk G.P., Griebel A.J., Ewing B.R. High-speed Continuous Equal Channel Angular Pressing of 316 LVM stainless steel // *Materials Letters*. 2021. Vol. 304. Article number 130631. DOI: [10.1016/j.matlet.2021.130631](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130631).
17. Dobatkin S.V., Kopylov V.I., Pippin R., Vasil'eva O.V. Formation of High-Angle Grain Boundaries in Iron upon Cold Deformation by Equal-Channel Angular Pressing // *Materials Science Forum*. 2004. Vol. 467-470. № 2. P. 1277–1282. DOI: [10.4028/www.scientific.net/MSF.467-470.1277](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.467-470.1277).
18. Nikitina M., Islamgaliev R., Ganeev A., Sitdikov V. Microstructure and Fatigue of Ultrafine-Grained Ferritic/Martensitic Steel // *Advanced Engineering Materials*. 2020. Vol. 22. № 10. Article number 2000034. DOI: [10.1002/adem.202000034](https://doi.org/10.1002/adem.202000034).
19. Wei L.L., Gao G.H., Kim J., Misra R.D.K., Yang C.G., Jin X.J. Ultrahigh strength-high ductility 1 GPa low density austenitic steel with ordered precipitation strengthening phase and dynamic slip band refinement // *Materials Science and Engineering A*. 2022. Vol. 838. Article number 142829. DOI: [10.1016/j.msea.2022.142829](https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142829).
20. Lechartier A., Meyer N., Estevez R., Mantel M., Martin G., Parry G., Veron M., Deschamps A. Deformation behavior of lean duplex stainless steels with strain induced martensitic transformation: role of deformation mechanisms, alloy chemistry and predeformation // *Materialia*. 2019. Vol. 5. Article number 100190. DOI: [10.1016/j.mtla.2018.100190](https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.100190).
21. Shakhova Ya.E., Yanushkevich Zh.Ch., Belyakov A.N. Effect of cold rolling on the structure and mechanical properties of austenitic corrosion-resistant 10Kh18N8D3BR steel. *Russian metallurgy (Metally)*, 2012, vol. 2012, no. 9, pp. 772–778. DOI: [10.1134/S0036029512090133](https://doi.org/10.1134/S0036029512090133).
22. Odnobokova M.V., Belyakov A.N. Effect of cold rolling and subsequent annealing on the microstructure and the microtexture of austenitic corrosion-resistant steels. *Russian metallurgy (Metally)*, 2019, no. 4, pp. 315–325. DOI: [10.1134/S003602951904027X](https://doi.org/10.1134/S003602951904027X).
23. Anastasiadi G.P., Kondrat'ev S.Yu., Malyshevskii V.A., Sil'nikov M.V. Importance of thermokinetic diagrams of transformation of supercooled austenite for development of heat treatment modes for critical steel parts. *Metal Science and Heat Treatment*, 2017, vol. 58, no. 11-12, pp. 656–661. DOI: [10.1007/s11041-017-0074-4](https://doi.org/10.1007/s11041-017-0074-4).
24. Blinov V.M., Lukin E.I., Blinov E.V., Samoilova M.A., Seval'nev G.S. Tensile Fracture of Austenitic Corrosion-Resistant Steels with an Overequilibrium Nitrogen Content and Various Vanadium Contents. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2021, vol. 2021, no. 10, pp. 1265–1269. DOI: [10.1134/S0036029521100062](https://doi.org/10.1134/S0036029521100062).
25. Celada-Casero C., Sietsma J., Santofimia M.J. The role of the austenite grain size in the martensitic transformation in low carbon steels. *Materials and Design*, 2019, vol. 167, article number 107625. DOI: [10.1016/j.matdes.2019.107625](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107625).
26. Liang Z.Y., Luo Z.C., Huang M.X. Temperature dependence of strengthening mechanisms in a twinning-induced plasticity steel. *International Journal of Plasticity*, 2019, vol. 116, pp. 192–202. DOI: [10.1016/j.ijplas.2019.01.003](https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2019.01.003).
27. Altenberger I., Scholtes B., Martin U., Oettel H. Cyclic deformation and near surface microstructures of shot peened or deep rolled austenitic stainless steel AISI 304. *Materials Science and Engineering A*, 1999, vol. 264, no. 1-2, pp. 1–16. DOI: [10.1016/S0921-5093\(98\)01121-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)01121-6).
28. Sun G., Zhao M., Du L., Wu H. Significant effects of grain size on mechanical response characteristics and deformation mechanisms of metastable austenitic stainless steel. *Materials Characterization*, 2022, vol. 184, article number 111674. DOI: [10.1016/j.matchar.2021.111674](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111674).
29. Karavaeva M.V., Abramova M.M., Enikeev N.A., Raab G.I., Valiev R.Z. Superior strength of austenitic steel produced by combined processing, including equal-channel angular pressing and rolling. *Metals*, 2016, vol. 6, no. 12, pp. 310–324. DOI: [10.3390/met6120310](https://doi.org/10.3390/met6120310).
30. Park E.S., Yoo D.K., Sung J.H., Kang C.Y., Lee J.H., Sung J.H. Formation of reversed austenite during tempering of 14Cr-7Ni-0,3Nb-0,7Mo-0,03C super martensitic stainless steel. *Metals and Materials International*, 2004, vol. 10, no. 6, pp. 521–525. DOI: [10.1007/BF03027413](https://doi.org/10.1007/BF03027413).
31. Zhang W.X., Chen Y.Z., Cong Y.B., Liu Y.H., Liu F. On the austenite stability of cryogenic Ni steels: microstructural effects: a review. *Journal of Materials Science*, 2021, vol. 56, no. 22, pp. 12539–12558. DOI: [10.1007/s10853-021-06068-w](https://doi.org/10.1007/s10853-021-06068-w).
32. Sitdikov V.D., Islamgaliev R.K., Nikitina M.A., Sitdikova G.F., Wei K.X., Alexandrov I.V., Wei W. Analysis of precipitates in ultrafine-grained metallic materials. *Philosophical Magazine*, 2019, vol. 99, no. 1, pp. 73–91. DOI: [10.1080/14786435.2018.1529443](https://doi.org/10.1080/14786435.2018.1529443).
33. Islamgaliev R.K., Nikitina M.A., Ganeev A.V., Karavaeva M.V. Effect of grain refinement on mechanical properties of martensitic steel. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017,

## REFERENCES

1. Shakhova Ya.E., Yanushkevich Zh.Ch., Belyakov A.N. Effect of cold rolling on the structure and mechanical properties of austenitic corrosion-resistant 10Kh18N8D3BR steel. *Russian metallurgy (Metally)*, 2012, vol. 2012, no. 9, pp. 772–778. DOI: [10.1134/S0036029512090133](https://doi.org/10.1134/S0036029512090133).

- vol. 194, no. 1, article number 012025. DOI: [10.1088/1757-899X/194/1/012025](https://doi.org/10.1088/1757-899X/194/1/012025).
14. Jia D., Ramesh K.T., Ma E. Effects of nanocrystalline and ultrafine grain sizes on constitutive behavior and shear bands in iron. *Acta Materialia*, 2003, vol. 51, no. 12, pp. 3495–3509. DOI: [10.1016/S1359-6454\(03\)00169-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00169-1).
  15. Kecskes L.J., Cho K.C., Dowding R.J., Schuster B.E., Valiev R.Z., Wei Q. Grain size engineering of bcc refractory metals: Top-down and bottom-up – Application to tungsten. *Materials Science and Engineering A*, 2007, vol. 467, no. 1-2, pp. 33–43. DOI: [10.1016/j.msea.2007.02.099](https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.099).
  16. Lowe T.C., Davis S.L., Campbell C.R., Miles K.P., LeBeau M.A., Buk G.P., Griebel A.J., Ewing B.R. High-speed Continuous Equal Channel Angular Pressing of 316 LVM stainless steel. *Materials Letters*, 2021, vol. 304, article number 130631. DOI: [10.1016/j.matlet.2021.130631](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130631).
  17. Dobatkin S.V., Kopylov V.I., Pippin R., Vasil'eva O.V. Formation of High-Angle Grain Boundaries in Iron upon Cold Deformation by Equal-Channel Angular Pressing. *Materials Science Forum*, 2004, vol. 467-470, no. 2, pp. 1277–1282. DOI: [10.4028/www.scientific.net/MSF.467-470.1277](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.467-470.1277).
  18. Nikitina M., Islamgaliev R., Ganeev A., Sitdikov V. Microstructure and Fatigue of Ultrafine-Grained Ferritic/Martensitic Steel. *Advanced Engineering Materials*, 2020, vol. 22, no. 10, article number 2000034. DOI: [10.1002/adem.202000034](https://doi.org/10.1002/adem.202000034).
  19. Wei L.L., Gao G.H., Kim J., Misra R.D.K., Yang C.G., Jin X.J. Ultrahigh strength-high ductility 1 GPa low density austenitic steel with ordered precipitation strengthening phase and dynamic slip band refinement. *Materials Science and Engineering A*, 2022, vol. 838, article number 142829. DOI: [10.1016/j.msea.2022.142829](https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142829).
  20. Lechartier A., Meyer N., Estevez R., Mantel M., Martin G., Parry G., Veron M., Deschamps A. Deformation behavior of lean duplex stainless steels with strain induced martensitic transformation: role of deformation mechanisms, alloy chemistry and predeformation. *Materialia*, 2019, vol. 5, article number 100190. DOI: [10.1016/j.mtla.2018.100190](https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.100190).

## Thermal stability of the ЭИ-961Ш steel structure after combined processing

© 2022

*Aleksandra A. Frik*<sup>\*1,3</sup>, postgraduate student

*Marina A. Nikitina*<sup>1,2,4</sup>, PhD (Engineering), senior researcher

*Rinat K. Islamgaliev*<sup>1,5</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals

<sup>1</sup>Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)

<sup>2</sup>Bashkir State University, Ufa (Russia)

\*E-mail: [frikaleksandra@gmail.com](mailto:frikaleksandra@gmail.com)

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0483-2851>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5623-6117>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6234-7363>

Received 14.07.2021

Accepted 28.07.2022

**Abstract:** A crucial aspect in the development of materials with improved functional properties is ensuring their ability to withstand the operating temperatures of a finished product. To increase the service life and efficiency of products made of ferrite-martensite steels, various types of deformation and thermal treatments are used. The authors studied the influence of different temperature regimes on the structure and thermal stability of ЭИ-961Ш ferrite-martensite steel subjected to rolling and additional hardening. As a method of deformation and heat treatment, the authors used cold rolling followed by re-quenching from a temperature above the ferrite/austenite phase transition. The samples were rolled during several passes on a laboratory rolling mill with the deformation of 6 % per pass for a final thickness of 4.3 mm to a reduction degree of 70 %. The authors carried out structural studies by transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. The study showed that as a rolling result, a bimodal band structure forms with the distribution of Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> carbide particles along the grain boundaries. When using additional hardening, an increase in the globular carbides proportion is observed, and during the study by transmission electron microscopy, nano-twins were found in the structure. The bands' width after the reduction by 50 % was 0.5 microns and after cold rolling and additional heat treatment – 0.4 microns. The authors carried out short annealing in the operating temperature range to study the thermal stability of ferrite/martensite steel structure after cold rolling and additional heat treatment. The thermal stability study showed that many structural features formed during previous deformation and heat treatment are preserved, however, after annealing at 600 °C, there are no visually observable nano-twins in the structure.

**Keywords:** cold rolling; ferrite-martensite steel; steel ЭИ-961Ш; martensite; carbides; thermal stability; deformation; heat treatment; reduction.

**Acknowledgments:** A.A. Frik expresses gratitude to the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for its financial support within the state assignment of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “USATU” (agreement No. 075-03-2022-318/1) “Youth Research Laboratory of the REC “Metals and Alloys under the Extreme Conditions”.

M.A. Nikitina expresses gratitude to the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for its financial support within the project No. 0838-2020-0006 “Fundamental research of new principles of creation of the ad-

vanced electromechanical energy converters with the characteristics higher than the international standards with the improved efficiency and minimum specific indicators with the use of new high-performance electrotechnical materials”.

The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

**For citation:** Frik A.A., Nikitina M.A., Islamgaliev R.K. Thermal stability of the ЭИ-961Ш steel structure after combined processing. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 3, pp. 79–89. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-79-89.

# Планарные сверхструктурные дефекты в сплавах сверхструктуры $L1_0$

© 2022

Халиков Альберт Рашитович<sup>\*1,4</sup>, кандидат физико-математических наук, доцент  
Бебихов Юрий Владимирович<sup>2,5</sup>, кандидат физико-математических наук, доцент  
Корзникова Елена Александровна<sup>1,6</sup>, доктор физико-математических наук, профессор  
Дмитриев Сергей Владимирович<sup>3,7</sup>, доктор физико-математических наук, профессор,  
ведущий научный сотрудник

<sup>1</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)

<sup>2</sup>Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова  
в г. Мирном, Мирный (Россия)

<sup>3</sup>Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук, Уфа (Россия)

\*E-mail: khalikov.albert.r@gmail.com

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3663-784X>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8366-4819>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5975-4849>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445>

Поступила в редакцию 29.04.2022

Принята к публикации 13.09.2022

**Аннотация:** Планарные сверхструктурные дефекты оказывают большое влияние на механические и функциональные свойства бинарных упорядоченных сплавов сверхструктуры  $L1_0$  на основе ГЦК решетки, но полный анализ их структуры и энергии сублимации в литературе отсутствует. В данной работе для сплавов сверхструктуры  $L1_0$  стехиометрического состава  $AB$  приведены выражения для расчета энергии сублимации и энергии планарного сверхструктурного дефекта в модели твердых координационных сфер и парных межатомных взаимодействий. Тетрагональность кристаллической решетки не учитывалась. Структура упорядоченного сплава была представлена в виде объединения четырех монокристаллических простых кубических решеток, две из которых заняты атомами  $A$ , а две другие – атомами  $B$ . Такой подход позволяет рассчитать энергию сублимации, необходимую для испарения кристалла. В работе учитывались первые восемь координационных сфер. Показан алгоритм определения всех возможных геометрически различных представлений сверхструктуры  $L1_0$ , имеющих одинаковую энергию сублимации. Приведено выражение для нахождения плоскостей залегания всех возможных консервативных антифазных границ. Установлено, что в бинарных упорядоченных сплавах сверхструктуры  $L1_0$  на основе ГЦК решетки присутствуют консервативные и неконсервативные антифазные границы, а также консервативные и неконсервативные границы  $C$ -доменов. Алгоритмы, описанные в данной работе, позволяют проводить кристаллогеометрический анализ планарных дефектов как в бинарных, так и в многокомпонентных упорядоченных сплавах с различными сверхструктурами.

**Ключевые слова:** планарные сверхструктурные дефекты; сверхструктура  $L1_0$ ;  $C$ -домены; антифазные границы; ГЦК решетка.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФГБОУ ВО «УГАТУ» (соглашение № 075-03-2022-318/1) «Молодежная научно-исследовательская лаборатория НОЦ "Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях"» для Е.А. Корзниковой (проведение расчетов), гранта НШ-4320.2022.1.2 для Е.А. Корзниковой (анализ и обсуждение полученных результатов), гранта РНФ 21-12-00229 для С.В. Дмитриева (постановка задачи, концептуализация исследования).

**Для цитирования:** Халиков А.Р., Бебихов Ю.В., Корзникова Е.А., Дмитриев С.В. Планарные сверхструктурные дефекты в сплавах сверхструктуры  $L1_0$  // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 3. С. 90–98. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-90-98.

## ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллиды образуют широкий класс упорядоченных соединений, состоящих из двух или трех атомов. Как правило, такие соединения относятся к стехиометрии  $AB$ ,  $A_3B$ ,  $A_3B_5$ ,  $A_2BC$  [1] и упорядочены по различным типам, таким как  $A15$ ,  $B2$ ,  $C15$ ,  $B03$ ,  $L1_0$ ,  $L1_2$ ,  $L1_3$ , имеющим в своей основе различные кристаллические структуры. Часто такие интерметаллиды обладают хорошими прочностными и конструктивными характеристиками [2; 3], что обуславливает их широкое промышленное применение [3; 4].

Интерес к сверхструктурам  $L1_0$  обусловлен тем, что упорядоченная кристаллическая структура  $L1_0$  интерметаллида  $TiAl$  обладает высокой радиационной стойкостью [5]. Пленки на основе  $L1_0$  могут быть использованы для будущего материала носителя записи ввиду их стойкости к магнитным воздействиям [6–8].

