

# Frontier Materials & Technologies

Основан в 2008 г.

№ 2

2023

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.

**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.

**Максимова 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, DOAJ, CNKI, «Белый список». 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  
30.06.2023.

Выход в свет 06.09.2023.

Формат 60×84 1/8.

Печать цифровая.

Усл. п. л. 17,2.

Тираж 30 экз. Заказ 3-399-23.

Цена свободная.

Издательство Тольяттинского государственного университета  
445020, г. Тольятти,  
ул. Белорусская, 14



## СВЕДЕНИЯ О ЧЛЕНАХ РЕДКОЛЛЕГИИ

*Главный редактор*

**Криштал 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).

**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).

**Табаков 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).

С 11 по 15 сентября в г. Тольятти будет проходить XI Международная школа «Физическое материаловедение» (далее – ШФМ-2023), посвященная вопросам фундаментального материаловедения, анализу микро- и макро-структуры, поведению материалов в условиях воздействия различных полей, циклически меняющихся нагрузок, водородного охрупчивания, коррозионной повреждаемости и другим актуальным проблемам материаловедения.

В рамках ШФМ-2023 по уже давней традиции проводится конкурс на лучшую научную работу среди молодых ученых, чей возраст на момент проведения ШФМ-2023 не превышает 35 лет. Указанный конкурс проводится в два этапа. На первом этапе те работы конкурсантов, которые были оформлены в виде полноценной статьи и прошли тщательное рецензирование, признаются победителями первого этапа и рекомендуются к публикации в научном журнале **Frontier Materials & Technologies**. На втором этапе победители первого этапа выступают на ШФМ-2023 с очными докладами, которые оценивает сформированное из ведущих ученых жюри. Победители второго этапа награждаются ценными призами.

В данный выпуск журнала включены первые три работы победителей первого этапа, остальные работы будут опубликованы в следующих выпусках.

Сопредседатель оргкомитета Школы, профессор Д.Л. Мерсон



---

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Получение высокодисперсного порошка оксида цинка путем сжигания смеси нитрата цинка с глицином и его применение для фотокаталитического разложения фенола</b> Амосов А.П., Новиков В.А., Качкин Е.М., Крюков Н.А., Титов А.А., Соснин И.М. ....	9
<b>Неравномерность микротвердости и микроструктуры малоуглеродистой стали, прокатанной на двухклетьевом прокатно-дрессировочном стане</b> Иванов В.П., Пилипенко С.В., Штемпель О.П., Вигерина Т.В. ....	35
<b>Моделирование процессов сверления заготовок из полимерных композиционных материалов путем использования цифровых двойников</b> Илюшкин М.В., Киселев Е.С. ....	47
<b>Зависимость процесса коррозии биорезорбируемого сплава ZX10 от структурных факторов и локального уровня pH</b> Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л. ....	59
<b>Влияние деформации при криогенной или комнатной температуре с последующим отжигом на структуру и свойства меди и ее сплавов Cu-3Pd и Cu-3Pd-3Ag (at. %)</b> Новикова О.С., Костина А.Е., Саламатов Ю.А., Згибнев Д.А., Волков А.Ю. ....	77
<b>Исследование структуры и свойств износостойкого газотермического покрытия с содержанием вольфрама</b> Плесовских А.Ю., Крылова С.Е. ....	89
<b>Циклические закономерности проявления акустической эмиссии при плазменно-электролитическом оксидировании Al-Mg сплава в биполярном режиме</b> Растегаев И.А., Шафеев М.Р., Растегаева И.И., Полунин А.В., Криштал М.М. ....	103
<b>Микроструктура и свойства сплава Zn-1%Li-2%Mg, подвергнутого интенсивной пластической деформации</b> Ситдииков В.Д., Хафизова Э.Д., Поленок М.В. ....	117
<b>Электропроводящие наноконпозиционные битумные вяжущие, содержащие углеродные нанотрубки и многослойный графен</b> Таров Д.В., Евлахин Д.А., Зеленин А.Д., Столяров Р.А., Ягубов В.С., Меметов Н.Р., Меметова А.Е., Чапаксов Н.А., Герасимова А.В. ....	131
<b>НАШИ АВТОРЫ</b> .....	141

---

## CONTENT

<b>The formation of highly dispersed zinc oxide powder during combustion of zinc nitrate with glycine mixture and its application for photocatalytic phenol decomposition</b> Amosov A.P., Novikov V.A., Kachkin E.M., Kryukov N.A., Titov A.A., Sosnin I.M. ....	9
<b>Irregularity of microhardness and microstructure of low-carbon steel rolled in a two-stand rolling-leveling mill</b> Ivanov V.P., Pilipenko S.V., Shtempel O.P., Vigerina T.V. ....	35
<b>Simulation of the processes of drilling polymer composite blanks using digital twins</b> Ilyushkin M.V., Kiselev E.S. ....	47
<b>The dependence of the biodegradable ZX10 alloy corrosion process on the structural factors and local pH level</b> Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L. ....	59
<b>The influence of deformation at cryogenic or room temperature followed by annealing on the structure and properties of copper and its Cu–3Pd and Cu–3Pd–3Ag (at. %) alloys</b> Novikova O.S., Kostina A.E., Salamatov Yu.A., Zgibnev D.A., Volkov A.Yu. ....	77
<b>The study of the structure and properties of a wear-resistant gas-thermal coating containing tungsten</b> Plesovskikh A.Yu., Krylova S.E. ....	89
<b>Cyclic regularities of the acoustic emission generation during plasma-electrolytic oxidation of an Al–Mg alloy in the bipolar mode</b> Rastegaev I.A., Shafeev M.R., Rastegaeva I.I., Polunin A.V., Krishtal M.M. ....	103
<b>Microstructure and properties of the Zn–1%Li–2%Mg alloy subjected to severe plastic deformation</b> Sitdikov V.D., Khafizova E.D., Polenok M.V. ....	117
<b>Electrically conductive nanocomposite bituminous binders containing carbon nanotubes and multilayer grapheme</b> Tarov D.V., Evlakhin D.A., Zelenin A.D., Stolyarov R.A., Yagubov V.S., Memetov N.R., Memetova A.E., Chapakov N.A., Gerasimova A.V. ....	131
<b>OUR AUTHORS</b> .....	141



## Получение высокодисперсного порошка оксида цинка путем сжигания смеси нитрата цинка с глицином и его применение для фотокаталитического разложения фенола

© 2023

*Амосов Александр Петрович*<sup>\*1,3</sup>, доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы»  
*Новиков Владислав Александрович*<sup>1,4</sup>, кандидат технических наук,  
доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы»

*Качкин Егор Максимович*<sup>1,5</sup>, студент

*Крюков Никита Алексеевич*<sup>1,6</sup>, студент

*Титов Александр Андреевич*<sup>1,7</sup>, студент

*Соснин Илья Михайлович*<sup>2,8</sup>, младший научный сотрудник  
НИИ прогрессивных технологий

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, Самара (Россия)

<sup>2</sup>Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

\*E-mail: [mvm@samgtu.ru](mailto:mvm@samgtu.ru)  
[egundor@yandex.ru](mailto:egundor@yandex.ru)

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1994-5672>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8052-305X>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4745-2237>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6900-4278>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8707-6523>

<sup>8</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5302-3260>

Поступила в редакцию 13.07.2022

Принята к публикации 02.05.2023

**Аннотация:** В работе подробно исследуются процессы и продукты горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) порошка оксида цинка ZnO из смесей таких распространенных реагентов, как окислитель нитрат цинка и восстановитель (топливо) глицин, а также применение синтезированного высокодисперсного субмикронного и наноразмерного порошка ZnO для фотокаталитического разложения фенола под действием ультрафиолетового облучения. Сжигался водный раствор смеси реагентов (процесс СВС-Р или Solution Combustion Synthesis – SCS) и гель из смеси исходных сухих реагентов, полученный при их увлажнении за счет гигроскопичности (процесс СВС-Г или Gel Combustion Synthesis – GCS). Исследовались фазовый и химический составы, структура продуктов горения, влияние на них и на их фотокаталитическую активность таких факторов, как обжиг в окислительной воздушной среде (прокаливание) и измельчение в барабанной шаровой и планетарно-центробежной мельницах, а также в ступке. Показано, что прокаливание существенно повышает фотокаталитическую активность продуктов горения за счет значительного уменьшения примеси углерода в остатках несгоревшего топлива, а измельчение в мельницах уменьшает фотокаталитическую активность за счет загрязнения железом и укрупнения агломератов частиц ZnO. Разница между фотокаталитической активностью продуктов СВС-Г и СВС-Р в разложении фенола заметна только на начальной стадии ультрафиолетового облучения, затем эта разница исчезает. Обсуждается направление дальнейшего исследования для существенного повышения фотокаталитической активности синтезируемого при горении оксида цинка с целью его эффективного использования для разложения фенола под действием видимого света.

**Ключевые слова:** высокодисперсный порошок оксида цинка; оксид цинка; смесь нитрата цинка с глицином; фотокаталитическое разложение фенола; горение; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; ZnO.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту № 22-29-00287.

**Для цитирования:** Амосов А.П., Новиков В.А., Качкин Е.М., Крюков Н.А., Титов А.А., Соснин И.М. Получение высокодисперсного порошка оксида цинка путем сжигания смеси нитрата цинка с глицином и его применение для фотокаталитического разложения фенола // *Frontier Materials & Technologies*. 2023. № 2. С. 9–33. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-2.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время особую остроту приобрела проблема загрязнения и очистки сточных вод от такого высокотоксичного органического соединения, как фенол  $C_6H_5OH$  и его производные [1]. Среди многих способов очистки вод от данного загрязнителя наиболее эффективным и экологичным считается использование фотокатализаторов – ма-

териалов, разлагающих органические загрязнители под действием электромагнитного излучения (видимого или ультрафиолетового света) без образования остаточных токсичных соединений. Одним из наиболее перспективных в применении в качестве гетерогенного фотокаталитического материала для разложения органических загрязнителей рассматривается высокодисперсный наноразмерный и субмикронный порошок оксида цинка ZnO [2–4].

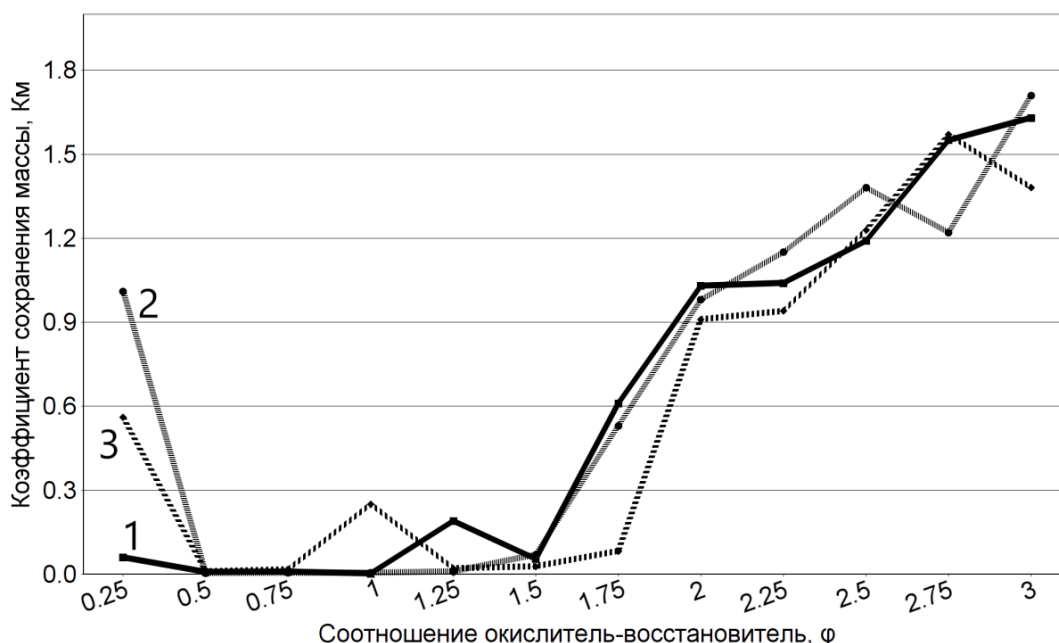
Существует довольно много методов синтеза наноматериалов на основе ZnO, которые можно разделить на две группы: растворные и газофазные [3; 4]. Газофазные методы сложны, реализуются на дорогом оборудовании, энергоемкие, малопродуктивные. Более простые и менее энергоемкие растворные методы позволяют эффективно регулировать состав, морфологию и размер синтезируемых нанопорошков ZnO такими факторами, как тип растворителя, состав реагентов, условия синтеза. Однако и для тех, и для других методов характерна малая производительность, что препятствует организации на их основе промышленного производства наноструктурных фотокатализаторов ZnO для очистки сточных вод.

Заметно отличается от перечисленных выше методов своей простотой, энергосбережением и высокой производительностью метод растворного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) оксидов в режиме горения, что делает его привлекательным для создания технологий промышленного производства различных сравнительно недорогих оксидных наноматериалов разнообразного применения [5–7]. Метод растворного СВС (СВС-Р) основан на горении смеси растворенных, чаще всего в воде, реагентов экзотермических окислительно-восстановительных реакций или на горении геля из смеси сухих реагентов (СВС-Г), поэтому его называют также синтезом при горении раствора (Solution Combustion Synthesis – SCS) или синтезом при горении геля (Gel Combustion Synthesis – GCS). Гель из смеси реагентов образуется как в процессе СВС-Р из смеси водных растворов реагентов после ис-

парения растворителя, так и в процессе СВС-Г при смешивании сухих реагентов, что сопровождается их самопроизвольным увлажнением из окружающего воздуха за счет гигроскопичности. Таким образом, в обоих случаях синтез нанопорошка оксида происходит при горении геля. Известны исследования возможности получения ZnO при горении гелей, но они недостаточно подробно описывают процесс и продукты горения, что затрудняет их выбор для обоснованного практического применения [8–10].

В нашей работе [11] представлены результаты подробного исследования процесса СВС-Р нанопорошка оксида цинка ZnO из раствора смеси таких распространенных реагентов, как окислитель нитрат цинка  $Zn(NO_3)_2$  и восстановитель (топливо) глицин  $C_2H_5NO_2$ , а также применение синтезированного ZnO для фотокаталитического разложения фенола. Приведем результаты этого исследования более детально, так как настоящая работа является продолжением работы [11].

Из результатов этих экспериментальных исследований [11] следует, что при нагреве сосуда с водным раствором реагентов нитрата цинка и глицина при  $h=6,5$  мм и  $T_s=460$  °C после испарения воды и образования геля (в среднем за 8 мин при  $0,5 \leq \varphi \leq 1,5$ ) реакция проходит в режиме быстрого ( $\leq 3$  с) объемного горения с пламенем желтого цвета и резким, почти полным выбросом из сосуда реагирующей смеси и продуктов реакции молочного цвета в виде белого густого дыма (чистый ZnO имеет белый цвет). Об этом наглядно свидетельствуют представленные на рис. 1 близкие к нулю значения



**Рис. 1.** Зависимость коэффициента сохранения массы продукта  $K_m$  от величины критерия  $\varphi$  при горении раствора реагентов [Привод. по: 11, с. 932].

Цифры при линиях обозначают номера опытов

**Fig. 1.** The dependence of the product mass conservation coefficient  $K_m$  on the value of the criterion  $\varphi$  at the combustion of the solution of reagents [11, p. 932].

The numbers on the lines indicate the numbers of experiments

коэффициента сохранения массы продукта  $K_M(\varphi)$  в интервале  $0,5 \leq \varphi \leq 1,5$ , полученные в результате трех опытов для каждого значения критерия  $\varphi$ .

Из рис. 1 видно, что полученные в трех опытах значения характеристики горения для одного и того же значения критерия  $\varphi$  могут значительно отличаться между собой, то есть обладают большим разбросом. При уменьшенном содержании топлива  $\varphi=0,25$  реакция идет в беспламенном режиме с бурным выделением рыжего дыма в течение 2–5 с и частичным выбросом продукта светло-салатового цвета. При  $\varphi > 1,5$  вид горения и продукта меняются. Происходит переход к синтезу в режиме все более медленного тления (в среднем до 3 мин) при увеличении  $\varphi$ , цвет рыхлого продукта меняется от серого с примесью белого до черного с примесью белого. При  $\varphi=2,5$  и более цвет становится полностью черным, а коэффициент сохранения массы продукта  $K_M$  при  $\varphi > 2$  становится даже больше единицы.

Согласно [11], при  $0,5 \leq \varphi \leq 1,5$  реакция СВС-Р проходит в наиболее интенсивном взрывном режиме из-за близости к оптимальному при  $\varphi=1$  соотношению топлива и окислителя с резким, почти полным выбросом продукта из реакционного сосуда. При  $\varphi < 0,5$  и при  $\varphi > 1,5$  исходная смесь реагентов в растворе содержит избыток окислителя или топлива соответственно, и реакция растворного СВС оксида цинка проходит в более спокойном режиме без резкого выброса продукта из сосуда, особенно при  $\varphi \geq 2$ .