Исследования структуры и свойств упорядоченных сплавов, описанные в работах [1; 2; 9], показали, что теория межфазных и антифазных границ в сплавах с ГЦК решеткой развивалась в моделях парных взаимодействий и жестких координационных сфер [10]. Расчеты энергии планарных сверхструктурных дефектов

сводятся к формированию парных взаимодействий поперек плоскости дефекта [11]. Анализ симметрии используется для описания всех возможных типов планарных сверхструктурных дефектов в сверхструктуре  $L1_0$  и для получения списка кристаллографических плоскостей, в которых возможны консервативные антифазные границы [12–14]. Литературный обзор показал, что систематический анализ структуры и энергии планарных сверхструктурных дефектов в сплавах со сверхструктурой  $L1_0$  не проводился.

В отличие от сплавов и твердых растворов, в сверхструктурах упорядоченных сплавов возможно образование значительного количества различных дефектов, которые, в свою очередь, могут влиять на энергию сублимации сплава [15–17]. К таким дефектам относятся дефекты упаковки атомов, антифазные границы, термические антифазные границы и т. п. [18; 19]. Разнообразие дефектов приводит к необходимости их анализа и классификации на основе кристаллометрического анализа сверхструктуры.

Изучение упорядоченных сплавов позволяет решать такую задачу, как создание материалов с заранее заданными прочностными характеристиками [20], предназначенных для использования в экстремальных условиях и агрессивных средах [3; 5]. При этом особую роль в формировании прочностных характеристик упорядоченных сплавов играют дефекты структуры [21; 22], которые препятствуют движению дислокаций [23]. Кристаллометрический анализ используется при исследовании нелинейной динамики бездефектных упорядоченных сплавов [18; 21; 22].

В данной работе рассматривается кристаллометрический анализ бинарных сплавов сверхструктуры  $L1_0$  на основе ГЦК решетки. При этом в расчетах приняты некоторые допущения, одно из которых – предположение о том, что атомы занимают узлы жесткой кристаллической решетки или, иными словами, в расчетах не учитывается эффект атомной релаксации.

Цель исследования – на основе кристаллометрического анализа охарактеризовать все возможные планарные сверхструктурные дефекты в упорядоченных сплавах типа  $L1_0$ .

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для анализа сверхструктурных дефектов в упорядоченном сплаве были использованы методы кристаллометрического и симметричного анализа.

Опишем упаковку атомов в бинарном сплаве стехиометрического состава  $AB$  на основе ГЦК решетки. Тетрагональностью решетки для простоты пренебрегаем. Пусть кубическая ячейка, показанная на рис. 1 в декартовой системе координат  $x, y, z$ , имеет параметр решетки  $a$ .

Кристаллометрический анализ сплава удобно проводить, принимая  $a=2$ : в этом случае все координаты атомов будут выражены целыми числами [23]. Атомы сверхструктуры  $L1_0$  занимают узлы ГЦК решетки, тогда векторы переноса кубической решетки равны  $u_1=(2,0,0)$ ,  $u_2=(0,2,0)$ ,  $u_3=(0,0,2)$ . Кубические одноатомные подрешетки пронумерованы от 1 до 4. Подрешетки 1 и 2 (3 и 4) заняты атомами  $A$  ( $B$ ). Эта сверхструктура

представляет собой объединение четырех одноатомных простых кубических решеток, две из которых заняты атомами  $A$ , а две другие – атомами  $B$ . Атомы  $A$  и  $B$  показаны на рис. 1.

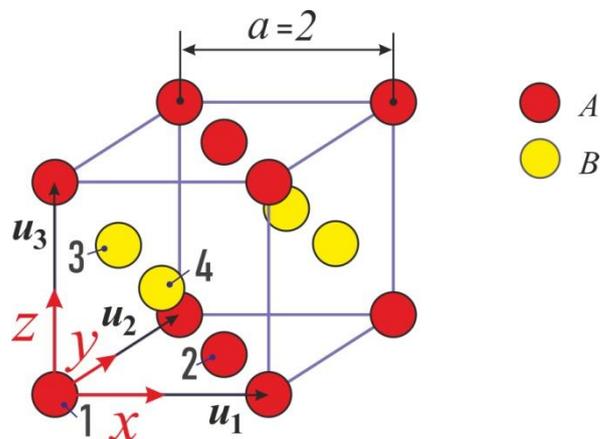


Рис. 1. Кубическая ячейка сверхструктуры  $L1_0$  на основе ГЦК решетки

Fig. 1. Cubic cell of the  $L1_0$  superstructure based on the fcc lattice

Сначала определим решетку  $L$  как множество точек в трехмерном пространстве с радиус-векторами

$$x = \sigma_1 u_1 + \sigma_2 u_2 + \sigma_3 u_3, \quad (1)$$

где  $\sigma_i, i=1, 2, 3$  – любые целые числа;  $u_i$  – три линейно независимых вектора, определяющих базис решетки.

Простая кубическая решетка  $L^c$  с параметром решетки  $a=2$  порождается векторами

$$u_1 = (2,0,0); u_2 = (0,2,0); u_3 = (0,0,2). \quad (2)$$

Сверхструктура  $L1_0$ , как отмечалось выше, может быть определена как объединение 4 одноатомных кубических решеток  $L^c$  (пронумерованных индексом  $m=1, 2, 3, 4$ ), сдвинутых на векторы  $\mu_m$ , где атомы сорта  $S_m$  занимают точки  $m$ -й сдвинутой решетки:

$$Q = \bigcup_{m=1}^4 (L^c + \mu_m) S_m, \quad (3)$$

где векторы сдвига равны

$$\mu_1 = (0,0,0); \mu_2 = (1,1,0); \mu_3 = (0,1,1); \mu_4 = (1,0,1). \quad (4)$$

Сдвинутые кубические решетки заполнены атомами сортов  $A$  и  $B$  следующим образом (рис. 1):

$$S_1 = A; S_2 = A; S_3 = B; S_4 = B. \quad (5)$$

Выражения (2)–(5) определяют сверхструктуру  $L1_0$  как объединение четырех одноатомных кубических решеток.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Рассчитаем энергию сублимации, необходимую для испарения кристалла (разрыва всех межатомных связей). Межатомные взаимодействия описываются парными потенциалами  $\varphi_{S_i S_j}(r)$ , где  $\varphi$  – энергия взаимодействия атомов сортов  $S_i$  и  $S_j$ , находящихся на расстоянии  $r$ . Рассмотрим сверхструктуру  $L1_0$ , определяемую выражениями (2)–(5). Энергия сублимации сверхструктуры  $Q$  на единицу объема может быть записана следующим образом:

$$E = \frac{1}{|U|} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^4 \sum_{\sigma_1, \sigma_2 = -\infty}^{+\infty} \varphi_{S_i S_j}(|A|) + \frac{1}{2|U|} \sum_{i=1}^4 \left[ -\varphi_{S_i S_j}(0) + \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 = -\infty}^{+\infty} \varphi_{S_i S_j}(|B|) \right], \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} A &= \sigma_1 u_1 + \sigma_2 u_2 + \sigma_3 u_3 + \mu_i - \mu_j, \\ B &= \sigma_1 u_1 + \sigma_2 u_2 + \sigma_3 u_3. \end{aligned} \quad (7)$$

В уравнении (6) первая строка представляет собой энергию взаимодействия моноатомных сдвинутых решеток, а вторая строка – энергию взаимодействия атомов в моноатомных сдвинутых решетках.  $U=a^3=8$  – объем примитивной трансляционной ячейки, который можно вычислить как определитель матрицы  $U$ , строки которой содержат декартовы координаты векторов  $u_i$ , заданных (2). На практике пределы суммирования по индексам  $\sigma_i$  конечны, достаточны для учета всех взаимодействий в пределах радиуса отсечки потенциалов.

Раскрывая суммы в уравнении (6), выразим энергию сублимации сплава в единице объема через парные потенциалы с учетом взаимодействий до 8-й координационной сферы

$$E = \frac{1}{a^3} \left[ \begin{aligned} &4\varphi_{AA}(R_1) + 16\varphi_{AB}(R_1) + 4\varphi_{BB}(R_1) + \\ &+ 6\varphi_{AA}(R_2) + 6\varphi_{BB}(R_2) + \\ &+ 8\varphi_{AA}(R_3) + 32\varphi_{AB}(R_3) + 8\varphi_{BB}(R_3) + \\ &+ 12\varphi_{AA}(R_4) + 12\varphi_{BB}(R_4) + \\ &+ 8\varphi_{AA}(R_5) + 32\varphi_{AB}(R_5) + \\ &+ 8\varphi_{BB}(R_5) + 8\varphi_{AA}(R_6) + 8\varphi_{BB}(R_6) + \\ &+ 16\varphi_{AA}(R_7) + 64\varphi_{AB}(R_7) + \\ &+ 16\varphi_{BB}(R_7) + 6\varphi_{AA}(R_8) + 6\varphi_{BB}(R_8) \end{aligned} \right], \quad (8)$$

где  $R_i$  – радиусы координационных сфер:

$$R_1 = a/\sqrt{2}; R_2 = a; R_3 = \frac{a}{\sqrt{3/2}}; R_4 = \frac{a}{\sqrt{2}};$$

$$R_5 = \frac{a}{\sqrt{5/2}}; R_6 = \frac{a}{\sqrt{3}}; R_7 = \frac{a}{\sqrt{7/12}}; R_8 = 2a. \quad (9)$$

Из выражения (8) следует, что в пределах первых восьми координационных сфер на нечетных координа-

ционных сферах вклад в энергию сублимации дают связи  $AA$ ,  $AB$  и  $BB$ , а на четных – вклад в энергию сублимации появляется только от  $AA$  и  $BB$ .

Опишем энергетически эквивалентные, но геометрически различные представления сверхструктуры  $L1_0$ . Предполагаем, что сверхструктура  $L1_0$  определяется уравнениями (2)–(5). Операции симметрии, применяемые к сверхструктуре  $L1_0$ , такие как сдвиг на решеточный вектор или преобразования точечной симметрии кубической решетки, не изменяют взаимного расположения атомов и, следовательно, не изменяют энергию сублимации сплава. Здесь мы стремимся найти все возможные геометрически различные представления сверхструктуры  $L1_0$ , имеющие одинаковую энергию сублимации. Для этого сначала сдвигаются атомы по векторам решетки  $\mu_m$ ,  $i=1, 2, 3, 4$ , определяемым уравнением (4), а затем производятся преобразования кубической решетки к сверхструктуре  $L1_0$ .

Проанализируем сдвиги вдоль векторов решетки. В таблице 1 показано изменение сортов атомов четырех кубических сдвинутых решеток,  $S_i$ , для векторов сдвига  $\mu_j$ , заданных выражением (4). Сдвиги выполняются по  $(\mu_m - \mu_j) \bmod(2)$ , то есть компоненты векторов после вычитания возвращаются к объему кубической поступательной ячейки с параметром решетки  $a=2$ . Из таблицы 1 видно, что сдвиг на векторы  $\mu_1$  и  $\mu_2$  не меняет расположение сортов атома. С другой стороны, сдвиги на векторы  $\mu_3$  и  $\mu_4$  меняют местами сорта атомов  $A$  и  $B$ .

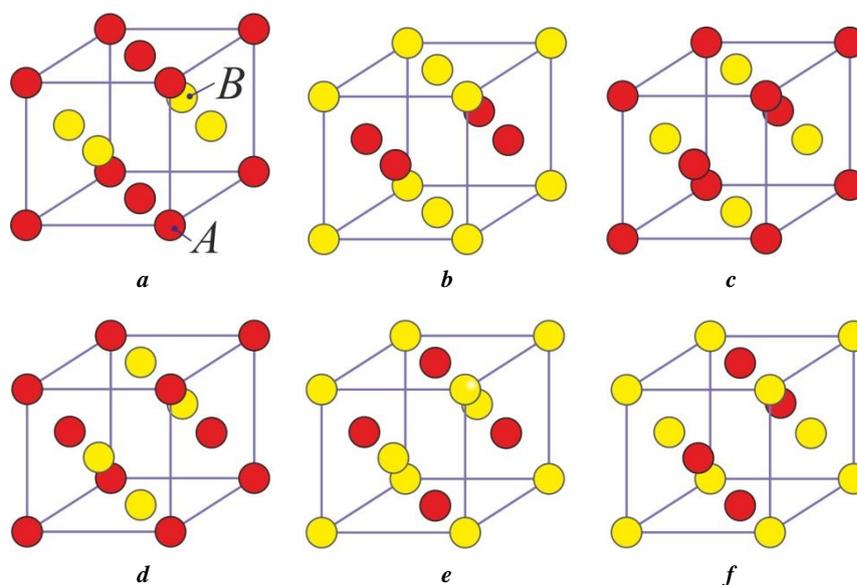
Применение 48-точечных преобразований симметрии кубической решетки позволяет выявить энергетически эквивалентные представления сверхструктуры  $L1_0$ , отличные от приведенных в таблице 1.

*Таблица 1. Изменение атомных сортов в результате сдвигов на вектор  $\mu_m$*

**Table 1. Change in the atomic types in the results of shears on  $\mu_m$  vector**

Вектор сдвига	$\mu_1=(0,0,0), \mu_2=(1,1,0)$
$S_i$ после сдвига	$AABB$
Вектор сдвига	$\mu_3=(0,1,1), \mu_4=(1,0,1)$
$S_i$ после сдвига	$BBA A$

На рис. 2 показаны все возможные энергетически эквивалентные и геометрически различные представления сверхструктуры  $L1_0$ . На рис. 2 а и 2 б показаны структуры, перечисленные в таблице 1. Другие структуры перечислены в таблице 2. Структуры  $AABB$  (рис. 2 а) и  $BBA A$  (рис. 2 б) могут быть преобразованы друг в друга сдвигом вектора решетки. То же самое верно для структур  $ABBA$  (рис. 2 с) и  $ABAB$  (рис. 2 д), а также для структур  $BAAB$  (рис. 2 е) и  $BABA$  (рис. 2 ф). Структуры  $AABB$  (рис. 2 а) и  $BBA A$  (рис. 2 б) могут быть преобразованы одна в другую поворотом на  $\pi/2$  вокруг оси  $x$ . Структуры  $BBA A$  (рис. 2 б) и  $ABBA$  (рис. 2 с) могут быть преобразованы одна в другую поворотом на  $\pi/2$  вокруг оси  $y$ . Структуры  $BBA A$  (рис. 2 б) и  $BAAB$  (рис. 2 е) могут быть преобразованы одна



**Рис. 2.** Расположение атомов  $A$  и  $B$  в сверхструктуре  $L1_0$ :  
**a** – структура  $AABB$ ; **b** – структура  $BBAA$ ; **c** – структура  $ABBA$ ;  
**d** – структура  $ABAB$ ; **e** – структура  $BAAB$ ; **f** – структура  $BABA$   
**Fig. 2.** The location of  $A$  and  $B$  in the  $L1_0$  superstructure:  
**a** –  $AABB$  structure; **b** –  $BBAA$  structure; **c** –  $ABBA$  structure;  
**d** –  $ABAB$  structure; **e** –  $BAAB$  structure; **f** –  $BABA$  structure

**Таблица 2.** Изменение атомных сортов в результате преобразований точечной симметрии  
**Table 2.** Change in the atomic types in the results of point symmetry operation

Трансформация	Вращение $AABB$ на $\pi/2$ вокруг оси $x$
$S_i$ после трансформации	$ABBA$
Трансформация	Вращение $AABB$ на $\pi/2$ вокруг оси $y$
$S_i$ после трансформации	$ABAB$
Трансформация	Вращение $BBAA$ на $\pi/2$ вокруг оси $x$
$S_i$ после трансформации	$BAAB$
Трансформация	Вращение $BBAA$ на $\pi/2$ вокруг оси $y$
$S_i$ после трансформации	$BABA$

в другую поворотом на  $\pi/2$  вокруг оси  $x$ . Структуры  $BBAA$  (рис. 2 b) и  $BABA$  (рис. 2 f) могут быть преобразованы одна в другую поворотом на  $\pi/2$  вокруг оси  $y$ .

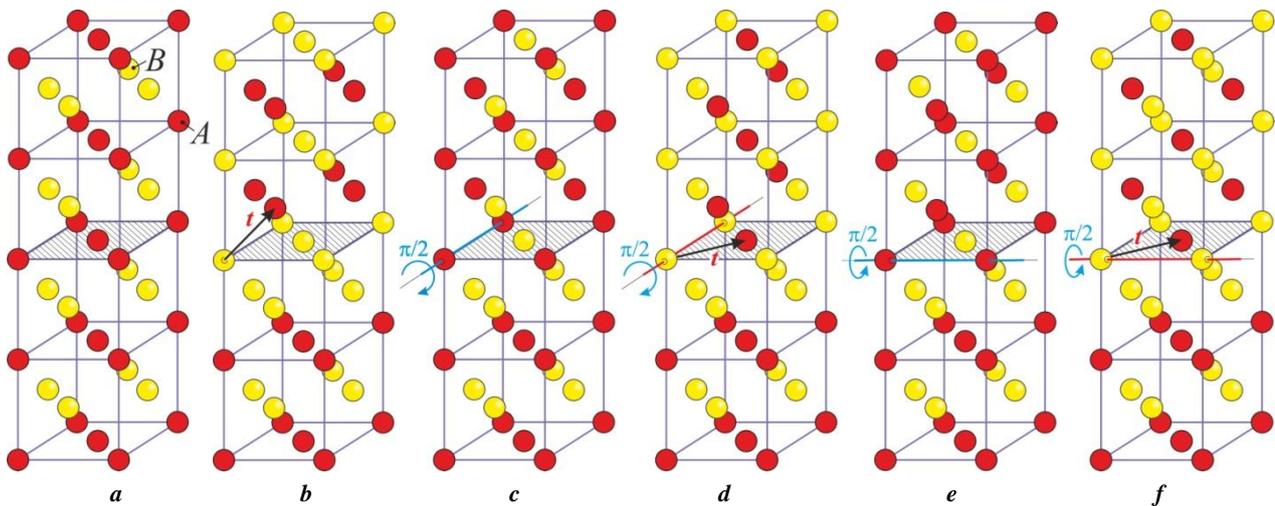
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе описанных выше результатов можно описать все возможные планарные сверхструктурные дефекты (ПСД) в сверхструктуре  $L1_0$ . Плоскость ПСД разделяет геометрически разные, но энергетически эквивалентные представления сверхструктуры  $L1_0$ . Будем различать антифазные границы и  $C$ -домены. Консервативная антифазная граница (КАГ) разделяет два домена, которые могут быть наложены друг на друга сдви-

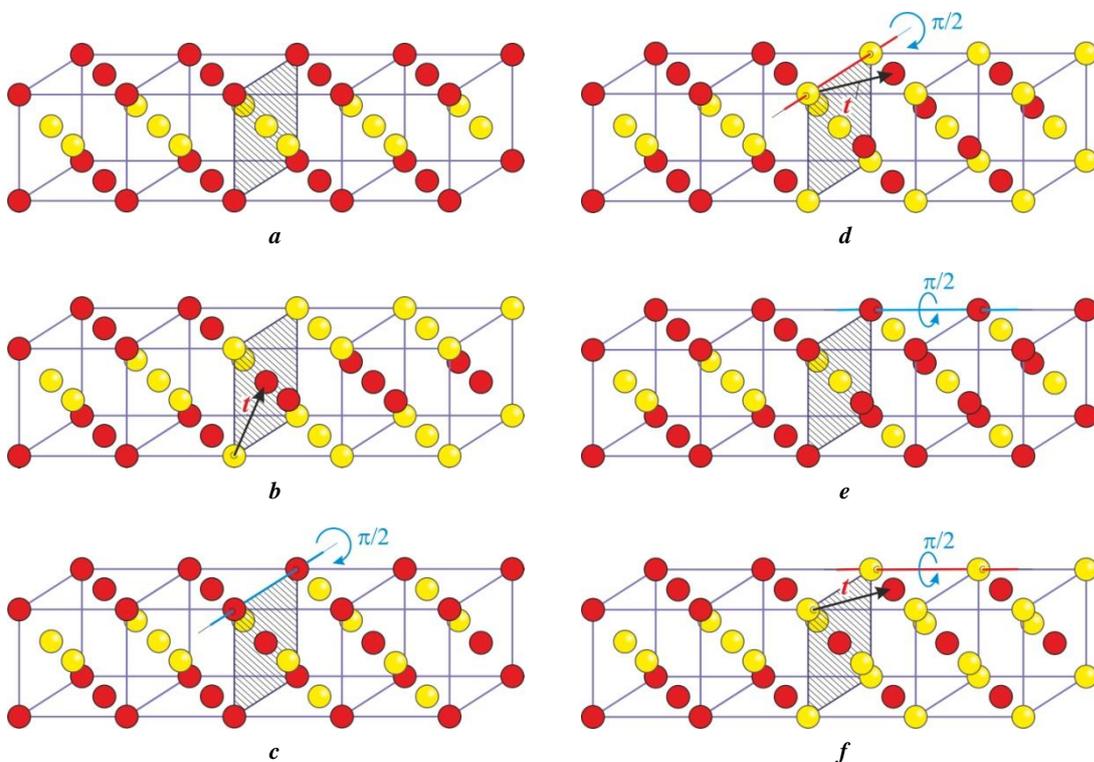
гом на вектор решетки, параллельный плоскости дефекта. Неконсервативная антифазная граница (НКАГ) образуется, если вектор сдвига не может быть параллелен плоскости дефекта. Граница  $C$ -домена разделяет две области, которые можно наложить друг на друга при повороте на угол  $\pi/2$ . В некоторых случаях после поворота требуется сдвиг на вектор решетки.

На рис. 3 и рис. 4 показана сверхструктура  $L1_0$  и планарные сверхструктурные дефекты с ориентацией  $(001)$  и  $(100)$  соответственно.

На рис. 3 а изображена бездефектная сверхструктура  $L1_0$ , а на рис. 3 b–f показаны пять различных типов ПСД с ориентацией  $(001)$ ; плоскость дефекта заштрихована. Ниже плоскости дефекта во всех случаях



**Рис. 3.** Сверхструктура  $L1_0$  (a) и планарные сверхструктурные дефекты с ориентацией (001) (b–f)  
**Fig. 3.**  $L1_0$  superstructure and planar superstructure defects with (001) (b–f) orientation



**Рис. 4.** Сверхструктура  $L1_0$  (a) и планарные сверхструктурные дефекты с ориентацией (100) (b–f)  
**Fig. 4.**  $L1_0$  superstructure (a) and planar superstructure defects with (100) (b–f) orientation

располагается домен  $AABB$ . Над дефектом находится область  $AABB$  (рис. 3 а),  $BBAА$  (рис. 3 б),  $АВАВ$  (рис. 3 с),  $ВАВА$  (рис. 3 d),  $АВВА$  (рис. 3 е) и  $ВААВ$  (рис. 3 f). Согласно описанной выше классификации, на рис. 3 б изображена НКАГ, так как вектор сдвига  $t$ , налагающийся на две области, не параллелен плоскости дефекта. Все остальные дефекты являются С-доменами. На рис. 3 d и 3 f после поворота на  $\pi/2$  применен сдвиг на вектор  $t$ .

Как видно, образование КАГ невозможно в случае ориентации (001), но возможно для ориентаций (010) и (100), как будет показано далее.

На рис. 4 а показана бездефектная сверхструктура  $L1_0$ . Рис. 4 б–f показывают пять различных типов ПСД с ориентацией (100); плоскость дефекта заштрихована. Слева от плоскости дефекта во всех случаях располагается домен  $AABB$ . Справа от дефекта находится область  $AABB$  (рис. 4 а),  $BBAА$  (рис. 4 б),  $АВАВ$  (рис. 4 с),  $ВААВ$  (рис. 4 d),  $АВВА$  (рис. 4 е) и  $ВАВА$  (рис. 4 f). На рис. 4 б представлена КАГ, так как вектор сдвига  $t$  параллелен плоскости дефекта. Все остальные дефекты являются С-доменами. На рис. 4 d и 4 f после поворота на  $\pi/2$  применен сдвиг на вектор  $t$ .

Области  $AABB$  и  $BBAА$  формируют КАГ или НККАГ, поскольку они могут быть наложены сдвигом на вектор решетки. То же самое верно для доменов  $ABBA$  и  $BAAB$ , а также для доменов  $ABAB$  и  $BABA$ .

Домен  $AABB$  (или  $BBAА$ ) вместе с любым доменом, кроме  $BBAА$  (или  $AABB$ ), образуют  $C$ -домен. Точно так же домен  $ABBA$  (или  $BAAB$ ) вместе с любым доменом, кроме  $BAAB$  (или  $ABBA$ ), образуют  $C$ -домен. Домен  $ABAB$  (или  $BABA$ ) вместе с любым доменом, кроме  $BABA$  (или  $ABAB$ ), образуют  $C$ -домен.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что на нечетных координационных сферах вклад в энергию сублимации дают связи  $AA$ ,  $AB$  и  $BB$ , а на четных – вклад в энергию сублимации появляется только от связей  $AA$  и  $BB$ . Расчет энергии сублимации сплава проводили на единицу объема для первых восьми координационных сфер.

Как показали расчеты, в результате сдвига на решеточный вектор изменение сортов атомов четырех кубических сдвинутых решеток для векторов сдвига  $\mu_1=(0,0,0)$ ,  $\mu_2=(1,1,0)$  не меняет расположение сортов атомов  $A$  и  $B$ , тогда как  $\mu_3=(0,1,1)$  и  $\mu_4=(1,0,1)$  меняют местами сорта этих атомов. Изменение атомных сортов в результате преобразований точечной симметрии позволяет выявить энергетически эквивалентные представления сверхструктуры  $L1_0$ , которые имеют следующий вид:  $ABBA$ ,  $ABAB$ ,  $BAAB$ ,  $BABA$ .

В работе описаны планарные сверхструктурные дефекты в сверхструктуре  $L1_0$  с ориентацией  $(001)$  и  $(100)$ . Показано, что образование консервативной антифазной границы невозможно в случае ориентации  $(001)$ , но возможно для ориентаций  $(010)$  и  $(100)$ .

Метод, представленный в данной работе, позволяет проводить кристаллогеометрический анализ как бинарных, так и многокомпонентных упорядоченных сплавов с различными сверхструктурами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Starostenkov M.D., Dmitriev S.V., Bakaldin A.V. Antiphase boundary formation energies in  $L1_0$  and  $L1_1$  superstructures // Russian Physics Journal. 1993. Vol. 36. № 3. P. 242–246. DOI: [10.1007/BF00559628](https://doi.org/10.1007/BF00559628).
2. Kulkarni U.D., Hata S., Nakano T., Mitsuhashi M., Ikeda K., Nakashima H. Monte Carlo simulation of antiphase boundaries, growth of antiphase domains in  $Al_5Ti_3$  phase in Al-rich-TiAl intermetallics // Philosophical Magazine. 2011. Vol. 91. № 22. P. 3068–3078. DOI: [10.1080/14786435.2011.563761](https://doi.org/10.1080/14786435.2011.563761).
3. Khalikov A.R., Sharapov E.A., Valitov V.A., Galieva E.V., Korznikova E.A., Dmitriev S.V. Simulation of diffusion bonding of different heat resistant nickel-base alloys // Computation. 2020. Vol. 8. № 4. P. 1–12. DOI: [10.3390/computation8040102](https://doi.org/10.3390/computation8040102).
4. Bahamida S., Fnidiki A., Coisson M., Barrera G., Celegato F., Olivetti E.S., Tiberto P., Laggoun A., Boudissa M. Effect of the Al to  $L1_0$  transformation on the structure, magnetic properties of polycrystalline  $Fe_{56}Pd_{44}$  alloy thin films produced by thermal evaporation technique // Thin Solid Films. 2018. Vol. 668. P. 9–13. DOI: [10.1016/j.tsf.2018.10.013](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.10.013).
5. Voskoboinikov R. A contribution of  $L1_0$  ordered crystal structure to the high radiation tolerance of  $\gamma$ -TiAl intermetallics // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2019. Vol. 460. P. 92–97. DOI: [10.1016/j.nimb.2019.04.080](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.04.080).
6. Kumar S., Sharma K., Sharma G., Gupta A., Raghavendra Reddy V., Gome A., Das S.C. Effect of composition on  $L1_0$  ordering, structural and magnetic properties of  $Fe_{100-x}Pt_x$  alloy films prepared by controlled sputtering // Materials Today: Proceedings. 2021. Vol. 60. P. 945–948. DOI: [10.1016/j.matpr.2021.11.222](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.222).
7. Kohn A., Tal N., Elkayam A., Kovacs A., Li D., Wang S., Ghannadzadeh S., Hesjedal T., Ward R.C.C. Structure of epitaxial  $L1_0$ -FePt/MgO perpendicular magnetic tunnel junctions // Applied Physics Letters. 2013. Vol. 102. № 6. Article number 062403. DOI: [10.1063/1.4791576](https://doi.org/10.1063/1.4791576).
8. Rani P., Kashyap M.K., Singla R., Thakur J., Reshak A.H. Magnetism and magnetocrystalline anisotropy of tetragonally distorted  $L1_0$ -FeNi N alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 835. Article number 155325. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.155325](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155325).
9. Kozubski R., Kozlowski M., Wrobel J., Wejrzanowski T., Kurzydowski K.J., Goyhenex C., Pierron-Bohnes V., Renhofer M., Malinov S. Atomic ordering in nano-layered FePt: Multiscale Monte Carlo simulation // Computational Materials Science. 2010. Vol. 49. № 1 SUPPL. P. S80–S84. DOI: [10.1016/j.commatsci.2010.01.046](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.01.046).
10. Khromov K.Yu., Pankratov I.R., Vaks V.G. Generalized Ginzburg-Landau theory of antiphase, interphase boundaries in alloys ordered with a single order parameter:  $B2$ -,  $L1_0$ -type ordering // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 2005. Vol. 72. № 9. Article number 094207. DOI: [10.1103/PhysRevB.72.094207](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.094207).
11. Liu Y., Bierbrauer U., Seick C., Weber S.T., Hofherr M., Schmidt N.Y., Albrecht M., Steil D., Mathias S., Schneider H.C., Rethfeld B., Stadtmüller B., Aeschlimann M. Ultrafast magnetization dynamics of Mn-doped  $L1_0$  FePt with spatial inhomogeneity // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. Vol. 502. Article number 166477. DOI: [10.1016/j.jmmm.2020.166477](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166477).
12. Le Bouar Y., Loiseau A., Finel A. Origin of the complex wetting behavior in Co-Pt alloys // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 2003. Vol. 68. № 22. Article number 224203. DOI: [10.1103/PhysRevB.68.224203](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.224203).
13. Mohri T., Ohno M., Chen Y. First-principles calculations of phase equilibria, transformation dynamics of Fe-based alloys // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2006. Vol. 27. № 1. P. 47–53. DOI: [10.1361/105497106X92790](https://doi.org/10.1361/105497106X92790).
14. Zhang S., Qi W., Huang B. Size effect on order-disorder transition kinetics of FePt nanoparticles // Journal of Chemical Physics. 2014. Vol. 140. № 4. Article number 044328. DOI: [10.1063/1.4863350](https://doi.org/10.1063/1.4863350).
15. Khalikov A.R., Sharapov E.A., Korznikova E.A., Potekaev A.I., Starostenkov M.D., Galieva E.V., Dmitriev S.V. Monte Carlo Simulation of Diffusion