В этой области значений  $\varphi$  изменения цвета и массы продукта объясняются тем, что при  $\varphi > 1,5$  смесь реагентов становится топливо-богатой, ей не хватает внутреннего кислорода в смеси реагентов и внешнего кислорода из окружающего воздуха для полного окисления углерода в топливе и удаления его из продукта горения в виде  $\text{CO}_2$ . Продукт горения наряду с чистым белым  $\text{ZnO}$  содержит все больше черного свободного углерода и остатков несгоревшего топлива, при  $\varphi > 2$  его цвет уже полностью черный, а масса превышает теоретический выход  $\text{ZnO}$ , в связи с чем коэффициент  $K_M$  становится больше единицы [11]. При этом для прохождения реакции по всему объему смеси реагентов эту

смесь приходится постоянно перемешивать во время тления. Из этих результатов можно сделать вывод, что для практического применения больше всего подходит значение  $\varphi=2$ , при котором нет взрывного горения с выбросом продукта из сосуда, наблюдаемого при меньших  $\varphi$ , а интенсивное тление примерно за 8 с приводит к образованию легко разрушаемого порошка с его сохранением в сосуде без необходимости постоянного перемешивания для завершения реакции синтеза, что требуется при  $\varphi > 2$ .

Микроструктура продукта горения для  $\varphi=2$  показана на рис. 2 в виде застывшей пенообразной массы с большим количеством пор различного диаметра и агломератами мелких наноразмерных и субмикронных частиц  $\text{ZnO}$  [11].

На рис. 2 видна аморфная составляющая в виде пены вследствие застывания гелеобразного остатка в продукте горения. Такой остаток присутствует вследствие образования свободного углерода в аморфном виде и углерода, связанного с кислородом и водородом в несгоревших остатках топлива, как это показано в работах [12; 13].

Содержание углерода в продукте СВС-Р при  $\varphi=2$  достигает в среднем почти 10 % [11]. При проведении окислительного отжига (прокаливания) продукта горения в течение 1 ч при  $650^\circ\text{C}$  в муфельной печи с воздушной атмосферой содержание углерода снижается в среднем до 1 %, и прокаленный продукт синтеза приобретает однородную структуру порошкового тела из пористых агломератов размером до 100 мкм, спеченных из четко очерченных кристаллических наноразмерных и субмикронных частиц  $\text{ZnO}$  со средним размером кристаллитов 40 нм. В работе [11] впервые полученный методом растворного СВС наноструктурный  $\text{ZnO}$  был использован в качестве фотокатализатора для разложения фенола в водном растворе под действием электромагнитного излучения (ультрафиолетового и видимого). В прокаленном состоянии он показал высокую фотокаталитическую активность, приводя за 3,5–4,5 ч ультрафиолетового облучения к практически полному разложению фенола. Однако под действием видимого

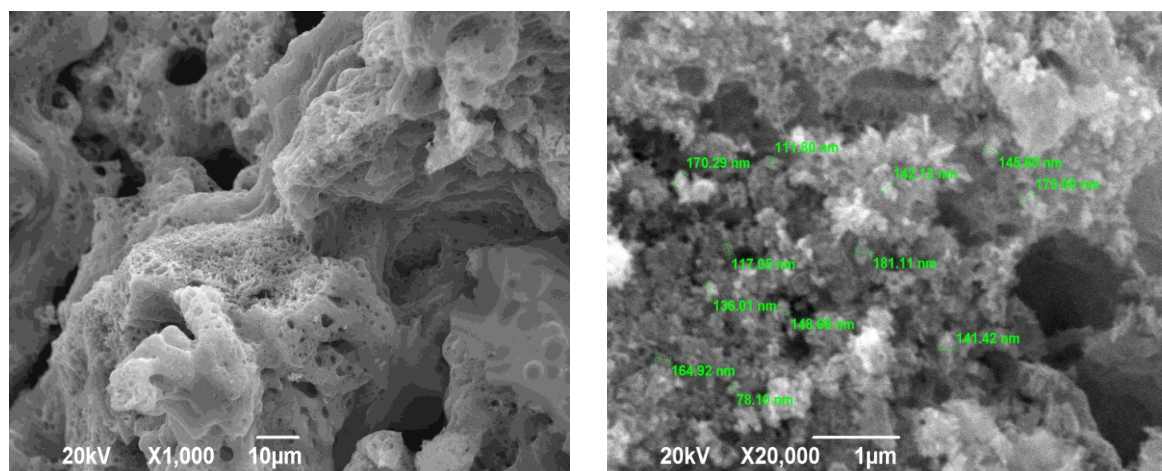


Рис. 2. Микроструктура при разном увеличении продукта горения раствора при  $\varphi=2$  [Привод. по: 11, с. 936]  
Fig. 2. Microstructure of the solution combustion product at different magnifications at  $\varphi=2$  [11, p. 936]

света фотокаталитическая активность оказалась существенно ниже, чем при ультрафиолетовом облучении: после 5 ч облучения видимым светом концентрация фенола уменьшилась всего на 10 % [11].

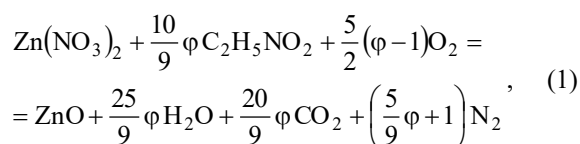
В работе [11] не исследовалось измельчение синтезированного оксида цинка (продукта СВС-Р) и влияние измельчения на фотокаталитическую активность в разложении фенола. Такое исследование представляет несомненный интерес в связи с тем, что увеличение удельной поверхности гетерогенного катализатора при его измельчении обычно повышает эффективность катализа, поэтому большое внимание уделяется увеличению дисперсности оксида цинка и применению наночастиц ZnO в фотокатализе [2–4]. Не исследовалась также другая разновидность процесса СВС оксида цинка – при сжигании не раствора исходных реагентов (СВС-Р), а геля из исходной сухой смеси этих же реагентов (СВС-Г). Этот процесс реализуется более просто и быстро и может привести к синтезу ZnO с более высокой фотокаталитической активностью в разложении фенола.

Цель исследования – повышение фотокаталитической активности оксида цинка, синтезированного как методом СВС-Р при сжигании раствора реагентов за счет измельчения продукта горения различными способами, так и методом СВС-Г за счет сжигания геля из исходной сухой смеси этих же реагентов.

#### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

При проведении экспериментальных исследований в качестве реагентов использовались: нитрат цинка 6-водный  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , выпускаемый по ГОСТ 5106-77, марки ЧДА; глицин  $C_2H_5NO_2$  (ГОСТ 5860-75, ЧДА); вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72); фенол синтетический технический (ГОСТ 23519-93, ХЧ).

Уравнение реакции синтеза ZnO с использованием выбранных реагентов имеет следующий вид [11]:



где безразмерный критерий  $\varphi$  характеризует молярное соотношение топлива и окислителя.

При  $\varphi < 1$  из смеси реагентов выделяется избыточный кислород, а при  $\varphi > 1$ , наоборот, потребляется недостающий для полного окисления элементов кислород из окружающей газовой среды. (Отметим, что в уравнении (1) фигурирует безводный нитрат цинка, так как при нагреве смеси реагентов практически вся свободная и связанная вода испаряется, и реакция синтеза проходит при горении практически безводного геля [7].) Величина  $\varphi$  во многом определяет режим горения, а также состав и структуру продуктов горения. Экспериментальное исследование процесса и продуктов горения проводилось при изменении значений критерия  $\varphi$  в диапазоне  $0,25 \leq \varphi \leq 3$  с шагом 0,25.

Нагрев смесей реагентов проводился в металлическом сосуде с плоским дном на электрической плитке мощностью 1 кВт. Средняя температура контактной металлической поверхности электрической плитки со-

ставляла  $T_5 = 460$  °С. При исследовании метода СВС-Р для нагрева использовался объем насыщенных водных растворов смесей реагентов  $V = 25$  мл, имеющий толщину по высоте  $h = 6,5$  мм.