- Processes in Three-Component Alloys // *Russian Physics Journal*. 2019. Vol. 62. № 4. P. 691–697. DOI: [10.1007/s11182-019-01765-1](https://doi.org/10.1007/s11182-019-01765-1).
16. Shcherbinin S.A., Krylova K.A., Chechin G.M., Soboleva E.G., Dmitriev S.V. Delocalized nonlinear vibrational modes in fcc metals // *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*. 2022. Vol. 104. Article number 106039. DOI: [10.1016/j.cnsns.2021.106039](https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2021.106039).
  17. Varvaro G., Imperatori P., Laureti S., Cannas C., Ardu A., Plescia P., Capobianchi A. Synthesis of L1<sub>0</sub> alloy nanoparticles. Potential and versatility of the pre-ordered precursor reduction strategy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 846. Article number 156156. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.156156](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156156).
  18. Cherednichenko A.I., Zakharov P.V., Starostenkov M.D., Sysoeva M.O., Eremin A.M. Nonlinear supratransmission in a Pt<sub>3</sub>Al crystal at intense external influence // *Computer Research and Modeling*. 2019. Vol. 11. № 1. P. 109–117. DOI: [10.20537/2076-7633-2019-11-1-109-117](https://doi.org/10.20537/2076-7633-2019-11-1-109-117).
  19. Frommen C., Rösner H. Observation of long-period superstructures in chemically synthesised CoPt nanoparticles // *Materials Letters*. 2004. Vol. 58. № 1-2. P. 123–127. DOI: [10.1016/S0167-577X\(03\)00428-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00428-2).
  20. Khalikov A.R., Iskandarov A.M. Modeling of the Ordering Kinetics of a Binary Alloy via a Vacancy Diffusion Mechanism in the Solid Sphere Model // *Russian Physics Journal*. 2013. Vol. 55. № 12. P. 1470–1477. DOI: [10.1007/s11182-013-9980-0](https://doi.org/10.1007/s11182-013-9980-0).
  21. Zakharov P.V., Korznikova E.A., Dmitriev S.V., Ekomasov E.G., Zhou K., Surface discrete breathers in Pt<sub>3</sub>Al intermetallic alloy // *Surface Science*. 2019. Vol. 679. P. 1–5. DOI: [10.1016/j.susc.2018.08.011](https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.08.011).
  22. Zakharov P.V., Starostenkov M.D., Korznikova E.A., Eremin A.M., Lutsenko I.S., Dmitriev S.V. Excitation of Soliton-Type Waves in Crystals of the A<sub>3</sub>B Stoichiometry // *Physics of the Solid State*. 2019. Vol. 61. № 11. P. 2160–2166. DOI: [10.1134/S1063783419110416](https://doi.org/10.1134/S1063783419110416).
  23. Khalikov A.R., Starostenkov M.D., Korznikova E.A., Sharapov E.A., Dmitriev S.V. Structure, energy of planar superstructure defects in X<sub>2</sub>YZ Heusler alloys // *Intermetallics*. 2021. Vol. 137. Article number 107276. DOI: [10.1016/j.intermet.2021.107276](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107276).
- REFERENCES**
1. Starostenkov M.D., Dmitriev S.V., Bakaldin A.V. Antiphase boundary formation energies in L1<sub>0</sub> and L1<sub>1</sub> superstructures. *Russian Physics Journal*, 1993, vol. 36, no. 3, pp. 242–246. DOI: [10.1007/BF00559628](https://doi.org/10.1007/BF00559628).
  2. Kulkarni U.D., Hata S., Nakano T., Mitsuhashi M., Ikeda K., Nakashima H. Monte Carlo simulation of antiphase boundaries, growth of antiphase domains in Al<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub> phase in Al-rich-TiAl intermetallics. *Philosophical Magazine*, 2011, vol. 91, no. 22, pp. 3068–3078. DOI: [10.1080/14786435.2011.563761](https://doi.org/10.1080/14786435.2011.563761).
  3. Khalikov A.R., Sharapov E.A., Valitov V.A., Galieva E.V., Korznikova E.A., Dmitriev S.V. Simulation of diffusion bonding of different heat resistant nickel-base alloys. *Computation*, 2020, vol. 8, no. 4, pp. 1–12. DOI: [10.3390/computation8040102](https://doi.org/10.3390/computation8040102).
  4. Bahamida S., Fnidiki A., Coisson M., Barrera G., Celegato F., Olivetti E.S., Tiberto P., Laggoun A., Boudissa M. Effect of the Al1 to L1<sub>0</sub> transformation on the structure, magnetic properties of polycrystalline Fe<sub>56</sub>Pd<sub>44</sub> alloy thin films produced by thermal evaporation technique. *Thin Solid Films*, 2018, vol. 668, pp. 9–13. DOI: [10.1016/j.tsf.2018.10.013](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.10.013).
  5. Voskoboinikov R. A contribution of L1<sub>0</sub> ordered crystal structure to the high radiation tolerance of γ-TiAl intermetallics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2019, vol. 460, pp. 92–97. DOI: [10.1016/j.nimb.2019.04.080](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.04.080).
  6. Kumar S., Sharma K., Sharma G., Gupta A., Raghavendra Reddy V., Gome A., Das S.C. Effect of composition on L1<sub>0</sub> ordering, structural and magnetic properties of Fe<sub>100-x</sub>Pt<sub>x</sub> alloy films prepared by controlled sputtering. *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 60, pp. 945–948. DOI: [10.1016/j.matpr.2021.11.222](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.222).
  7. Kohn A., Tal N., Elkayam A., Kovács A., Li D., Wang S., Ghannadzadeh S., Hesjedal T., Ward R.C.C. Structure of epitaxial L1<sub>0</sub>-FePt/MgO perpendicular magnetic tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 2013, vol. 102, no. 6, article number 062403. DOI: [10.1063/1.4791576](https://doi.org/10.1063/1.4791576).
  8. Rani P., Kashyap M.K., Singla R., Thakur J., Reshak A.H. Magnetism and magnetocrystalline anisotropy of tetragonally distorted L1<sub>0</sub>-FeNi N alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 835, article number 155325. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.155325](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155325).
  9. Kozubski R., Kozłowski M., Wrobel J., Wejrzanowski T., Kurzydłowski K.J., Goyhenenx C., Pierron-Bohnes V., Rennhofer M., Malinov S. Atomic ordering in nano-layered FePt: Multiscale Monte Carlo simulation. *Computational Materials Science*, 2010, vol. 49, no. 1 SUPPL, pp. S80–S84. DOI: [10.1016/j.commatsci.2010.01.046](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.01.046).
  10. Khromov K.Yu., Pankratov I.R., Vaks V.G. Generalized Ginzburg-Landau theory of antiphase, interphase boundaries in alloys ordered with a single order parameter: B2-, L1<sub>0</sub>-type ordering. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2005, vol. 72, no. 9, article number 094207. DOI: [10.1103/PhysRevB.72.094207](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.094207).
  11. Liu Y., Bierbrauer U., Seick C., Weber S.T., Hofherr M., Schmidt N.Y., Albrecht M., Steil D., Mathias S., Schneider H.C., Rethfeld B., Stadtmüller B., Aeschlimann M. Ultrafast magnetization dynamics of Mn-doped L1<sub>0</sub> FePt with spatial inhomogeneity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, vol. 502, article number 166477. DOI: [10.1016/j.jmmm.2020.166477](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166477).
  12. Le Bouar Y., Loiseau A., Finel A. Origin of the complex wetting behavior in Co-Pt alloys. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2003, vol. 68, no. 22, article number 224203. DOI: [10.1103/PhysRevB.68.224203](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.224203).
  13. Mohri T., Ohno M., Chen Y. First-principles calculations of phase equilibria, transformation dynamics of Fe-based alloys. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2006, vol. 27, no. 1, pp. 47–53. DOI: [10.1361/105497106X92790](https://doi.org/10.1361/105497106X92790).

14. Zhang S., Qi W., Huang B. Size effect on order-disorder transition kinetics of FePt nanoparticles. *Journal of Chemical Physics*, 2014, vol. 140, no. 4, article number 044328. DOI: [10.1063/1.4863350](https://doi.org/10.1063/1.4863350).
15. Khalikov A.R., Sharapov E.A., Korznikova E.A., Potekav A.I., Starostenkov M.D., Galieva E.V., Dmitriev S.V. Monte Carlo Simulation of Diffusion Processes in Three-Component Alloys. *Russian Physics Journal*, 2019, vol. 62, no. 4, pp. 691–697. DOI: [10.1007/s11182-019-01765-1](https://doi.org/10.1007/s11182-019-01765-1).
16. Shcherbinin S.A., Krylova K.A., Chechin G.M., Soboleva E.G., Dmitriev S.V. Delocalized nonlinear vibrational modes in fcc metals. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 2022, vol. 104, article number 106039. DOI: [10.1016/j.cnsns.2021.106039](https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2021.106039).
17. Varvaro G., Imperatori P., Laureti S., Cannas C., Ardu A., Plescia P., Capobianchi A. Synthesis of  $L1_0$  alloy nanoparticles. potential and versatility of the pre-ordered precursor reduction strategy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 846, article number 156156. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.156156](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156156).
18. Cherednichenko A.I., Zakharov P.V., Starostenkov M.D., Sysoeva M.O., Eremin A.M. Nonlinear supratransmission in a  $Pt_3Al$  crystal at intense external influence. *Computer Research and Modeling*, 2019, vol. 11, no. 1, pp. 109–117. DOI: [10.20537/2076-7633-2019-11-1-109-117](https://doi.org/10.20537/2076-7633-2019-11-1-109-117).
19. Frommen C., Rösner H. Observation of long-period superstructures in chemically synthesised CoPt nanoparticles. *Materials Letters*, 2004, vol. 58, no. 1-2, pp. 123–127. DOI: [10.1016/S0167-577X\(03\)00428-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00428-2).
20. Khalikov A.R., Iskandarov A.M. Modeling of the Ordering Kinetics of a Binary Alloy via a Vacancy Diffusion Mechanism in the Solid Sphere Model. *Russian Physics Journal*, 2013, vol. 55, no. 12, pp. 1470–1477. DOI: [10.1007/s11182-013-9980-0](https://doi.org/10.1007/s11182-013-9980-0).
21. Zakharov P.V., Korznikova E.A., Dmitriev S.V., Ekomasov E.G., Zhou K., Surface discrete breathers in  $Pt_3Al$  intermetallic alloy. *Surface Science*, 2019, vol. 679, pp. 1–5. DOI: [10.1016/j.susc.2018.08.011](https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.08.011).
22. Zakharov P.V., Starostenkov M.D., Korznikova E.A., Eremin A.M., Lutsenko I.S., Dmitriev S.V. Excitation of Soliton-Type Waves in Crystals of the  $A_3B$  Stoichiometry. *Physics of the Solid State*, 2019, vol. 61, no. 11, pp. 2160–2166. DOI: [10.1134/S1063783419110416](https://doi.org/10.1134/S1063783419110416).
23. Khalikov A.R., Starostenkov M.D., Korznikova E.A., Sharapov E.A., Dmitriev S.V. Structure, energy of planar superstructure defects in  $X_2YZ$  Heusler alloys. *Intermetallics*, 2021, vol. 137, article number 107276. DOI: [10.1016/j.intermet.2021.107276](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107276).

## Planar superstructural defects in the alloys with $L1_0$ superstructure

© 2022

**Albert R. Khalikov**<sup>\*1,4</sup>, PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor  
**Yuri V. Bebikhov**<sup>2,5</sup>, PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor  
**Elena A. Korznikova**<sup>1,6</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor  
**Sergey V. Dmitriev**<sup>3,7</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics),  
 Professor, leading researcher

<sup>1</sup>Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)

<sup>2</sup>Mirny Polytechnic Institute (branch) of North-Eastern Federal University, Mirny (Russia)

<sup>3</sup>Institute of Physics of Molecules and Crystals of Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa (Russia)

\*E-mail: [khalikov.albert.r@gmail.com](mailto:khalikov.albert.r@gmail.com)

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3663-784X>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8366-4819>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5975-4849>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6744-4445>

Received 29.04.2022

Accepted 13.09.2022

**Abstract:** Planar superstructural defects have a great influence on the mechanical, functional properties of binary ordered alloys of the  $L1_0$  superstructure based on the fcc lattice, but there is no complete analysis of their structure and energy in the literature. For the  $L1_0$  superstructure alloys of the stoichiometric composition  $AB$ , the paper gives the expressions for calculating the sublimation energy and the energy of a planar superstructural defect in the model of hard coordination spheres and pair interatomic interactions. The crystal lattice tetragonality was not taken into account. The authors presented the ordered alloy structure as a union of four monoatomic simple cubic lattices, two of which are occupied by  $A$  atoms, and the other two by  $B$  atoms. This approach allows calculating the sublimation energy required for crystal evaporation. The first eight coordination spheres were taken into account in the work. The paper shows an algorithm for determining all possible geometrically different representations of the  $L1_0$  superstructure with the same sublimation energy, gives an expression for finding the planes of occurrence of all possible conservative antiphase boundaries. The study identified that the conservative and nonconservative antiphase boundaries, as well as conservative and nonconservative boundaries of  $C$ -domains are observed in the binary ordered alloys of the  $L1_0$  superstructure based on the fcc lattice. The algorithms described in this work make it possible to carry out a crystal-geometric analysis of planar defects in both binary and multi-component ordered alloys with various superstructures.

**Keywords:** planar superstructural defects;  $L1_0$  superstructure;  $C$ -domains; antiphase boundaries; fcc lattice.

**Acknowledgments:** The study was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “USATU” (agreement No. 075-03-2022-318/1) “Youth Research Laboratory of the REC “Metals and

Alloys under the Extreme Conditions” for E.A. Korznikova (calculations), grant NSh-4320.2022.1.2 for E.A. Korznikova (analysis, discussion of the results), grant RSF 21-12-00229 for S.V. Dmitriev (problem setting, research conceptualization).

**For citation:** Khalikov A.R., Bebikhov Yu.V., Korznikova E.A., Dmitriev S.V. Planar superstructural defects in the alloys with  $L1_0$  superstructure. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 3, pp. 90–98. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-90-98.

## Структура и механические свойства алюминиевого сплава АК12Д, подвергнутого обработке трением с перемешиванием

© 2022

**Халикова Гульнара Рашитовна**\*<sup>1,2,4</sup>, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры «Технологические машины и оборудование»,

доцент кафедры «Технология металлов в нефтегазовом машиностроении»

**Закирова Гульназ Рафаеловна**<sup>2</sup>, магистрант кафедры «Технологические машины и оборудование»

**Фархутдинов Артур Ильдарович**<sup>2</sup>, магистрант кафедры «Технология металлов в нефтегазовом машиностроении»

**Корзникова Елена Александровна**<sup>1,3,5</sup>, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий научно-исследовательской лабораторией «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях»

**Трифонов Вадим Геннадьевич**<sup>1,2,6</sup>, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, доцент кафедры «Технология металлов в нефтегазовом машиностроении»

<sup>1</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа (Россия)

<sup>2</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа (Россия)

<sup>3</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)

\*E-mail: [gulnara.r.khalikova@gmail.com](mailto:gulnara.r.khalikova@gmail.com)

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6712-8469>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5975-4849>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8187-1355>

Поступила в редакцию 26.04.2022

Принята к публикации 12.09.2022

**Аннотация:** Применение обработки трением с перемешиванием (ОТП) для модифицирования структуры сплавов системы Al–Si, в частности фрагментации крупных частиц кремния, может приводить к повышению уровня механических свойств. Данная работа направлена на локальное поверхностное упрочнение алюминиевого сплава АК12Д (система Al–Si–Cu–Ni–Mg) при ОТП и последующей упрочняющей термической обработке Т6. Исследовано влияние параметров ОТП и последующей термообработки на структуру, микротвердость и твердость сплава АК12Д. ОТП проводили при скоростях вращения и подаче обрабатывающего инструмента 2000 об/мин и 8, 16 мм/мин соответственно. Последующую упрочняющую термообработку Т6 проводили по стандартному режиму для сплава АК12Д. В работе показано, что обработка трением с перемешиванием при скорости вращения 2000 об/мин и скорости подачи 8 мм/мин способствовала формированию монолитной и бездефектной зоны обработки. Исследование показало, что формируемая микроструктура неоднородна из-за влияния различных термомеханических эффектов. Наиболее интенсивно структурные изменения протекали в зоне перемешивания. Обработка трением с перемешиванием и последующая термообработка привели к фрагментации первичных фаз и частичному растворению интерметаллидных частиц в  $\alpha$ -Al твердом растворе с последующим его распадом и образованием вторичных фаз. Кроме того, ОТП и последующая термообработка Т6 привела к формированию мелкозернистой структуры, близкой к равноосной. Значения микротвердости сплава АК12Д после исследуемой обработки изменялись немонотонно и зависели от структуры в различных зонах. При этом значения твердости по Бринеллю после ОТП и последующей термообработки увеличивались по сравнению с исходным термообработанным состоянием.

**Ключевые слова:** обработка трением с перемешиванием; термическая обработка; АК12Д; сплав Al–Si; структура; механические свойства.

**Благодарности:** Исследование по подбору режимов обработки трением с перемешиванием, макроструктурные исследования и измерения твердости выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01318.

Микроструктурные исследования на сканирующем электронном микроскопе и измерения микротвердости выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Структурные и физико-механические исследования материалов» ИПСМ РАН и поддержаны в рамках программы фундаментальных исследований и государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ.

Е.А. Корзникова благодарит за финансовую поддержку Министерство науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФГБОУ ВО «УГАТУ» (соглашение № 075-03-2022-318/1) «Молодежная научно-исследовательская лаборатория НОЦ "Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях"».

**Для цитирования:** Халикова Г.Р., Закирова Г.Р., Фархутдинов А.И., Корзникова Е.А., Трифонов В.Г. Структура и механические свойства алюминиевого сплава АК12Д, подвергнутого обработке трением с перемешиванием // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 3. С. 99–108. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-99-108.

## ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы относятся к наиболее распространенным видам конструкционных материалов. К ним активно применяются различные методы упрочнения, включающие деформационную и/или термическую обработку, модифицирование поверхности и их комбинации. В настоящее время все большую актуальность получают различные способы обработки поверхности материала, позволяющие получить локальное улучшение тех или иных свойств материала без создания дополнительных упрочняющих соединений. Поверхностное упрочнение алюминиевых сплавов заключается в улучшении химических, физических и механических свойств независимо от свойств материала основы.

На сегодняшний день существует широкое разнообразие традиционных методов поверхностного упрочнения алюминиевых сплавов. Однако существующие методы поверхностной обработки алюминиевых сплавов имеют множество недостатков, например, агломерацию частиц добавок и неравномерное их распределение по поверхности сплава, образование нежелательных фаз и межфазных реакций из-за высоких температур обработки, необходимость термической обработки или других дополнительных методов обработки, требующих сложного технологического оборудования, низкую эффективность обработки и т. д.

Альтернативным подходом поверхностного упрочнения алюминиевых сплавов, исключаящим подобного рода дефекты, является обработка трением с перемешиванием (ОТП), основанная на физических принципах сварки трением с перемешиванием.

В настоящее время применение ОТП как метода поверхностного упрочнения опробовано на широком спектре композиций алюминиевых сплавов [1; 2]. В частности, ОТП успешно применяется для модифицирования в твердофазном состоянии сплавов системы Al-Si. Указанный подход актуален для этих сплавов, т. к. они часто обладают низкими механическими свойствами из-за отсутствия в их микроструктуре крупных частиц кремния [3; 4]. Например, в работе [5] показано, что ОТП литого сплава Al-12 вес. % Si приводит к значительному измельчению микроструктуры и однородному распределению эвтектических частиц Si. Среднее значение микротвердости сплава, обработанного методом ОТП, примерно на 21 % выше среднего значения микротвердости литого сплава. Аналогичные результаты продемонстрированы на литом алюминиевом сплаве А356 [6]. ОТП привела к значительному дроблению крупных игольчатых частиц Si и фрагментации дендритной микроструктуры, способствовала однородному распределению частиц Si в алюминиевой матрице и почти полностью устранила всю пористость отливки. Такие микроструктурные изменения значительно улучшили механические свойства сплава А356, в частности относительное удлинение. Кроме того, авторы работы [6] показали, что при последующей упрочняющей термообработке Т6 сплава А356 (предварительно обработанного трением с перемешиванием) предел прочности при растяжении и относительное удлинение образцов значительно выше, чем в литом состоянии. Однако как обработанные трением с перемешиванием, так и литые образцы сплава А356 показали одинаковый предел текучести.

Цель работы – оценка возможности локального поверхностного упрочнения алюминиевого сплава АК12Д в твердофазном состоянии путем ОТП и упрочняющей термообработки с учетом выявленных структурных изменений.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе был рассмотрен промышленный алюминиевый сплав АК12Д со следующим химическим составом: Al-12,8%Si-1,67%Cu-1,03%Ni-0,84%Mg-0,33%Mn-0,23%Co-0,24%Fe (вес. %). Горячепрессованный прутки из сплава АК12Д был подвержен горячей деформации осадкой на 50 % при температуре 450 °С. Конечная толщина заготовки после осадки составила 12 мм. Деформированная заготовка была механически обработана с чистотой поверхности 0,6 Ra.

ОТП проводилась на модернизированном универсальном фрезерном станке. Применялся обрабатывающий инструмент с конусообразным пином. Обрабатывающий инструмент вводился в сплав АК12Д по нормали к поверхности заготовки до соприкосновения его плечиков с поверхностью, подлежащей ОТП. Скоростные режимы обрабатывающего инструмента составили: скорость вращения  $\omega$  – 2000 об/мин, скорость подачи  $v$  – 8 и 16 мм/мин. Упрочняющую термообработку проводили по следующему режиму: закалка при температуре 520 °С и последующее искусственное старение при 190 °С в течение 10 часов. Структурные изменения оценивали в исходном термообработанном состоянии (АК12Д-Т6), а также в состоянии после ОТП с последующей термообработкой (АК12Д-ОТП-Т6). Поперечные сечения обработанных заготовок были подготовлены для макро- и микроструктурного анализа. Для исследований микроструктуры АК12Д-ОТП-Т6 и для анализа зеренной структуры обоих состояний образцы подвергались травлению в растворе 60 мл H<sub>2</sub>O + 35 мл HNO<sub>3</sub> + 5 мл HF. Детали микроструктуры поперечных сечений образцов АК12Д-ОТП-Т6 были проанализированы с помощью оптического микроскопа Zeiss Axio Scope.A1. Микроструктурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Mira 3LMH с применением детекторов вторичных электронов (SE) и обратно рассеянных электронов (BSE).

Количественную оценку средней площади ( $S$ ) и объемной доли ( $V$ ) частиц первичных (Pr) и вторичных (Sec) фаз проводили на полированной поверхности образцов с применением методик компьютерного анализа путем графического выделения группы каждой из исследуемых фаз. Для каждой зоны обработки количественные измерения проводили на равных по площади участках. Средний размер зерен оценивали методом случайных секущих на пяти полях зрения. При оценке первичных и вторичных упрочняющих фаз, а также зеренной структуры измеряли не менее 300 структурных элементов.

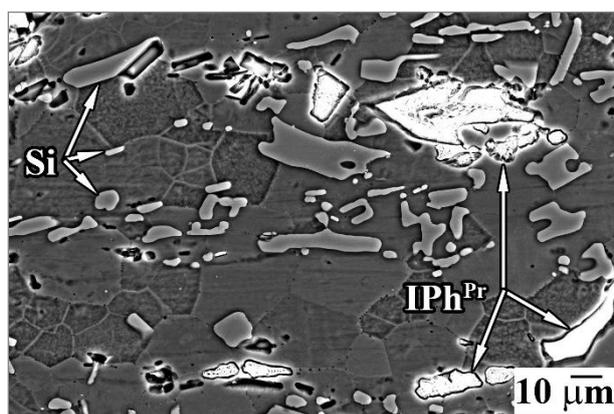
Оценка влияния формируемой структуры сплава АК12Д после ОТП и последующей термообработки на механические свойства сплава была произведена путем измерения микротвердости по Виккерсу и твердости по Бринеллю. Механические свойства оценивались в обоих состояниях: АК12Д-Т6 и АК12Д-ОТП-Т6. Микро-

твердость по Виккерсу определяли на микротвердомере Ахiovert-100 А под нагрузкой 100 г. Твердость по Роквеллу определяли на приборе для определения твердости по Роквеллу ТР 5006. Полученные значения твердости HRВ переводили в значения НВ. Обработка результатов проводилась с доверительной вероятностью 95 %.

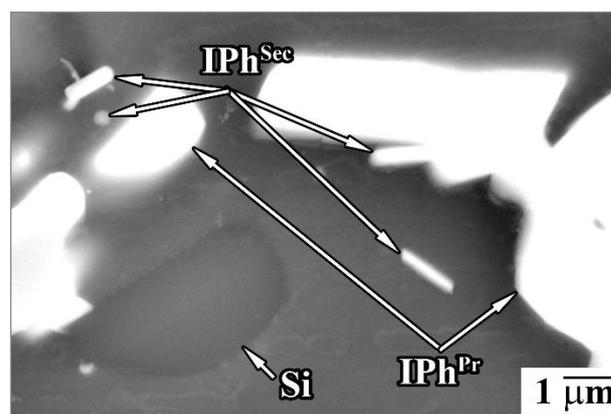
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Исходная микроструктура

На рис. 1 представлена типичная микроструктура исходного состояния алюминиевого сплава АК12Д после упрочняющей термической обработки. Сплав АК12Д-Т6 содержит некоторое количество первичных интерметаллидных фаз и кремния, расположенных по направлению течения материала в процессе предварительной горячей деформации (рис. 1 а), а также некоторое количество вторичных упрочняющих фаз (рис. 1 б). Согласно [7] в сплавах системы Al–Si–Cu–Ni–Mg–Mn–Fe, богатых кремнием, кроме (Al+Si) эвтектики можно ожидать присутствия следующих первичных фаз кристаллизационного происхождения:  $Al_5FeSi$ ,  $Al_8Fe_2Si$ ,  $Al_{15}(Fe, Mn)_2Si$ ,  $FeNiAl_9$ ,  $Al_8FeMg_3Si_6$ ,  $Al_3Ni$ ,  $Al_7Cu_4Ni$ ,  $Al_3(Ni, Cu)_2$ ,  $Al_2Cu$ ,  $Mg_2Si$ ,  $Al_6Cu_2Mg_8Si_5$ . При использовании упрочняющей термообработки возможно образование метастабильных вторичных упрочняющих фаз, таких как  $Al_2Cu$ ,  $Mg_2Si$ ,  $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ ,  $Al_2CuMg$ . Количественная оценка фаз в сплаве АК12Д-Т6 приведена в таблице 1. Зеренная структура сплава в исходном термообработанном состоянии рекристаллизована со средним размером зерен  $11,5 \pm 0,4$  мкм. Микротвердость и твердость исходного сплава АК12Д-Т6 составляет  $143 \pm 2$  НВ и 103 НВ соответственно.



*a*



*b*

**Рис. 1.** Типичная микроструктура сплава АК12Д в исходном термообработанном состоянии:

*a* – первичные фазы и зеренная микроструктура; *b* – первичные и вторичные фазы.

Белые частицы – интерметаллидные фазы, серые частицы – кремний (BSE-режим съемки)

Примечание. Данные, свидетельствующие о цветовой гамме интерметаллидных фаз и частиц кремния в сплавах Al–Si на СЭМ-изображениях в BSE-режиме съемки приведены, например, в ранней публикации авторов настоящей работы [8]

**Fig. 1.** Typical AK12D alloy microstructure in the initial thermally treated state:

*a* – primary phases and grained microstructure; *b* – primary and secondary phases.

White particles – intermetallide phases, gray particles – silicon (BSE exposure mode)

Note. Data indicating colors of intermetallide phases and silicon particles in Al–Si alloys in SEM-images in the BSE exposure modes are reproduced, for example, in previous publications of authors of this paper [8]

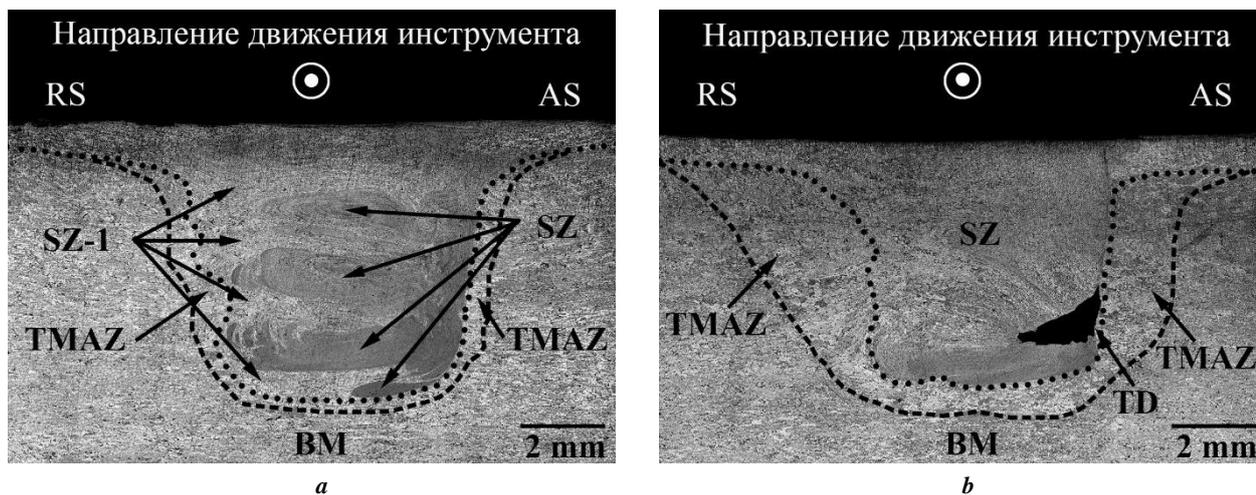
### Макроструктура после ОТП и упрочняющей термообработки

Типичные макроструктуры сплава АК12Д после обработки трением с перемешиванием приведены на рис. 2. При скоростях деформации  $\omega=2000$  об/мин и  $v=8$  мм/мин зона обработки имеет чашеобразную форму (рис. 2 а). Эта зона вытянута и несимметрична вдоль центральной линии зоны перемешивания. Ближе к поверхности заготовки зона обработки резко расширяется. При скоростях деформации  $\omega=2000$  об/мин и  $v=16$  мм/мин зона обработки имеет также чашеобразную форму с равномерным расширением ее границ к поверхности заготовки и имеет туннельный дефект с наступающей стороны (рис. 2 б).

### Микроструктура после ОТП и упрочняющей термообработки

Влияние ОТП и последующей термообработки на изменение структуры сплава АК12Д показано на рис. 2 а. На изображениях микроструктуры сплава АК12Д-ОТП-Т6 можно выделить зону перемешивания (SZ), зону термомеханического воздействия (ТМАЗ) и зону основного металла (ВМ), соответствующую исходному термообработанному состоянию.

Более детальное исследование образцов АК12Д-ОТП-Т6 показало, что в зоне перемешивания структура имеет сложное строение (рис. 2 а). С противоположных сторон зоны перемешивания наблюдаются выгибающиеся участки с различной структурой (темные участки в AS и светлые участки в RS), которые чередуются в ее центральной части (рис. 2 а). Структурный узор зоны перемешивания похож на узор «луковичных колец», что является типичной особенностью, наблюдаемой в области перемешивания после обработки/сварки трением



**Рис. 2.** Оптические макрофотографии, показывающие различные зоны в сплаве АК12Д после ОТП:  
**a** – при  $\omega=2000$  об/мин и  $v=8$  мм/мин; **b** – при  $\omega=2000$  об/мин и  $v=16$  мм/мин.  
 RS – отступающая сторона; AS – наступающая сторона; SZ – зона перемешивания;  
 TMAZ – зона термомеханического воздействия; BM – основной металл; TD – туннельный дефект  
**Fig. 2.** Optical macrophotographs indicating various zones in the AK12D alloy after FSP:  
**a** – at  $\omega=2000$  rpm and  $v=8$  mm/min; **b** – at  $\omega=2000$  rpm and  $v=16$  mm/min.  
 RS – retreating side; AS – attacking side; SZ – stirring zone;  
 TMAZ – thermomechanical action zone; BM – base metal; TD – tunnel defect

с перемешиванием, с некоторыми отличиями в структуре «луковичных колец» сплава, которые можно объяснить размером пина.

В процессе ОТП имеет место интенсивное дробление первичных фаз и частичное растворение интерметаллидных частиц в  $\alpha$ -Al твердом растворе (рис. 3, таблица 1). Кроме того, с наступающей стороны зоны обработки дробление и растворение первичных фаз происходит интенсивнее (темные участки SZ, рис. 4 а), чем с отступающей стороны (светлые участки SZ-1,

рис. 4 б). В зоне SZ средняя площадь вторичных фаз меньше по сравнению с зоной SZ-1, а их объемная доля больше (таблица 1). В зоне TMAZ наблюдаются раздробленные частицы первичных фаз (рис. 3), расположенные по направлению течения материала вблизи зоны перемешивания при ОТП, и выделение некоторого количества вторичных фаз (рис. 4 с). Средняя площадь первичных фаз несколько уменьшается по сравнению с исходным состоянием, при этом их объемная доля не меняется (таблица 1).