Нагрев раствора приводил к самопроизвольному началу химической реакции с интенсивным тепло- и газовойделением (самовоспламенению), завершающимся горением различного вида: 1) беспламенным горением без образования светящихся зон; 2) тлением с образованием очаговых и фронтальных светящихся зон; 3) объемным горением с образованием пламени. После окончания горения в сосуде оставался рыхлый или плотный спек твердых продуктов горения, масса которого зависела от вида горения. Интенсивное горение могло приводить к выбросу из сосуда части реагирующей смеси и продуктов горения, так что в сосуде оставалась только часть продуктов горения. В связи с этим вычислялся коэффициент сохранения массы продукта  $K_M$  как отношение массы продукта горения, оставшегося в реакционном сосуде после проведения эксперимента, к теоретической массе продукта, рассчитанной по уравнению реакции. Наряду с установлением вида горения и расчетом коэффициента  $K_M$  определялись временные характеристики горения: 1) время задержки начала горения (воспламенения) от начала нагрева; 2) длительность горения. Отметим, что указанные временные характеристики горения и коэффициент сохранения массы продукта  $K_M$  были впервые введены в рассмотрение для процесса растворного СВС и исследованы в нашей работе [11].

При исследовании процесса СВС-Г использовались массы смесей сухих реагентов, соответствующие массе смесей реагентов в насыщенном водном растворе объемом  $V = 25$  мл при соответствующем значении  $\varphi$ . Сухие порошки компонентов – нитрата цинка и глицина – взвешивались и смешивались вручную в ступке до визуально однородного состояния. Во время смешивания смесь порошков за счет гигроскопичности насыщалась влагой из воздуха с образованием геля, который помещался в металлический сосуд с плоским дном для нагрева на электрической плитке с температурой поверхности  $T_5 = 460$  °С. Нагрев приводил к самопроизвольному воспламенению геля, протеканию процесса СВС-Г в форме горения и образованию продукта горения – оксида цинка с примесями продуктов неполного сгорания, главным образом в виде свободного и связанного углерода.

Для удаления примесей свободного углерода и связанного с кислородом и водородом углерода в несгоревших остатках топлива продукт горения подвергался прокаливанию (окислительному обжигу) в муфельной печи ПЛ 5/12,5 фирмы «НАКАЛ» с воздушной атмосферой при температуре 500, 650 и 750 °С в течение 1 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов горения проводился на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA фирмы Thermo Fisher Scientific. Микроструктура и элементный химический состав исследовалась на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390A фирмы Jeol с приставкой энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) JSM-2200. Размер областей когерентного рассеивания (ОКР) оценивался по формуле Шеррера.

Измельчение порошкообразного продукта растворного СВС (продукта СВС-Р) проводили тремя способами. Первый способ – в барабанной шаровой мельнице

(БШМ) объемом 1 л с частотой вращения барабана 120 об/мин загружался 1 кг размольных тел в виде роликов диаметром 5 мм из стали ШХ15 и до 7 г размалываемого порошка. Время измельчения составляло 15, 30 и 60 мин. Второй способ – в планетарно-центробежной мельнице (ПЦМ) Активатор-2SL. В два барабана объемом по 270 мл с внутренним радиусом 35 мм загружались размольные шары диаметром 5 мм и массой 375 г из стали ШХ15 и до 7 г размалываемого порошка. Барабаны устанавливались на планетарный диск с соотношением радиусов вращения диска и барабанов, равным 1,5, и обеспечивали размол при центробежном ускорении 20 g. Время измельчения порошка в ПЦМ составляло 15, 30 и 45 с. Третий способ – синтезированный порошок вручную растирался пестиком в керамической ступке с временем измельчения 5, 10 и 15 мин.

Исследование фотокаталитической активности синтезированного ZnO проводилось посредством разложения фенола, растворенного в 100 мл воды в концентрации 1 мг/л. Частицы ZnO диспергировались в растворе в количестве 1 г/л при помощи ультразвуковой ванны УЗВ-2,8 фирмы «Сапфир». Процесс фотокаталитического разложения протекал при постоянном помешивании раствора под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны 365 нм на установке Lab 365 nm TL-D 18W BLB фирмы Philips. Концентрация фенола, растворенного в воде, определялась путем регистрации характерного флуоресцентного пика методом спектрофлуориметрии на приборе RF-6000 фирмы Shimadzu. (Продукты СВС-Г и СВС-Р для проведения сравнительных исследований их фотокаталитической активности после синтеза или прокаливания подвергались растиранию в течение 10 мин в керамической ступке.)

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Измельчение продукта СВС-Р

На рис. 3 показан внешний вид измельченного непрокаленного продукта горения, синтезированного из раствора нитрата цинка с глицином при  $\varphi=2$ , по окончании размола в барабанной шаровой мельнице (60 мин) и ступке (15 мин).

Как видно на рис. 3, внешний вид синтезированного продукта горения по окончании размола в БШМ и в ступке заметно отличается. Если в шаровой мельнице измельченный продукт сплошным слоем налипает на размольные тела (стальные ролики) и на стальную стенку барабана (рис. 3 а), то в керамической ступке налипание продукта существенно меньше (рис. 3 б). Значительное налипание измельченного продукта отмечено и при интенсивном размоле в планетарной мельнице. Такое налипание измельченного продукта в БШМ и ПЦМ забирает весомую часть продукта. После каждого измельчения нужно очищать и отмывать барабаны и размольные тела (ролики и шары) от налипшего продукта, сушить их, что приводит к большим неудобствам. Кроме того, в процессе размола в БШМ и ПЦМ порошок темнеет, что свидетельствует о его возможном загрязнении материалом размольных тел. При значительно более простом измельчении в ступке практически отсутствует налипание порошка, и он не темнеет в процессе измельчения.

Микроструктура измельченного всеми тремя способами непрокаленного продукта горения представлена на рис. 4. Время размола в ступке составляло 10 мин, в БШМ – 60 мин, в ПЦМ – 45 с.



*a*



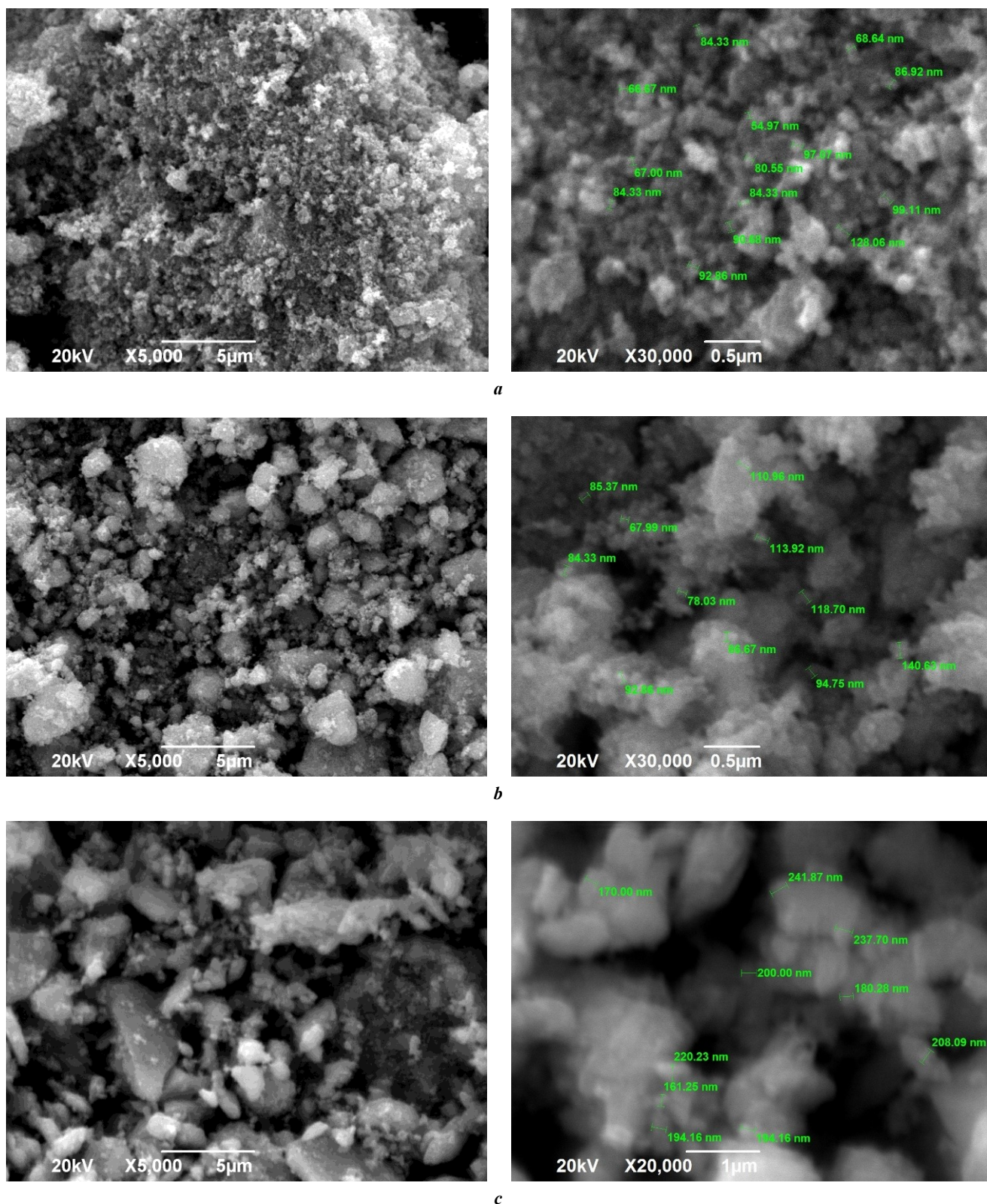
*b*

*Рис. 3. Внешний вид непрокаленного продукта горения раствора (СВС-Р) по окончании размола:*