**Таблица 1.** Количественная оценка микроструктуры и механические свойства сплава АК12Д в исходном термообработанном состоянии (АК12Д-Т6) и после ОТП при  $\omega=2000$  об/мин и  $v=16$  мм/мин и последующей термообработке (АК12Д-ОТП-Т6)  
**Table 1.** Quantitative assessment of microstructure and mechanical properties of the AK12D alloy in the initial thermally treated state (AK12D-T6) and after FSP at  $\omega=2000$  rpm and  $v=16$  mm/min and further thermal treatment (AK12D-FSP-T6)

Состояние		АК12Д-Т6		АК12Д-ОТП-Т6					
		Зоны		SZ		SZ-1		TMAZ	
		S, мкм <sup>2</sup>	V, %						
Si	Pr	45,9±5,7	13±1	7,4±0,5	13±1	13,9±1,1	12±1	32,7±3,6	13±1
	IPh	39,9±4,0	8±1	2,0±0,4	3±1	5,2±1,2	5±1	22,4±6,5	7±1
	Sec	0,026±0,005	1±0,5	0,035±0,002	6±0,5	0,043±0,004	4±0,5	0,035±0,005	1±0,5
<b>d, мкм</b>		11,5±0,4		3,3±0,1		10,3±0,2		9,6±0,5	
<b>HV0,1</b>		143±2		134±2		147±3		137±3	
<b>HB</b>		103		128					

Примечание: S – средняя площадь, V – объемная доля Pr (первичных фаз) Si и IPh (интерметаллидных) частиц, а также Sec (вторичных фаз), d – средний размер зерен, HV, HB – механические свойства.

Note: S – average area, V – volume ratio Pr (primary phases) of Si and IPh (intermetallide) particles and Sec (secondary phases), d – average grain diameter, HV, HB – mechanical properties.

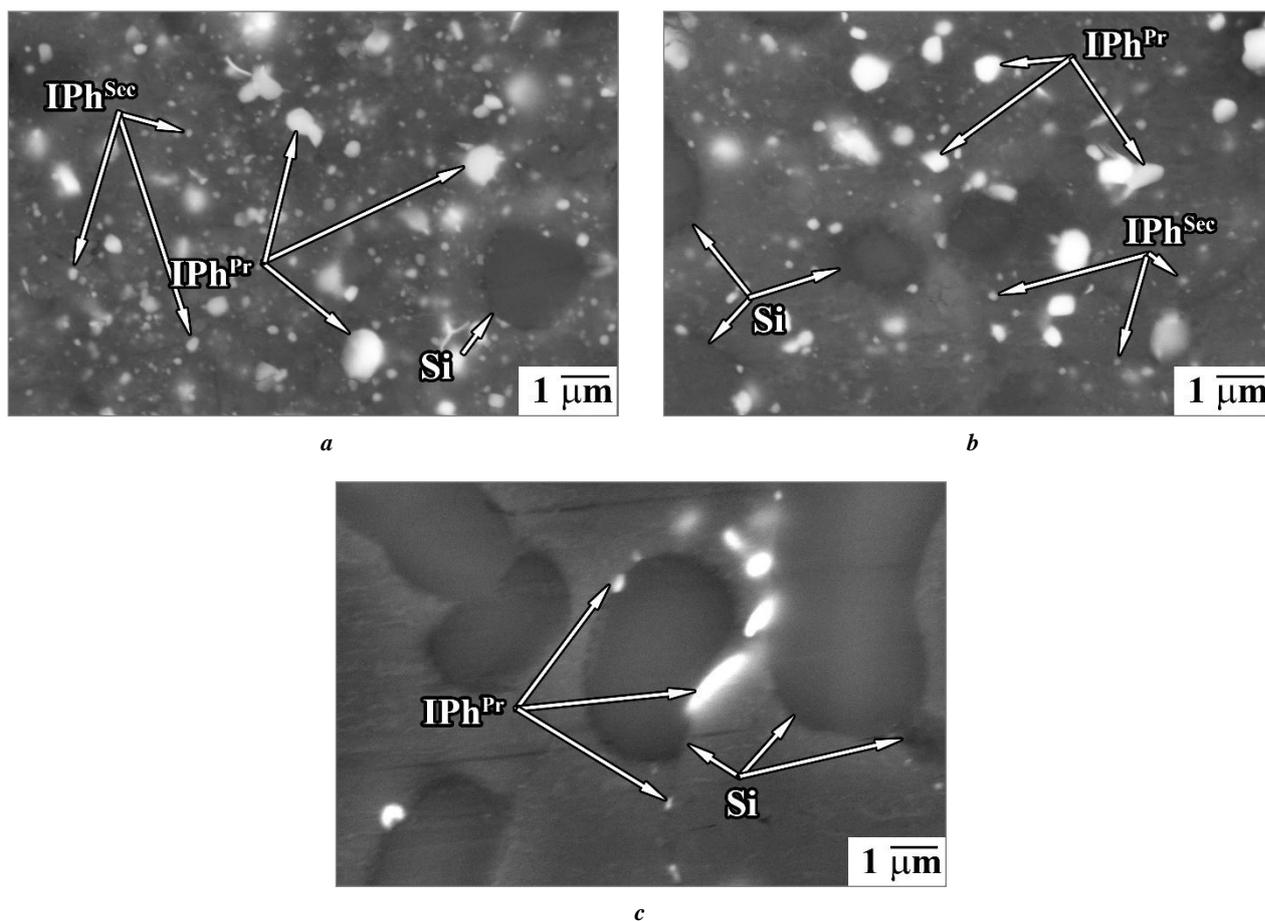


**Рис. 3.** Типичная микроструктура перехода между зоной TMAZ и зоной SZ в сплаве АК12Д после ОТП при  $\omega=2000$  об/мин и  $v=16$  мм/мин и последующей термообработки.

Белые частицы – интерметаллидные фазы, серые частицы – кремний (BSE-режим съемки)

**Fig. 3.** Typical microstructure of a passage between the TMAZ and SZ zones in the AK12D alloy after FSP at  $\omega=2000$  rpm and  $v=16$  mm/min and further thermal treatment.

White particles – intermetallide phases, gray particles – silicon (BSE exposure mode)



**Рис. 4.** Типичные микроструктуры сплава АК12Д после ОТП при  $\omega=2000$  об/мин и  $v=16$  мм/мин и последующей термообработки:

**a** – зона перемешивания SZ, **b** – зона перемешивания SZ-1, **c** – зона TMAZ.

Белые частицы – интерметаллидные фазы, серые частицы – кремний (BSE-режим съемки)

**Fig. 4.** Typical microstructures of the AK12D alloy after FSP at  $\omega=2000$  rpm and  $v=16$  mm/min and further thermal treatment: **a** – stirring zone SZ, **b** – stirring zone SZ-1, **c** – TMAZ zone.

White particles – intermetallide phases, gray particles – silicon (BSE exposure mode)

Анализ зеренной структуры показал, что ОТП и последующая термообработка приводят к формированию в зоне перемешивания мелкозернистой структуры, близкой к равноосной (рис. 5). Средний размер зерен сплава АК12Д-Т6 и АК12Д-ОТП-Т6 в различных зонах приведен в таблице 1.

### Механические свойства

Измерения микротвердости проводили в каждой структурной зоне. Результаты измерений приведены в таблице 1. Видно, что микротвердость в зоне SZ несколько меньше, чем в зоне SZ-1. При этом в зоне TMAZ микротвердость не меняется по сравнению с исходным состоянием. Как показали результаты, значения твердости по Бринеллю увеличиваются со 103 НВ для сплава АК12Д-Т6 до 128 НВ для сплава АК12Д-ОТП-Т6.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В зависимости от параметров обработки трением с перемешиванием, геометрии пина, температуры заготовки и ее теплопроводности наблюдаются различные формы зоны перемешивания [9]. Образование чашеобразной зоны, наблюдаемой в данной работе (рис. 2 а), является результатом экстремальной пластической деформации в условиях разогрева от трения между плечиками обрабатывающего инструмента и материалом во время ОТП [10]. Однако в зависимости от параметров обработки могут образовываться различные типы дефектов [11]. Обработка трением с перемешиванием со скоростью подачи 16 мм/мин приводит к образованию туннельного дефекта с наступающей стороны (рис. 2 б). Это связано с незначительным тепловыделением при трении между обрабатывающим инструментом и заготовкой в процессе ОТП, и, как следствие, меньшими пиковыми температурами материала в зоне перемешивания при заданной скорости подачи. При этом значение напряжения течения материала становится недостаточным для его пластической деформации

[12]. В процессе ОТП материал перетекает от отступающей стороны (RS) к наступающей стороне (AS). При этом более низкая температура с отступающей стороны не позволяет достичь требуемого напряжения течения материала в наступающей стороне, из-за чего и появляется дефект. Более высокая температура в зоне контакта между плечиками обрабатывающего инструмента и заготовкой предполагает, что материал под плечиками будет пластически деформироваться в области наступающей стороны. Однако, поскольку температура пина обрабатывающего инструмента ниже [9], пластическая деформация материала в контакте с ним гораздо меньше, что приводит к образованию пустот в виде туннельного дефекта (рис. 2 б).

Отмеченное ранее сложное строение зоны перемешивания сплава является результатом комплексного течения материала по контуру движения инструмента, которое сопровождается образованием сложноорганизованной многозародышевой зоны перемешивания с небольшими отдельными вихревыми областями, которые, например, описаны в [13]. Луковичные кольца, которые характеризуются прогрессивно уменьшающимися по радиусу окружностями и приобретают конфигурацию трубки [14], наблюдающиеся в отдельных вихревых областях, являются результатом сложного пластического течения материала из-за вращательного и поступательного движения обрабатывающего инструмента, происходящего во время обработки трением с перемешиванием [15, 16]. Каждая из окружностей является результатом разных уровней пластической деформации материала [17].

ОТП можно рассматривать как локальный процесс горячей деформации, при котором микроструктурные изменения в зоне обработки обусловлены термомеханическими эффектами вследствие трения между инструментом и заготовкой и пластической деформацией вокруг вращающегося пина. Температурный градиент, инициированный неоднородным распределением выделяемой теплоты от трения, приводит к соответствующему различию фрагментации первичных фаз, частичному

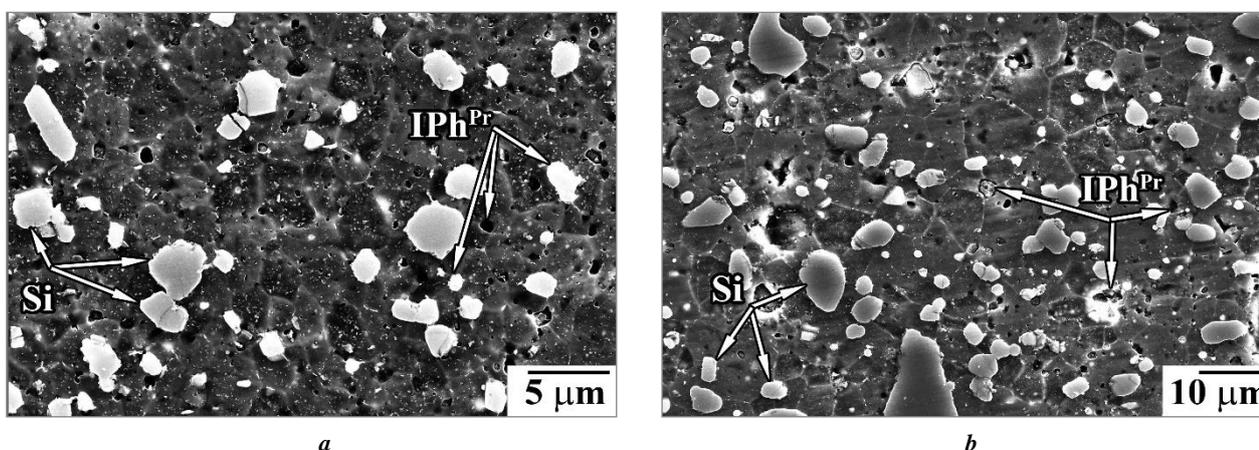


Рис. 5. Типичные зеренные микроструктуры сплава АК12Д после ОТП при  $\omega=2000$  об/мин и  $v=16$  мм/мин и последующей термообработки:

*a* – зона перемешивания SZ; *b* – зона перемешивания SZ-1 (SE-режим съемки)

Fig. 5. Typical grained microstructures of the AK12D alloy after FSP at  $\omega=2000$  rpm and  $v=16$  mm/min and further thermal treatment: *a* – stirring zone SZ; *b* – stirring zone SZ-1 (SE-exposure mode)

растворению интерметаллидных частиц и формированию ряда выделений от центра зоны перемешивания до основного металла. Последующая термическая обработка приводит к распаду пересыщенного  $\alpha$ -Al твердого раствора с образованием дисперсных частиц вторых фаз. В зависимости от термомеханических воздействий при ОТП, влияющих на растворение первичных интерметаллидных фаз, соответственно изменяется средняя площадь и объемная доля выделений после термической обработки.

Известно, что высокотемпературное воздействие после обработки/сварки трением с перемешиванием может оказывать совершенно различное влияние на стабильность зеренной структуры [18–20]. В исследуемом сплаве после ОТП и последующей термообработки сохраняется мелкозернистая структура. Это можно объяснить наличием в структуре сплава большого количества фрагментированных избыточных фаз, стабилизирующих рост рекристаллизованных зерен при последующей термообработке. Аналогичные результаты приведены, например, в работе [20]. Разница в среднем размере зерен с наступающей и отступающей сторон связана с различной объемной долей избыточных фаз, и, следовательно, различным межчастичным расстоянием в зонах SZ и SZ-1.

Наблюдаемые структурные изменения в незначительной степени влияют на изменение микротвердости в зоне обработки по сравнению с основным металлом после упрочняющей термообработки (таблица 1). Разница в повышении микротвердости в зоне SZ-1 происходит из-за наличия большей объемной доли крупных первичных и вторичных фаз, чем в зоне SZ. Кроме того, формирование более мелкого размера зерен в зоне SZ не оказывает существенного влияния на изменения микротвердости. При этом в зоне TMAZ микротвердость не меняется по сравнению с исходным состоянием. В процессе ОТП и последующей термообработки в зоне TMAZ наблюдается дробление первичных фаз без изменения их объемной доли, а также незначительное изменение среднего размера зерен, что в сумме не оказывает значительного влияния на изменение микротвердости. Поскольку исследуемый сплав является высоколегированным с большим количеством крупных первичных и вторичных фаз, то измерение микротвердости в локальных точках не дает в данном случае какой-либо важной информации. Целесообразнее всего будет провести анализ изменения твердости по Бринеллю при усреднении данных с учетом неоднородности микроструктуры. Как показали результаты, значения твердость по Бринеллю увеличиваются со 103 НВ для сплава АК12Д-Т6 до 128 НВ для сплава АК12Д-ОТП-Т6. Это связано с измельчением первичных фаз и выделением большей доли дисперсных вторичных частиц. Аналогичное повышение твердости было показано на ряде алюминиевых сплавов, зеренная структура которых не претерпевала аномальный рост в процессе последующей термообработки [20].

Наблюдаемые в данной работе результаты исследований представляют практический интерес для разработки технологических решений локального поверхностного упрочнения промышленных алюминиевых сплавов системы Al–Si с высоким уровнем механических свойств.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В данной работе показано, что обработка трением с перемешиванием при  $\omega=2000$  об/мин и  $v=8$  мм/мин и последующая упрочняющая термообработка Т6 приводят к формированию монолитной и бездефектной области перемешивания в алюминиевом сплаве АК12Д.

Установлено, что зона обработки имеет чашеобразную вытянутую форму, несимметричную относительно центральной линии.

Исследования показали, что ОТП и последующая термообработка Т6 привели к формированию неоднородной микроструктуры в сплаве АК12Д. В зоне перемешивания (SZ) имело место интенсивное дробление и частичное растворение первичных фаз в  $\alpha$ -Al твердом растворе с последующим его распадом и образованием вторичных частиц. Кроме того, в зоне SZ формировалась мелкозернистая структура, близкая к равноосной, с минимальным средним размером зерен  $3,3\pm 0,1$  мкм. В зоне термомеханического воздействия (TMAZ) наблюдалась фрагментация первичных фаз без изменения их объемной доли, а также незначительное уменьшение среднего размера исходных зерен. В зоне TMAZ структура вытягивалась по направлению течения материала вблизи зоны перемешивания.

Максимальная микротвердость наблюдалась в зоне перемешивания с отступающей стороны и достигала значений  $147\pm 3$  НВ, минимальные значения микротвердости имели место в зоне перемешивания с наступающей стороны –  $134\pm 2$  НВ. Микротвердость в зоне TMAZ составила  $137\pm 3$  НВ, что несколько ниже данной характеристики в исходном термообработанном состоянии ( $143\pm 2$  НВ).