*a – в барабанной шаровой мельнице; b – в ступке*

*Fig. 3. The appearance of the non-calcined solution combustion (SHS-S) product after grinding:*

*a – in the drum ball mill; b – in the mortar*



**Рис. 4.** Микроструктура непрокаленного продукта горения раствора (СВС-Р) после размола: *a* – в ступке; *b* – в барабанной шаровой мельнице; *c* – в планетарно-центробежной мельнице  
**Fig. 4.** Microstructure of the non-calcined solution combustion (SHS-S) product after grinding: *a* – in the mortar; *b* – in the drum ball mill; *c* – in the planetary-centrifugal mill

Микроструктура порошка, измельченного различными способами, также заметно отличается (рис. 4). После измельчения в ступке (рис. 4 а) структура порошка достаточно однородна и состоит из субмикронных агломератов более мелких частиц с визуально наблюдаемым минимальным размером от 60 до 90 нм. После размола в шаровой мельнице (рис. 4 б) структура измельченного материала неоднородна и состоит из смеси отдельных мелких частиц с визуально наблюдаемым минимальным размером от 70 до 140 нм и агломератов, размер которых достигает 3 мкм. Увеличение времени размола в БШМ приводит к уменьшению количества отдельных мелких частиц и увеличению количества и размера агломератов частиц с аморфной составляющей между ними. В планетарной мельнице измельчаемый материал приобретает еще более неоднородную структуру (рис. 4 с). Практически отсутствуют отдельные мелкие частицы с минимальным размером от 150 до 250 нм, порошок состоит из пастообразной массы агломератов микронного размера с аморфной составляющей. Увеличение времени размола также приводит к укрупнению агломератов.

Фазовый состав измельченного всеми тремя способами непрокаленного продукта синтеза представлен на рис. 5 и в таблице 1.

Количественный РФА согласно рентгеновским дифрактограммам (рис. 5 и таблица 1) измельченного непрокаленного продукта горения показывает содержание в нем не только примеси углерода от 2 до 10 %, но и значительное содержание примеси оксида железа  $Fe_2O_3$ : 30 % после размола в БШМ и 36 % после размола в ПЦМ, и отсутствие этой примеси после размола в ступке. Таким образом, интенсивный разمول порошка ZnO в БШМ и ПЦМ действительно приводит к загрязнению порошка примесью оксида железа из стальных барабанов и размольных тел, но в случае размола в керамической ступке такое загрязнение отсутствует.

Измельчался также продукт, синтезированный из раствора нитрата цинка с глицином при  $\varphi=2$ , после окислительного обжига (прокаливания) при 650 °С в течение 1 ч. На рис. 6 представлены результаты измельчения прокаленного продукта различными способами. Время размола в ступке составляло 15 мин, в БШД – 60 мин, в ПЦМ – 45 с.

Как видно из рис. 6, аморфная составляющая из остатков несгоревшего топлива в структуре здесь отсутствует. Наиболее однородная и мелкая структура порошка наблюдается после измельчения в ступке. Это подтверждается результатами определения гранулометрического состава прокаленного при 650 °С в течение 1 ч продукта горения после размола в ступке и ПЦМ (рис. 7) со средним размером частиц  $D_{50}=0,90$  и 8,27 мкм соответственно.

Из рис. 7 наглядно видно, что после размола в ступке размер частиц находится в пределах от 0,18 до 8,3 мкм, а после размола в планетарной мельнице – от 0,18 до 130 мкм. Нижние пределы и субмикронные размеры здесь относятся к отдельным мелким частицам, а микронные размеры до верхних пределов – к прочным спеченным пористым агломератам из субмикронных частиц ZnO, которые не разделяются ультразвуковой обработкой в воде [11].

Определенный методом ЭДС элементный химический состав прокаленного продукта горения после раз-

мола различными способами представлен на рис. 8. Время размола в ступке составляло 10 мин, в БШМ – 60 мин, в ПЦМ – 45 с.

Локальный элементный состав прокаленного продукта горения после размола (рис. 8) показывает наличие остатков углерода в пределах от 0,83 до 2,01 % после размола всеми способами, но наличие примесей железа обнаружено только после размола в мельницах: 2,07–6,38 % (БШМ) и 0,8–2,4 % (ПЦМ).

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что простое растирание в ступке дает самый чистый и самый мелкий порошок ZnO, полученный методом СВС-Р.

### Фотокаталитическая активность продукта СВС-Р

Результаты применения непрокаленного продукта СВС-Р, измельченного в барабанной шаровой мельнице и ступке, для фотокаталитического разложения фенола в водном растворе под действием ультрафиолетового облучения представлены на рис. 9.

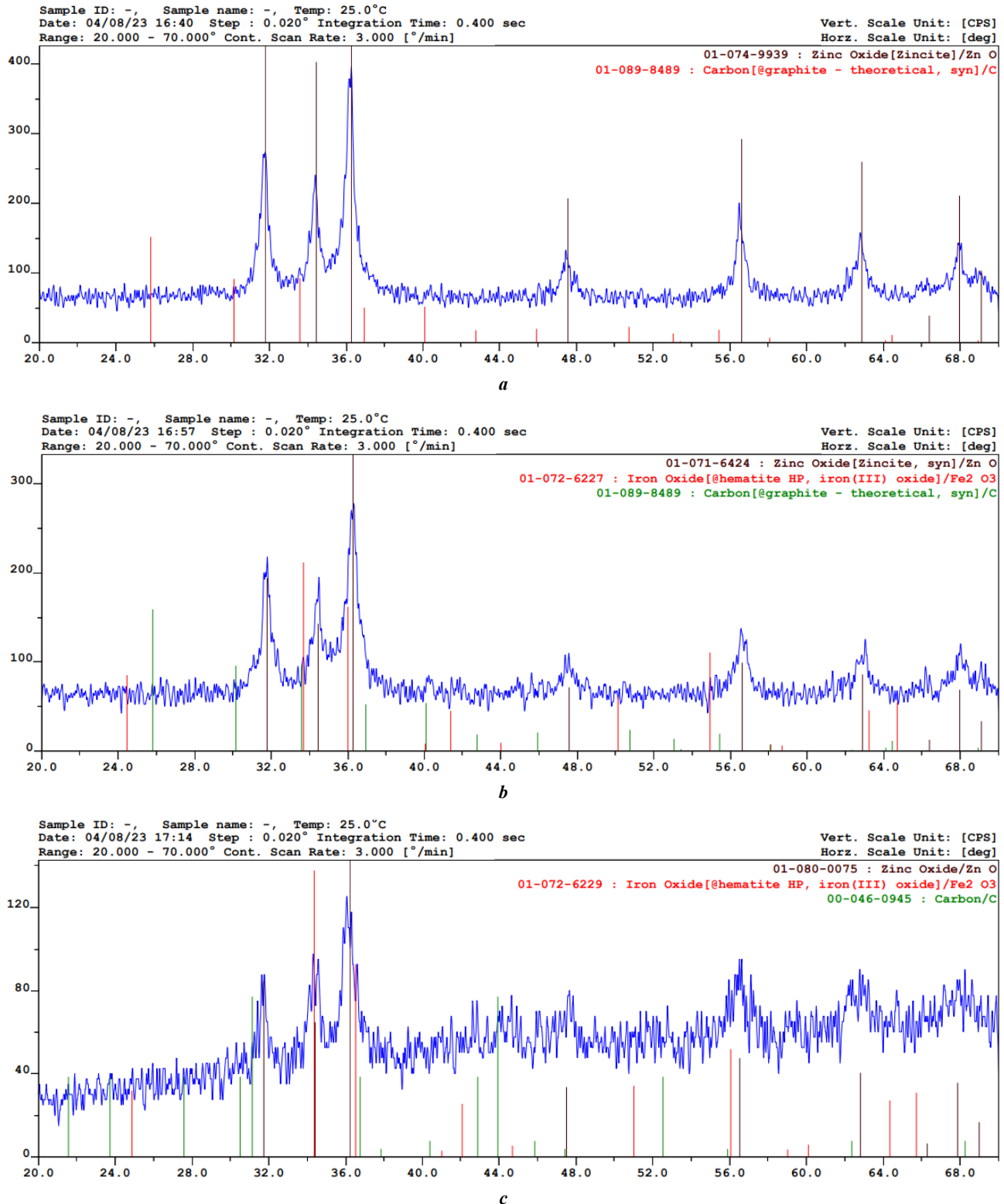
Из рис. 9 видно, что независимо от длительности размола в БШД концентрация фенола ведет себя примерно одинаково – все 5,5 ч облучения она колеблется около первоначального относительного значения 100 % без заметного снижения, и даже наоборот, с увеличением до 20 % относительно первоначального значения.