Твердость по Бринеллю увеличивалась со 103 НВ в исходном термообработанном состоянии до 128 НВ в состоянии после ОТП и последующей термообработки Т6.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heidarzadeh A., Mironov S., Kaibyshev R., Çam G., Simar A., Gerlich A., Khodabakhshi F., Mostafaei A., Field D.P., Robson J.D., Deschamps A., Withers P.J. Friction stir welding/processing of metals and alloys: a comprehensive review on microstructural evolution // *Progress in Materials Science*. 2021. Vol. 117. Article number 100752. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2020.100752](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100752).
2. Zykova A.P., Tarasov S.Yu., Chumaevskiy A.V., Kolubaev E.A. A Review of friction stir processing of structural metallic materials: process, properties, and methods // *Metals*. 2020. Vol. 10. № 6. Article number 772. DOI: [10.3390/met10060772](https://doi.org/10.3390/met10060772).
3. Cheng W., Liu C.Y., Ge Z.J. Optimizing the mechanical properties of Al–Si alloys through friction stir processing and rolling // *Materials Science and Engineering A*. 2021. Vol. 804. Article number 140786. DOI: [10.1016/j.msea.2021.140786](https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.140786).
4. Abboud J., Mazumder J. Developing of nano sized fibrous eutectic silicon in hypereutectic Al–Si alloy by laser remelting // *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10. № 1. Article number 12090. DOI: [10.1038/s41598-020-69072-1](https://doi.org/10.1038/s41598-020-69072-1).
5. Sun H., Yang S., Jin D. Improvement of microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of cast

- Al–12Si alloy by friction stir processing // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2018. Vol. 71. № 4. P. 985–991. DOI: [10.1007/s12666-017-1232-5](https://doi.org/10.1007/s12666-017-1232-5).
6. Ma Z.Y., Sharma S.R., Mishra R.S. Microstructural modification of as-cast Al-Si-Mg alloy by friction stir processing // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2006. Vol. 37. № 11. P. 3323–3336. DOI: [10.1007/BF02586167](https://doi.org/10.1007/BF02586167).
  7. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2010. 511 с.
  8. Халикова Г.Р., Корзникова Г.Ф., Трифонов В.Г. Фазовые изменения в композиционном сплаве АК12ММgN-18%SiCp после интенсивной пластической деформации и отжига // *Письма о материалах*. 2017. Т. 7. № 1. С. 3–7. DOI: [10.22226/2410-3535-2017-1-3-7](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-1-3-7).
  9. Mishra R.S., Ma Z.Y. Friction stir welding and processing // *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2005. Vol. 50. № 1-2. P. 1–78. DOI: [10.1016/j.mser.2005.07.001](https://doi.org/10.1016/j.mser.2005.07.001).
  10. Sato Y.S., Kokawa H., Enomoto M., Jogan S. Microstructural evolution of 6063 aluminum during friction-stir welding // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 1999. Vol. 30. № 9. P. 2429–2437. DOI: [10.1007/s11661-999-0251-1](https://doi.org/10.1007/s11661-999-0251-1).
  11. Smith Ch.B. Chapter 11. Robots and Machines for Friction Stir Welding/Processing // *Friction stir welding and processing*. Ohio: ASM International, 2007. P. 219–233.
  12. Hirata T., Oguri T., Hideki H., Tanaka T., Chung S.W., Takigawa Y., Higashi K. Influence of friction stir welding parameters on grain size and formability in 5083 aluminum alloy // *Materials Science and Engineering A*. 2007. Vol. 456. № 1-2. P. 344–349. DOI: [10.1016/j.msea.2006.12.079](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.079).
  13. Kalashnikova T., Chumaevskii A., Kalashnikov K., Fortuna S., Kolubaev E., Tarasov S. Microstructural analysis of friction stir butt welded Al-Mg-Sc-Zr alloy heavy gauge sheets // *Metals*. 2020. Vol. 10. № 6. P. 1–20. DOI: [10.3390/met10060806](https://doi.org/10.3390/met10060806).
  14. Srivatsan T.S., Vasudevan S., Park L. The tensile deformation and fracture behavior of friction stir welded aluminum alloy 2024 // *Materials Science and Engineering A*. 2007. Vol. 466. № 1-2. P. 235–245. DOI: [10.1016/j.msea.2007.02.100](https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.100).
  15. Adamowski J., Gambaro C., Lertora E., Ponte M., Szkodo M. Analysis of FSW welds made of aluminium alloy AW6082-T6 // *International OCSCO World Press*. 2007. Vol. 28. № 8. P. 453–460.
  16. Krishnan K.N. On the formation of onion rings in friction stir welds // *Materials Science and Engineering A*. 2002. Vol. 327. № 2. P. 246–251. DOI: [10.1016/S0921-5093\(01\)01474-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01474-5).
  17. Xu S., Deng X. A study of texture patterns in friction stir welds // *Acta Materialia*. 2008. Vol. 56. № 6. P. 1326–1341. DOI: [10.1016/j.actamat.2007.11.016](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.016).
  18. Chen X.-G., da Silva M., Gougeon P., St-Georges L. Microstructure and mechanical properties of friction stir welded AA6063–B4C metal matrix composites // *Materials Science and Engineering A*. 2009. Vol. 518. № 1-2. P. 174–184. DOI: [10.1016/j.msea.2009.04.052](https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.04.052).
  19. Dialami N., Cervera M., Chiumenti M. Defect formation and material flow in friction stir welding // *European Journal of Mechanics, A/Solids*. 2020. Vol. 80. Article number 103912. DOI: [10.1016/j.euromechsol.2019.103912](https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2019.103912).
  20. Maji P., Nath R.K., Karmakar R., Paul P., Meitei R.K.B., Ghosh S.K. Effect of post processing heat treatment on friction stir welded/processed aluminum based alloys and composites // *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*. 2021. Vol. 35. P. 96–105. DOI: [10.1016/j.cirpj.2021.05.014](https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2021.05.014).

## REFERENCES

1. Heidarzadeh A., Mironov S., Kaibyshev R., Çam G., Simar A., Gerlich A., Khodabakhshi F., Mostafaei A., Field D.P., Robson J.D., Deschamps A., Withers P.J. Friction stir welding/processing of metals and alloys: a comprehensive review on microstructural evolution. *Progress in Materials Science*, 2021, vol. 117, article number 100752. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2020.100752](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100752).
2. Zykova A.P., Tarasov S.Yu., Chumaevskiy A.V., Kolubaev E.A. A Review of friction stir processing of structural metallic materials: process, properties, and methods. *Metals*, 2020, vol. 10, no. 6, article number 772. DOI: [10.3390/met10060772](https://doi.org/10.3390/met10060772).
3. Cheng W., Liu C.Y., Ge Z.J. Optimizing the mechanical properties of Al–Si alloys through friction stir processing and rolling. *Materials Science and Engineering A*, 2021, vol. 804, article number 140786. DOI: [10.1016/j.msea.2021.140786](https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.140786).
4. Abboud J., Mazumder J. Developing of nano sized fibrous eutectic silicon in hypereutectic Al–Si alloy by laser remelting. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, no. 1, article number 12090. DOI: [10.1038/s41598-020-69072-1](https://doi.org/10.1038/s41598-020-69072-1).
5. Sun H., Yang S., Jin D. Improvement of microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of cast Al–12Si alloy by friction stir processing. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2018, vol. 71, no. 4, pp. 985–991. DOI: [10.1007/s12666-017-1232-5](https://doi.org/10.1007/s12666-017-1232-5).
6. Ma Z.Y., Sharma S.R., Mishra R.S. Microstructural modification of as-cast Al-Si-Mg alloy by friction stir processing. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 2006, vol. 37, no. 11, pp. 3323–3336. DOI: [10.1007/BF02586167](https://doi.org/10.1007/BF02586167).
7. Belov N.A. *Fazovyy sostav promyshlennykh i perspektivnykh alyuminievykh splavov* [Phase composition of industrial and prospective aluminium alloys]. Moscow, MISiS Publ., 2010. 511 p.
8. Khalikova G.R., Korznikova G.F., Trifonov V.G. Phases changes of the AK12MMgN-18%SiCp composite alloy after severe plastic deformation and annealing. *Letters on Materials*, 2017, vol. 7, no. 1, pp. 3–7. DOI: [10.22226/2410-3535-2017-1-3-7](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-1-3-7).
9. Mishra R.S., Ma Z.Y. Friction stir welding and processing. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2005, vol. 50, no. 1-2, pp. 1–78. DOI: [10.1016/j.mser.2005.07.001](https://doi.org/10.1016/j.mser.2005.07.001).
10. Sato Y.S., Kokawa H., Enomoto M., Jogan S. Microstructural evolution of 6063 aluminum during friction-stir welding. *Metallurgical and Materials Transactions A:*

- Physical Metallurgy and Materials Science*, 1999, vol. 30, no. 9, pp. 2429–2437. DOI: [10.1007/s11661-999-0251-1](https://doi.org/10.1007/s11661-999-0251-1).
11. Smith Ch.B. Chapter 11. Robots and Machines for Friction Stir Welding/Processing. *Friction stir welding and processing*. Ohio, ASM International Publ., 2007, pp. 219–233.
  12. Hirata T., Oguri T., Hideki H., Tanaka T., Chung S.W., Takigawa Y., Higashi K. Influence of friction stir welding parameters on grain size and formability in 5083 aluminum alloy. *Materials Science and Engineering A*, 2007, vol. 456, no. 1-2, pp. 344–349. DOI: [10.1016/j.msea.2006.12.079](https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.079).
  13. Kalashnikova T., Chumaevskii A., Kalashnikov K., Fortuna S., Kolubaev E., Tarasov S. Microstructural analysis of friction stir butt welded Al-Mg-Sc-Zr alloy heavy gauge sheets. *Metals*, 2020, vol. 10, no. 6, pp. 1–20. DOI: [10.3390/met10060806](https://doi.org/10.3390/met10060806).
  14. Srivatsan T.S., Vasudevan S., Park L. The tensile deformation and fracture behavior of friction stir welded aluminum alloy 2024. *Materials Science and Engineering A*, 2007, vol. 466, no. 1-2, pp. 235–245. DOI: [10.1016/j.msea.2007.02.100](https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.100).
  15. Adamowski J., Gambaro C., Lertora E., Ponte M., Szkodo M. Analysis of FSW welds made of aluminium alloy AW6082-T6. *International OCSCO World Press*, 2007, vol. 28, no. 8, pp. 453–460.
  16. Krishnan K.N. On the formation of onion rings in friction stir welds. *Materials Science and Engineering A*, 2002, vol. 327, no. 2, pp. 246–251. DOI: [10.1016/S0921-5093\(01\)01474-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01474-5).
  17. Xu S., Deng X. A study of texture patterns in friction stir welds. *Acta Materialia*, 2008, vol. 56, no. 6, pp. 1326–1341. DOI: [10.1016/j.actamat.2007.11.016](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.016).
  18. Chen X.-G., da Silva M., Gougeon P., St-Georges L. Microstructure and mechanical properties of friction stir welded AA6063–B4C metal matrix composites. *Materials Science and Engineering A*, 2009, vol. 518, no. 1-2, pp. 174–184. DOI: [10.1016/j.msea.2009.04.052](https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.04.052).
  19. Dialami N., Cervera M., Chiumenti M. Defect formation and material flow in friction stir welding. *European Journal of Mechanics, A/Solids*, 2020, vol. 80, article number 103912. DOI: [10.1016/j.euromechsol.2019.103912](https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2019.103912).
  20. Maji P., Nath R.K., Karmakar R., Paul P., Meitei R.K.B., Ghosh S.K. Effect of post processing heat treatment on friction stir welded/processed aluminum based alloys and composites. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2021, vol. 35, pp. 96–105. DOI: [10.1016/j.cirpj.2021.05.014](https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2021.05.014).

## The structure and mechanical properties of the AK12D (Al–Si–Cu–Ni–Mg) aluminum alloy subjected to friction stir processing

© 2022

**Gulnara R. Khalikova**<sup>\*1,2,4</sup>, PhD (Engineering), senior researcher,  
assistant professor of Chair “Technological Machines and Equipment”,  
assistant professor of Chair “Technology of Metals in Oil-and-Gas Engineering”

**Gulnaz R. Zakirova**<sup>2</sup>, graduate student of Chair “Technological Machines and Equipment”

**Artur I. Farkhutdinov**<sup>2</sup>, graduate student of Chair “Technology of Metals in Oil-and-Gas Engineering”

**Elena A. Korznikova**<sup>1,3,5</sup>, Doctor of Science (Physics and Mathematics), leading researcher,  
Head of the Research Laboratory “Metals and Alloys under the Extreme Conditions”

**Vadim G. Trifonov**<sup>1,2,6</sup>, PhD (Engineering), leading researcher,  
assistant professor of Chair “Technology of Metals in Oil-and-Gas Engineering”

<sup>1</sup>Institute for Metals Superplasticity Problems of the RAS, Ufa (Russia)

<sup>2</sup>Ufa State Petroleum Technological University, Ufa (Russia)

<sup>3</sup>Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)

\*E-mail: [gulnara.r.khalikova@gmail.com](mailto:gulnara.r.khalikova@gmail.com)

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6712-8469>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5975-4849>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8187-1355>

Received 26.04.2022

Accepted 12.09.2022

**Abstract:** The application of friction stir processing (FSP) to modify the structure of the Al–Si alloys, in particular the fragmentation of large silicon particles, can lead to an increase in the level of mechanical properties. This work is aimed to study features of local surface hardening of AK12D aluminum alloy (Al–Si–Cu–Ni–Mg system) during FSP and subsequent T6 hardening heat treatment. The authors investigated the influence of FSP and subsequent heat treatment parameters on the structure, microhardness, and hardness of the AK12D alloy. FSP was carried out at speeds of processing tool rotation and traverse of 2000 rpm and 8, 16 mm/min, respectively. The subsequent hardening T6 heat treatment was carried out according to the standard regime for the AK12D alloy. The paper shows that the FSP mode at a rotation speed of 2000 rpm and a traverse speed of 8 mm/min contributed to the formation of a monolithic and defect-free treatment zone. The study revealed that the formed microstructure is heterogeneous due to the influence of various thermomechanical effects. The most intense structural changes occurred in the stir zone. Friction stir processing and subsequent heat treatment led to fragmentation and partial dissolution of intermetallic particles in the  $\alpha$ -Al solid solution followed by its decomposition and formation of secondary hardening phases. Moreover, the FSP and T6 heat treatment led to the formation of quasi-equiaxed fine-grained structure. The AK12D alloy microhardness after treatment under the study varied nonmonotonically

and depended on the structure in different zones. At the same time, the Brinell hardness values after FSP and subsequent T6 heat treatment increased compared to the initial heat-treated state.

**Keywords:** friction stir processing; heat treatment; AK12D; Al–Si alloy; structure; mechanical properties.

**Acknowledgements:** The investigation on the selection of friction stir processing modes, macrostructural investigations, and hardness measurements were funded by the Russian Science Foundation grant No. 22-29-01318.

Microstructural investigations using the scanning electron microscope and microhardness measurements were carried out on the equipment of the Collaborative Access Center “Structural and Physical and Mechanical Research of Materials” of IMSP RAS and supported within the fundamental research program and state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

E.A. Korznikova expresses gratitude to the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for financial support within the state assignment to the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “USATU” (agreement No. 075-03-2022-318/1) “Youth Research Laboratory of the REC “Metals and Alloys under the Extreme Conditions”.

**For citation:** Khalikova G.R., Zakirova G.R., Farkhutdinov A.I., Korznikova E.A., Trifonov V.G. The structure and mechanical properties of the AK12D (Al–Si–Cu–Ni–Mg) aluminum alloy subjected to friction stir processing. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 3, pp. 99–108. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-99-108.