Результаты исследования фотокаталитического разложения фенола при использовании измельченного разными способами и прокаленного в течение 1 ч при разных температурах (500, 650 и 750 °С) продукта горения представлены на рис. 10.

Видно, что выбранные температуры прокаливания дают близкие результаты, в то время как различные методы размола приводят к существенно различающимся результатам. Прокаленный порошок ZnO, размолотый в ступке, обладает намного большей фотокаталитической активностью, чем размолотый в шаровой и планетарной мельницах. Если судить по данным рис. 8 о локальном содержании элементов в порошке ZnO, все эти три порошка имеют примерно одинаковые небольшие примеси углерода (в пределах 1–2 %), но порошок после размола в ступке не имеет примеси железа Fe, а после размола в мельницах загрязнение примесью железа более заметно: от 2,07 до 6,38 % в БШД и от 0,8 до 2,4 % в ПЦМ. Кроме того, из рис. 6 и 7 следует, что при размоле в ступке порошок получается значительно мельче, чем при размоле в мельницах, в частности, средний размер частиц  $D_{50}=0,90$  мкм при размоле в ступке и  $D_{50}=8,27$  мкм после ПЦМ. Таким образом, при измельчении прокаленного продукта растворного СВС в ступке получается порошок ZnO, который значительно чище и мельче, чем при измельчении в шаровой и планетарной мельницах. Этим и объясняется наибольшая фотокаталитическая активность измельченного в ступке порошка ZnO в реакции разложения фенола в водном растворе под действием ультрафиолетового облучения (рис. 10).

### Получение продукта СВС-Г

Во время нагрева наблюдалось конвективное перемешивание вязкого геля, и через какое-то время самопроизвольно начиналась реакция горения, длительность которой определяла время горения. Зависимость



**Рис. 5.** Рентгеновские дифрактограммы непрокаленного продукта горения раствора (CBC-P) после размола: *a* – в ступке; *b* – в барабанной шаровой мельнице; *c* – в планетарно-центробежной мельнице

**Fig. 5.** XRD pattern of the non-calcined solution combustion (SHS-S) product after grinding: *a* – in the mortar; *b* – in the drum ball mill; *c* – in the planetary-centrifugal mill



**Таблица 1.** Фазовый состав непрокаленного продукта горения раствора (СВС-Р) при разных способах измельчения  
**Table 1.** Phase composition of the non-calcined solution combustion (SHS-S) product at different grinding methods

Способ измельчения	Содержание, %		
	ZnO	C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ступка, 15 мин	93	7	0
Барабанная шаровая мельница, 60 мин	60	10	30
Планетарно-центробежная мельница, 45 с	62	2	36

коэффициента сохранения массы продукта горения в сосуде  $K_M$  от критерия  $\varphi$  в диапазоне значений  $0,25 \leq \varphi \leq 3$  для этого процесса СВС-Г, полученная в результате трех опытов для каждого значения критерия  $\varphi$ , представлена на рис. 11.

Если сравнить рис. 11 (для процесса СВС-Г при сжигании геля) с аналогичным рис. 1 (для процесса СВС-Р при сжигании раствора), то видно, что они близки и свидетельствуют о существовании режима взрывного горения с почти полным выбросом продукта горения из реакционного сосуда в диапазоне значений молярного соотношения глицина с нитратом цинка в исходной смеси реагентов  $0,5 \leq \varphi \leq 1,5$ . В области значений  $\varphi > 1,5$  коэффициент сохранения массы  $K_M$  продукта СВС-Г стремится к значению  $K_M=1$  при увеличении  $\varphi$  до значения  $\varphi=3$ , в то время как в случае продукта СВС-Р коэффициент  $K_M$  стремился к значению  $K_M=1,5$ , что является признаком большего загрязнения продукта СВС-Р остатками несгоревшего топлива глицина. Существенно для процессов СВС-Г и СВС-Р отличается время задержки воспламенения. В случае использования сухих смесей реагентов горение начинается значительно быстрее (в среднем за 1,5 мин), чем в случае растворенных реагентов (в среднем 8 мин), так как в последнем случае много времени тратится на нагрев раствора до кипения воды и на испарение воды до образования геля. Время и вид горения, цвет и консистенция синтезированного продукта горения ZnO в процессе СВС-Г остаются близкими к аналогичным характеристикам процесса и продукта СВС-Р<sup>1</sup>.

### Состав и структура продуктов СВС-Г

На рис. 12 и 13 показаны результаты определения фазового состава и микроструктуры непрокаленных продуктов СВС-Г для трех различных значений критерия  $\varphi$ : 0,25, 1, 2.

Пример определения локального содержания элементов в различных точках синтезированного продукта методом ЭДС представлен на рис. 14.

Результаты РФА продукта СВС-Г при минимальном значении  $\varphi=0,25$  показывают (рис. 12 а), что продукт синтеза состоит из двух фаз: кристаллического оксида цинка ZnO и свободного рентгеноконтрастного углерода

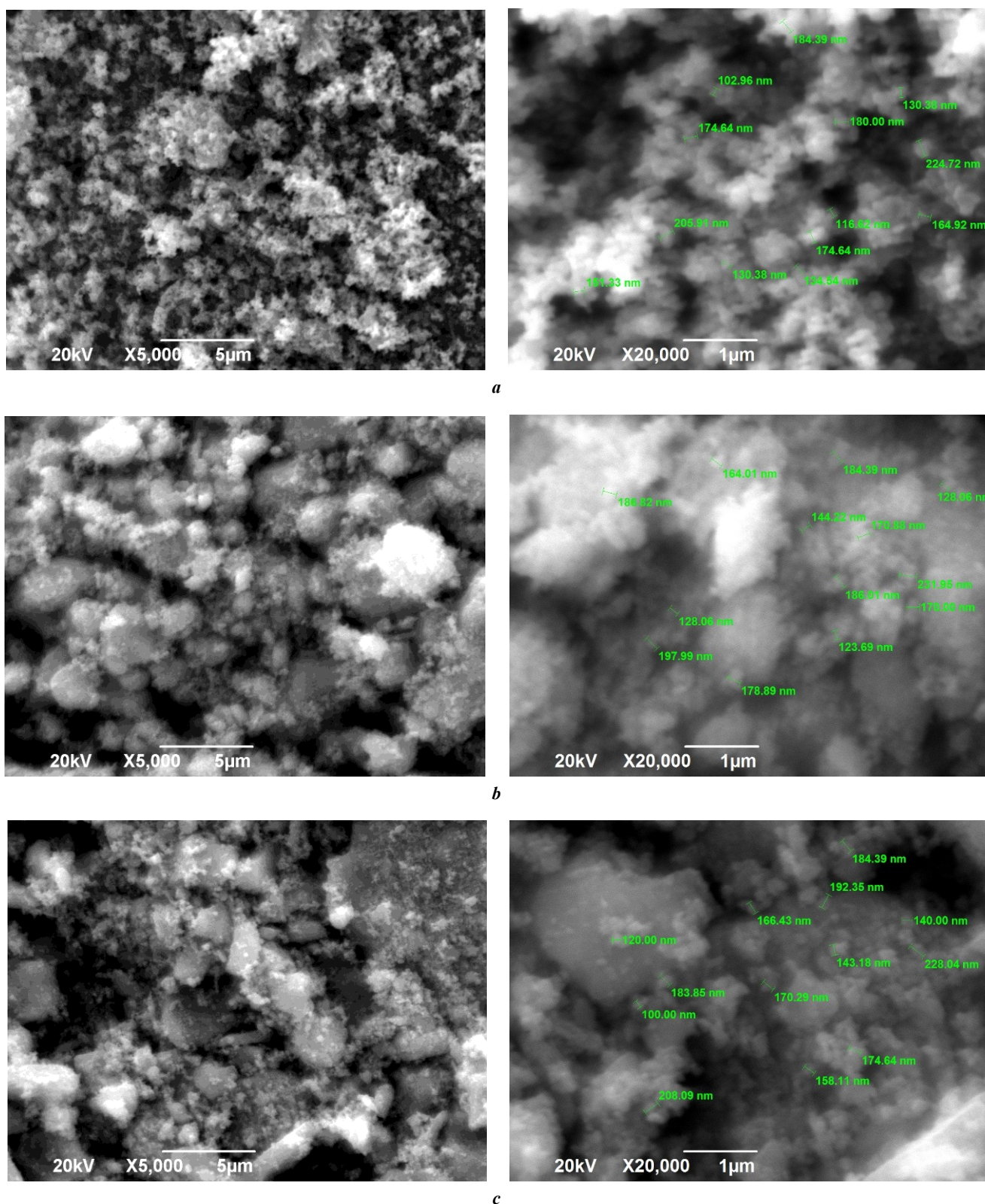
да С с кристаллической решеткой графита. Наличие свободного углерода свидетельствует о том, что температура реакции оказалось недостаточно высокой для завершения химической реакции окисления глицина. Высокие пики относительно основного фона дифрактограммы указывают на наличие сформированной кристаллической структуры вюрцита у полученного в результате синтеза оксида цинка. Размер кристаллитов, полученный оценкой ОКР по формуле Шеррера, составляет 48, 41 и 40 нм на трех пиках с наибольшей интенсивностью, а средний размер кристаллитов равен 43 нм. Из рис. 13 а видно, что полученный порошок имеет однородную структуру с неагломерированными, четко выраженными частицами равноосных кристаллов субмикронных размеров. Можно заключить, что синтезирован высокодисперсный порошок с размером частиц менее 1 мкм, состоящий из смеси наноразмерных и субмикронных частиц со средним размером кристаллитов 43 нм.

Результаты ЭДС-анализа локального элементного состава этого порошка в трех точках представлены на рис. 14. Результаты показывают содержание от 0,83 до 1,77 мас. % углерода в продукте горения, в среднем 1,18 %, что соответствует результатам РФА (рис. 12 а) по присутствию свободного углерода в продукте. Определенные методом ЭДС средние значения примеси углерода в непрокаленном продукте СВС-Г равны 1,45 и 1,9 % для значений  $\varphi=1$  и 2 соответственно.

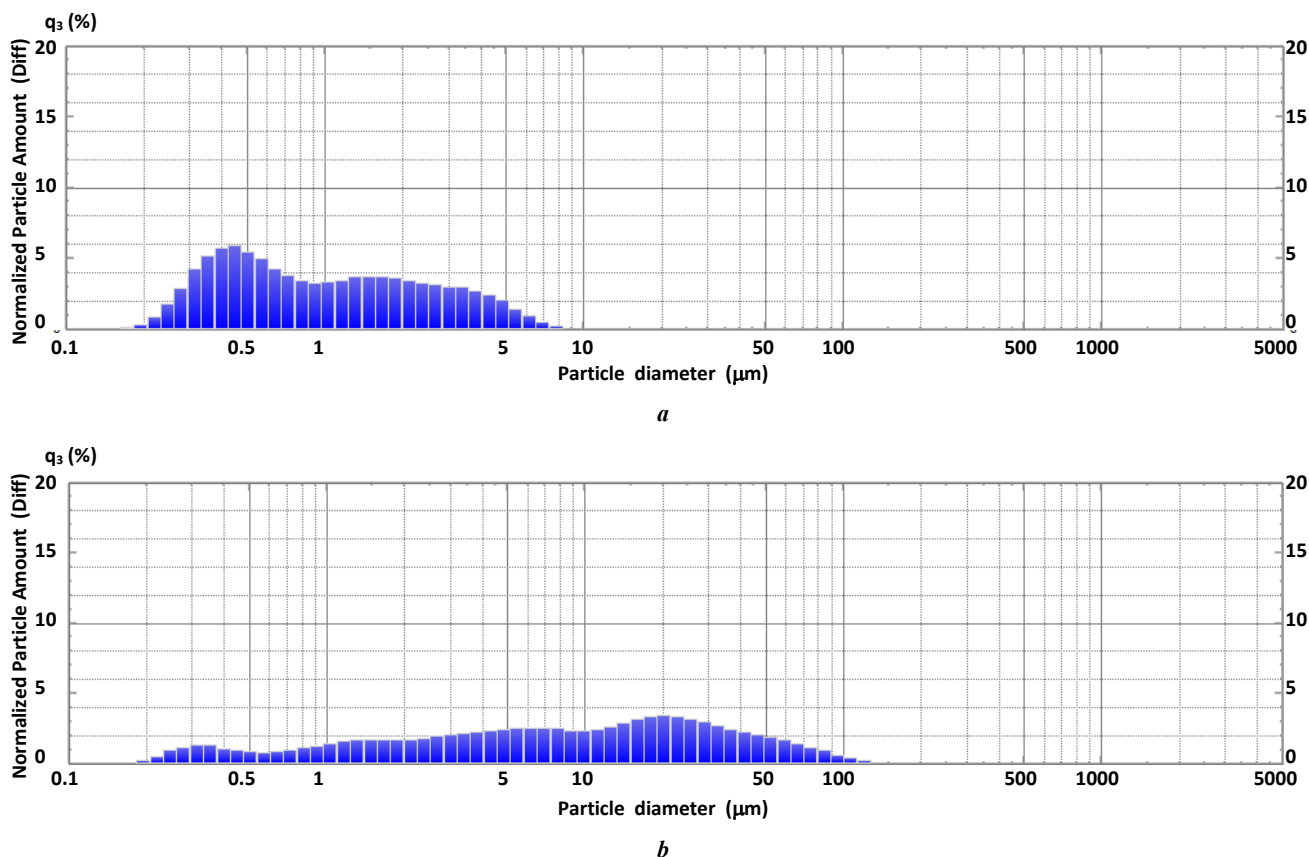
При  $\varphi=1$  продукт синтеза также состоит из двух фаз: кристаллического ZnO и рентгеноконтрастного углерода С. Средний размер кристаллитов ZnO по формуле Шеррера составляет 21 нм. Более плавный переход дифрактограммы (рис. 12 б) от уровня основного фона к уровню пика может свидетельствовать о появлении аморфной составляющей в продуктах синтеза. Это подтверждается структурой синтезированного продукта в виде застывшей пенообразной массы с большим количеством пор различного диаметра и агломератами мелких субмикронных частиц овальной формы (рис. 13 б). Локальный элементный анализ продукта горения дает среднее содержание углерода 1,45 мас. %.

При дальнейшем повышении  $\varphi$  микроструктура продукта горения остается аналогичной – в виде застывшей оплавленной аморфной пены с большим количеством пор различного диаметра и агломератами мелких наноразмерных и субмикронных частиц (рис. 13 с). Дифрактограмма (рис. 12 с) для  $\varphi=2$  показывает наличие только кристаллической фазы ZnO со средним размером кристаллитов 34 нм. При этом из результатов ЭДС-

<sup>1</sup> Новиков В.А., Титов А.А., Крюков Н.А., Качкин Е.М. Режимы горения геля нитрата цинка с различными горючими при синтезе нанопорошка оксида цинка // *Современные материалы, техника и технологии*. 2022. № 2. С. 17–39. С. 31. EDN: [LFWVFA](#).