---

## НАШИ АВТОРЫ

**Асфандияров Рашид Наилевич**, кандидат технических наук, младший научный сотрудник, доцент кафедры материаловедения и физики металлов.  
Адрес: Институт физики молекул и кристаллов  
Уфимского научного центра Российской академии наук,  
450054, Россия, г. Уфа, пр-т Октября, 71.  
E-mail: a.r.n@list.ru

**Аубакирова Вета Робертовна**, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры электронной инженерии.  
Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.  
E-mail: veta\_mr@mail.ru

**Бибихов Юрий Владимирович**, кандидат физико-математических наук, доцент.  
Адрес: Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова в г. Мирном,  
678170, Россия, г. Мирный, ул. Тихонова, 5, корп. 1.  
E-mail: bebikhov.yura@mail.ru

**Варданын Эдуард Леонидович**, доктор технических наук, доцент, доцент кафедры технологии машиностроения.  
Адрес: Уфимский государственный технический университет,  
450000, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса 12.  
E-mail: vardanyaned@gmail.com

**Горбатков Михаил Викторович**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры электронной инженерии.  
Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.  
E-mail: mikesg@mail.ru

**Дмитриев Сергей Владимирович**, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник.  
Адрес: Институт физики молекул и кристаллов  
Уфимского научного центра Российской академии наук,  
450054, Россия, г. Уфа, пр-т Октября, 71.  
E-mail: dmitriev.sergey.v@gmail.com

**Дьяконов Григорий Сергеевич**, кандидат технических наук, научный сотрудник.  
Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.  
E-mail: dgr84@mail.ru

**Закирова Гульназ Рафаеловна**, магистрант кафедры «Технологические машины и оборудование».  
Адрес: Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.  
E-mail: gulnazzakirova@mail.ru

**Исламгалиев Ринат Кадыханович**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры материаловедения и физики металлов.  
Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.  
E-mail: rinatis@mail.ru

**Корзникова Елена Александровна**, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, заведующий научно-исследовательской лабораторией «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях».  
Адрес 1: Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,  
450001, Россия, г. Уфа, ул. Степана Халтурина, 39.  
Адрес 2: Уфимский государственный авиационный технический университет,  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.  
E-mail: elena.a.korznikova@gmail.com

**Кулясова Ольга Борисовна**, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения и физики металлов, старший научный сотрудник лаборатории многофункциональных материалов.

Адрес 1: Уфимский государственный авиационный технический университет, 450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.

Адрес 2: Башкирский государственный университет, 450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

E-mail: elokbox@mail.ru

**Лебедев Юрий Анатольевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики твердого тела.

Адрес: Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук, 450054, Россия, г. Уфа, пр-т Октября, 71.

E-mail: lebedev@anrb.ru

**Мифтахов Данил Тимурович**, оператор электронно-вычислительных и вычислительных машин.

Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет, 450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.

E-mail: danil.miftahow@yandex.ru

**Модина Юлия Михайловна**, кандидат технических наук, младший научный сотрудник.

Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет, 450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.

E-mail: modina\_yulia@mail.ru

**Моркина Алина Юрьевна**, магистрант.

Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет, 450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.

E-mail: alinamorkina@yandex.ru

**Мухамадеев Венер Рифкатович**, старший преподаватель кафедры механики и цифрового проектирования.

Адрес: Уфимский государственный технический университет, 450000, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса 12.

E-mail: vener\_muhamadeev@mail.ru

**Мухамадеев Ильшат Рифкатович**, старший преподаватель кафедры сварочных, литейных и аддитивных технологий.

Адрес: Уфимский государственный технический университет, 450000, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса 12.

E-mail: vener\_muhamadeev@mail.ru

**Назаров Алмаз Юнирович**, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии машиностроения.

Адрес: Уфимский государственный технический университет, 450000, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса 12.

E-mail: nazarov\_almaz15@mail.ru

**Никитина Марина Александровна**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Адрес 1: Уфимский государственный авиационный технический университет, 450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.

Адрес 2: Башкирский государственный университет, 450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

E-mail: nik.marina.al@gmail.com

**Николаев Алексей Александрович**, ассистент кафедры технологии машиностроения.

Адрес: Уфимский государственный технический университет, 450000, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса 12.

E-mail: alex.nkv8@gmail.com

**Парфенов Евгений Владимирович**, доктор технических наук, доцент,  
профессор кафедры электронной инженерии.  
Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.  
E-mail: parfenov.ev@ugatu.su

**Поленок Милена Владиславовна**, студент кафедры материаловедения и физики металлов.  
Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.  
E-mail: renaweimei.179@mail.ru

**Рааб Георгий Иосифович**, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник.  
Адрес: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,  
455000, Россия, г. Магнитогорск, пр-т. Ленина, 38.  
E-mail: giraab@mail.ru

**Рамазанов Камиль Нуруллаевич**, доктор технических наук, доцент,  
профессор кафедры технологии машиностроения.  
Адрес: Уфимский государственный технический университет,  
450000, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса 12.  
E-mail: ramazanovkn@gmail.com

**Семенов Александр Сергеевич**, кандидат физико-математических наук,  
доцент, директор.  
Адрес: Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета  
им. М.К. Аммосова в г. Мирном,  
678170, Россия, г. Мирный, ул. Тихонова, 5, корп. 1.  
E-mail: sash-alex@yandex.ru

**Семенова Ирина Петровна**, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник.  
Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.  
E-mail: semenova-ip@mail.ru

**Ситдинов Виль Даянович**, доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник научно-исследовательского института физики перспективных материалов.  
Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.  
E-mail: svil@ugatu.su

**Ситдикова Гульназ Фаатовна**, инженер кафедры материаловедения и физики металлов.  
Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.  
E-mail: gsitdikova77@mail.ru

**Стоцкий Андрей Геннадиевич**, младший научный сотрудник.  
Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.  
E-mail: stockii\_andrei@mail.ru

**Трифонов Вадим Геннадьевич**, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник,  
доцент кафедры «Технология металлов в нефтегазовом машиностроении».  
Адрес 1: Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,  
450001, Россия, г. Уфа, ул. Степана Халтурина, 39.  
Адрес 2: Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.  
E-mail: vadimt@anrb.ru

**Тувалев Ильяс Илгизович**, студент.  
Адрес: Башкирский государственный университет,  
450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.  
E-mail: illumnus102@gmail.com

**Фаррахов Рузиль Галиевич**, кандидат технических наук, доцент,  
доцент кафедры электронной инженерии.  
Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.  
E-mail: farrahov.rg@ugatu.su

**Фархутдинов Артур Ильдарович**, магистрант кафедры «Технология металлов в нефтегазовом машиностроении».  
Адрес: Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.  
E-mail: artur98f@gmail.com

**Фахретдинова Эльвира Илдаровна**, кандидат технических наук,  
младший научный сотрудник, старший преподаватель кафедры материаловедения и физики металлов.  
Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.  
E-mail: yelka89@mail.ru

**Фрик Александра Анатольевна**, аспирант.  
Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.  
E-mail: frikaleksandra@gmail.com

**Халиков Альберт Рашитович**, кандидат физико-математических наук, доцент.  
Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.  
E-mail: khalikov.albert.r@gmail.com

**Халикова Гульнара Рашитовна**, кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник, доцент кафедры «Технологические машины и оборудование»,  
доцент кафедры «Технология металлов в нефтегазовом машиностроении».  
Адрес 1: Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,  
450001, Россия, г. Уфа, ул. Степана Халтурина, 39.  
Адрес 2: Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.  
E-mail: gulnara.r.khalikova@gmail.com

**Хафизова Эльвира Динифовна**, кандидат технических наук,  
доцент кафедры материаловедения и физики металлов, старший научный сотрудник.  
Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,  
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.  
E-mail: ela.90@mail.ru

**Шарапова Юлия Равильевна**, лаборант.  
Адрес: Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,  
450001, Россия, г. Уфа, ул. Степана Халтурина, 39.  
E-mail: ulya\_usinsk@mail.ru

**Юфенг Женг**, профессор кафедры материаловедения и инженерии.  
Адрес: Пекинский университет,  
100871, Китай, г. Пекин, ул. Ю-Хе-Ян, 5.  
E-mail: yfzheng@pku.edu.cn

---

## OUR AUTHORS

**Asfandiyarov Rashid Nailevich**, PhD (Engineering), junior researcher, assistant professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals.  
Address: Institute of Physics of Molecules and Crystals of Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences,  
450054, Russia, Ufa, Prospekt Oktyabrya, 71.  
E-mail: a.r.n@list.ru

**Aubakirova Veta Robertovna**, PhD (Engineering), senior lecturer of Chair of Electronic Engineering.  
Address: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
E-mail: veta\_mr@mail.ru

**Bebikhov Yuri Vladimirovich**, PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor.  
Address: Polytechnic Institute (branch) of M.K. Ammosov North-Eastern Federal University in Mirny,  
678170, Russia, Mirny, Tikhonov Street, 5, block 1.  
E-mail: bebikhov.yura@mail.ru

**Dmitriev Sergey Vladimirovich**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, leading researcher.  
Address: Institute of Physics of Molecules and Crystals of Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences,  
450075, Russia, Ufa, Prospekt Oktyabrya, 151.  
E-mail: dmitriev.sergey.v@gmail.com

**Dyakonov Grigory Sergeevich**, PhD (Engineering), researcher.  
Address: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
E-mail: dgr84@mail.ru

**Fakhretdinova Elvira Ildarovna**, PhD (Engineering), junior researcher, senior lecturer of Chair of Materials Science and Physics of Metals.  
Address: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
E-mail: yelka89@mail.ru

**Farkhutdinov Artur Ildarovich**, graduate student of Chair “Technology of Metals in Oil-and-Gas Engineering”.  
Address: Ufa State Petroleum Technological University,  
450062, Russia, Ufa, Kosmonavtov Street, 1.  
E-mail: artur98f@gmail.com

**Farrakhov Ruzil Galievich**, PhD (Engineering), Associate Professor, assistant professor of Chair of Electronic Engineering.  
Address: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
E-mail: farrahov.rg@ugatu.su

**Frik Aleksandra Anatolyevna**, postgraduate student.  
Address: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
E-mail: frikaleksandra@gmail.com

**Gorbatkov Mikhail Viktorovich**, PhD (Engineering), senior researcher of Chair of Electronic Engineering.  
Address: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
E-mail: mikesg@mail.ru

**Islamgaliev Rinat Kadykhanovich**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals.  
Address: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
E-mail: rinatis@mail.ru

**Khafizova Elvira Dinifovna**, PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals, senior researcher.  
Address: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
E-mail: ela.90@mail.ru

**Khalikov Albert Rashitovich**, PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor.  
Address: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
E-mail: khalikov.albert.r@gmail.com

**Khalikova Gulnara Rashitovna**, PhD (Engineering), senior researcher, assistant professor of Chair “Technological Machines and Equipment”, assistant professor of Chair “Technology of Metals in Oil-and-Gas Engineering”.  
Address 1: Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS,  
450001, Russia, Ufa, Stepan Khalturin Street, 39.  
Address 2: Ufa State Petroleum Technological University,  
450062, Russia, Ufa, Kosmonavtov Street, 1.  
E-mail: gulnara.r.khalikova@gmail.com

**Korznikova Elena Aleksandrovna**, Doctor of Science (Physics and Mathematics), Professor, leading researcher, Head of the Research Laboratory “Metals and Alloys under the Extreme Conditions”.  
Address 1: Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS,  
450001, Russia, Ufa, Stepan Khalturin Street, 39.  
Address 2: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
E-mail: elena.a.korznikova@gmail.com

**Kulyasova Olga Borisovna**, PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals, senior researcher of the Laboratory of Multifunctional Materials.  
Address 1: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
Address 2: Bashkir State University,  
450076, Russia, Ufa, Zaki Validi Street, 32.  
E-mail: elokbox@mail.ru

**Lebedev Yury Anatolievich**, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher of the Laboratory of Solid state Physics.  
Address: Institute of Physics of Molecules and Crystals of Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences,  
450054, Russia, Ufa, Prospekt Oktyabrya, 71.  
E-mail: lebedev@anrb.ru

**Miftakhov Danil Timurovich**, operator of electronic-computer and computing machines.  
Address: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
E-mail: danil.miftahow@yandex.ru

**Modina Iuliia Mikhailovna**, PhD (Engineering), junior researcher.  
Address: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
E-mail: modina\_yulia@mail.ru

**Morkina Alina Yurievna**, graduate student.  
Address: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
E-mail: alinamorkina@yandex.ru

**Mukhamadeev Ilishat Rifkatovich**, senior lecturer of Chair of Welding, Foundry and Additive Technologies.  
Address: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
E-mail: vener\_muhamadeev@mail.ru

**Mukhamadeev Vener Rifkatovich**, senior lecturer of Chair of Mechanics and Digital Design.

Address: Ufa State Aviation Technical University,

450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.

E-mail: vener\_muhamadeev@mail.ru

**Nazarov Almaz Yunirovich**, PhD (Engineering), Associate Professor, assistant professor of Chair of Mechanical Engineering.

Address: Ufa State Aviation Technical University,

450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.

E-mail: nazarov\_almaz15@mail.ru

**Nikitina Marina Aleksandrovna**, PhD (Engineering), senior researcher.

Address 1: Ufa State Aviation Technical University,

450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.

Address 2: Bashkir State University, 450076, Russia, Ufa, Zaki Validi Street, 32.

E-mail: nik.marina.al@gmail.com

**Nikolaev Aleksey Aleksandrovich**, assistant of Chair of Mechanical Engineering.

Address: Ufa State Aviation Technical University,

450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.

E-mail: alex.nkv8@gmail.com

**Parfenov Evgeny Vladimirovich**, Doctor of Sciences (Engineering),

Associate Professor, professor of Chair of Electronic Engineering.

Address: Ufa State Aviation Technical University,

450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.

E-mail: parfenov.ev@ugatu.su

**Polenok Milena Vladislavovna**, a student of Chair of Materials Science and Physics of Metals.

Address: Ufa State Aviation Technical University,

450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.

E-mail: renaweiwei.179@mail.ru

**Raab Georgy Iosifovich**, Doctor of Sciences (Engineering), leading researcher.

Address: G.I. Nosov Magnitogorsk State Technical University,

455000, Russia, Magnitogorsk, Lenin Prospekt, 38.

E-mail: giraab@mail.ru

**Ramazanov Kamil Nurullaevich**, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, professor of Chair of Mechanical Engineering.

Address: Ufa State Aviation Technical University,

450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.

E-mail: ramazanovkn@gmail.com

**Semenov Aleksandr Sergeevich**, PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Director.

Address: Polytechnic Institute (branch) of M.K. Ammosov North-Eastern Federal University in Mirny,

678170, Russia, Mirny, Tikhonov Street, 5, block 1.

E-mail: sash-alex@yandex.ru

**Semenova Irina Petrovna**, Doctor of Sciences (Engineering), leading researcher.

Address: Ufa State Aviation Technical University,

450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.

E-mail: semenova-ip@mail.ru

**Sharapova Yuliya Ravilievna**, laboratory assistant.

Address: Institute for Metals Superplasticity Problems of the RAS,

450001, Russia, Ufa, Stepan Khalturin Street, 39.

E-mail: ulya\_usinsk@mail.ru

**Sitdikov Vil Dayanovich**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics),

senior researcher of the Science Research Institute of Physics of Advanced Materials.

Address: Ufa State Aviation Technical University,

450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.

E-mail: svil@ugatu.su

**Sitdikova Gulnaz Faatovna**, engineer of Chair of Materials Science and Physics of Metals.

Address: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
E-mail: gsitdikova77@mail.ru

**Stotskiy Andrey Gennadievich**, junior researcher.

Address: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
E-mail: stockij\_andrei@mail.ru

**Trifonov Vadim Gennadievich**, PhD (Engineering), leading researcher,  
assistant professor of Chair “Technology of Metals in Oil-and-Gas Engineering”.

Address 1: Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS,  
450001, Russia, Ufa, Stepan Khalturin Street, 39.  
Address 2: Ufa State Petroleum Technological University,  
450062, Russia, Ufa, Kosmonavtov Street, 1.  
E-mail: vadimt@anrb.ru

**Tuvalev Ilyas Ilgizovich**, student.

Address: Bashkir State University,  
450076, Russia, Ufa, Zaki Validi Street, 32.  
E-mail: illumnus102@gmail.com

**Vardanyan Eduard Leonidovich**, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor,  
assistant professor of Chair of Mechanical Engineering.

Address: Ufa State Aviation Technical University,  
450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.  
E-mail: vardanyaned@gmail.com

**Yufeng Zheng**, Professor of the Department of Materials Science and Engineering

Address: Peking University,  
100871, China, Beijing, Yi-He-Yuan Road, 5.  
E-mail: yfzheng@pku.edu.cn

**Zakirova Gulnaz Rafaelovna**, graduate student of Chair “Technological Machines and Equipment”.

Address: Ufa State Petroleum Technological University,  
450062, Russia, Ufa, Kosmonavtov Street, 1.  
E-mail: gulnara.r.khalikova@gmail.com

На обложке: Вид сверху ПЭО-покрытия на титановом сверхупругом сплаве Ti–18Zr–15Nb, полученного в кальцийсодержащем электролите  $P$  (20 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  + 25 г/л  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ). Авторы фото: Р.Г. Фаррахов, к. т. н., доцент; В.Р. Аубакирова, к. т. н.; М.В. Горбатков, к. т. н., старший научный сотрудник; Е.В. Парфенов, д. т. н., доцент (Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия); Ю.А. Лебедев, к. ф.-м. н., старший научный сотрудник (Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук, Уфа, Россия).