**Рис. 6.** Микроструктура прокаленного продукта горения раствора (CBC-P) после размола:  
*a* – в ступке; *b* – в барабанной шаровой мельнице; *c* – в планетарно-центробежной мельнице  
**Fig. 6.** Microstructure of the calcined solution combustion (SHS-S) product after grinding:  
*a* – in the mortar; *b* – in the drum ball mill; *c* – in the planetary-centrifugal mill



**Рис. 7.** Гранулометрический состав (зависимость относительного содержания частиц  $q_3$  (%) от диаметра частиц) порошкообразного прокаленного продукта горения раствора (СВС-Р) после размола:

**a** – в ступке,  $D_{50}=0,90$  мкм; **b** – в планетарно-центрифужной мельнице,  $D_{50}=8,27$  мкм

**Fig. 7.** The particle-size distribution (the dependence of the normalized particle amount  $q_3$  (%) on the particle diameter) of the powdered calcined solution combustion (SHS-S) product after grinding:

**a** – in the mortar,  $D_{50} = 0.90 \mu\text{m}$ ; **b** – in the planetary-centrifugal mill,  $D_{50} = 8.27 \mu\text{m}$

анализа данного продукта СВС-Г следует, что содержание в нем примеси углерода составляет в среднем 1,9 %, что свидетельствует о наличии углерода в виде примеси свободного углерода в аморфной форме и форме связанного углерода в несгоревших остатках топлива. ЭДС-анализ аналогичного продукта СВС-Р, синтезированного при  $\phi=2$ , показал значительно большее среднее содержание углерода – около 10 % [11]. Из сравнения содержания углерода в продуктах СВС-Г и СВС-Р, синтезированных при других  $\phi$ , следует общий вывод о значительно меньшем содержании примеси углерода в непрокаленных продуктах СВС-Г по сравнению с непрокаленными продуктами СВС-Р, синтезированными при одних и тех же значениях критерия  $\phi$ .

Результаты определения примеси углерода в продукте СВС-Г после прокаливании (окислительного отжига) при температуре 650 °С в течение 1 ч ( $\phi=2$ ) приведены на рис. 15 и составляют в среднем 0,94 %.

Таким образом, прокаливанию заметно снижает содержание примеси углерода в продукте СВС-Г с 1,9 % у непрокаленного продукта при  $\phi=2$  до 0,94 % (рис. 15).

#### Фотокаталитическая активность синтезированных продуктов

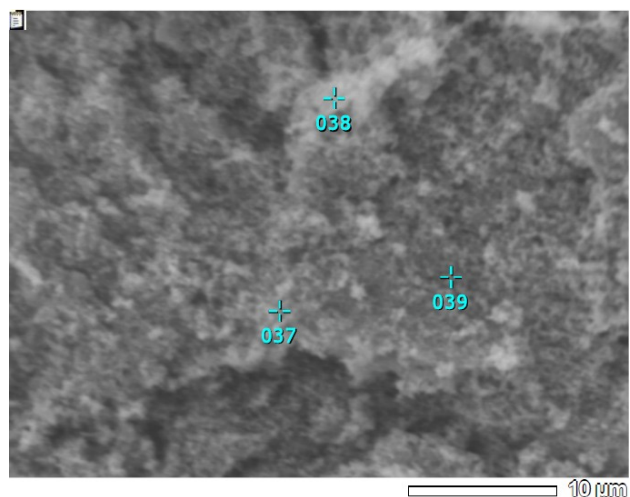
На рис. 16 приведены результаты сравнения фотокаталитической активности для непрокаленных продук-

тов синтеза, полученных в режимах СВС-Р и СВС-Г, с различным соотношением горючее/окислитель в составе исходной реакционной смеси, то есть с различным значением критерия  $\phi$ : 0,25, 1 и 2.

Из рис. 16 видно, что для всех значений  $\phi$  в первые часы ультрафиолетового облучения продукты СВС-Г проявляют несколько большую каталитическую активность, близкую к активности продуктов СВС-Р для этого же значения  $\phi$ , но через 5 ч облучения их активность практически совпадает. В целом фотокаталитическая активность непрокаленных продуктов невысока, особенно при  $\phi=2$ , и приводит к снижению концентрации фенола в водном растворе на 40–60 % за 5 ч облучения. Такие результаты можно объяснить тем, что непрокаленные продукты СВС-Г несколько более чистые по содержанию примеси углерода, чем непрокаленные продукты СВС-Р. При  $\phi=2$  содержание примеси углерода наибольшее по сравнению с  $\phi=0,25$  и 1, а наименьший размер кристаллитов ZnO в 21 нм (рис. 12) наблюдается при  $\phi=1$  с наибольшей фотокаталитической активностью.

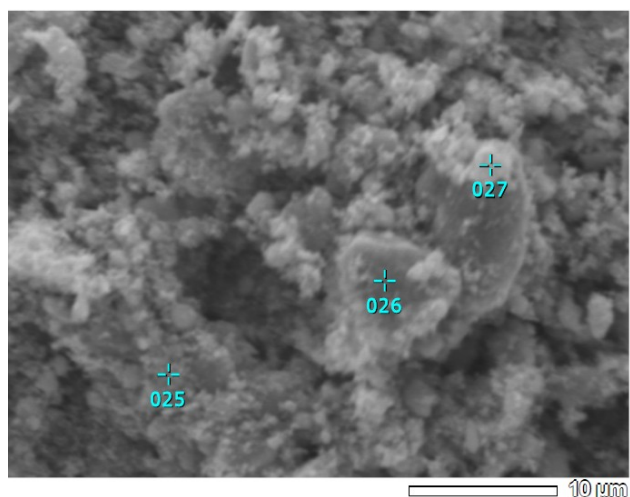
Результаты такого же сравнения, но для прокаленных в течение 1 ч при 650 °С продуктов СВС-Р и СВС-Г приведены на рис. 17.

Был определен также гранулометрический состав этих прокаленных и измельченных в ступке (10 мин)



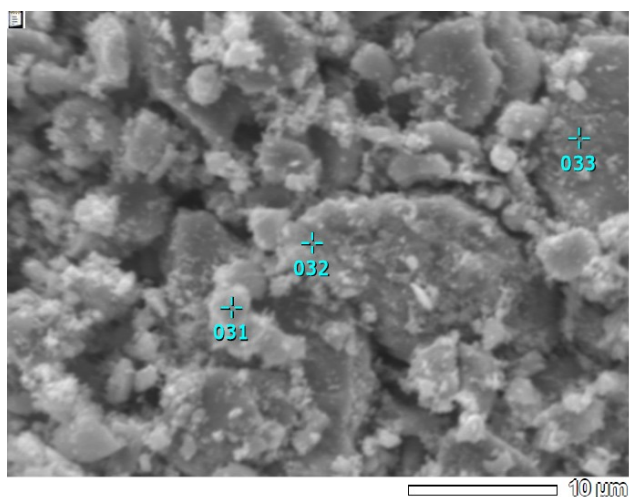
Элемент	Массовое содержание, %, в точках		
	037	038	039
C	0,83	1,14	0,86
O	6,63	7,77	6,43
Zn	92,54	91,09	92,71

*a*



Элемент	Массовое содержание, %, в точках		
	25	26	27
C	0,76	1,07	2,01
O	5,83	9,32	15,20
Fe	6,38	2,07	4,01
Zn	87,03	87,54	78,78

*b*



Элемент	Массовое содержание, %, в точках		
	31	32	33
C	1,7	1,99	0,66
O	10,86	13,13	5,57
Fe	2,40	0,80	1,22
Zn	85,05	84,08	92,54

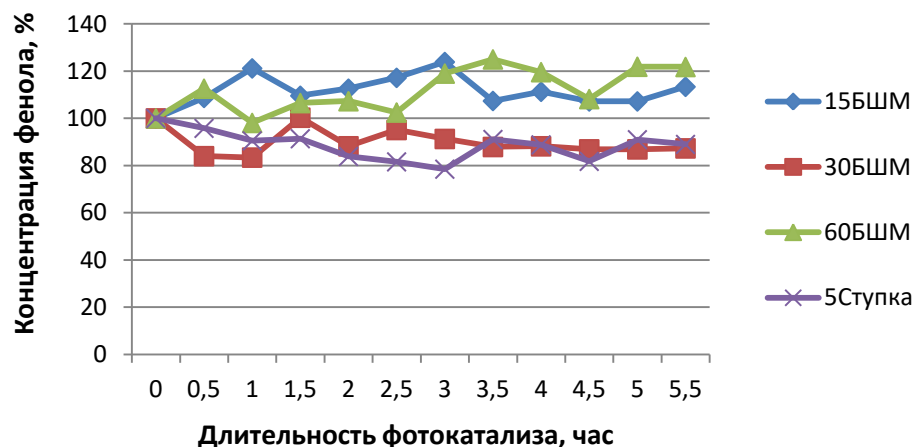
*c*

**Рис. 8.** Локальный элементный состав прокаленного продукта горения раствора (СВС-Р) после размла:

*a* – в ступке; *b* – в барабанной шаровой мельнице; *c* – в планетарно-центробежной мельнице

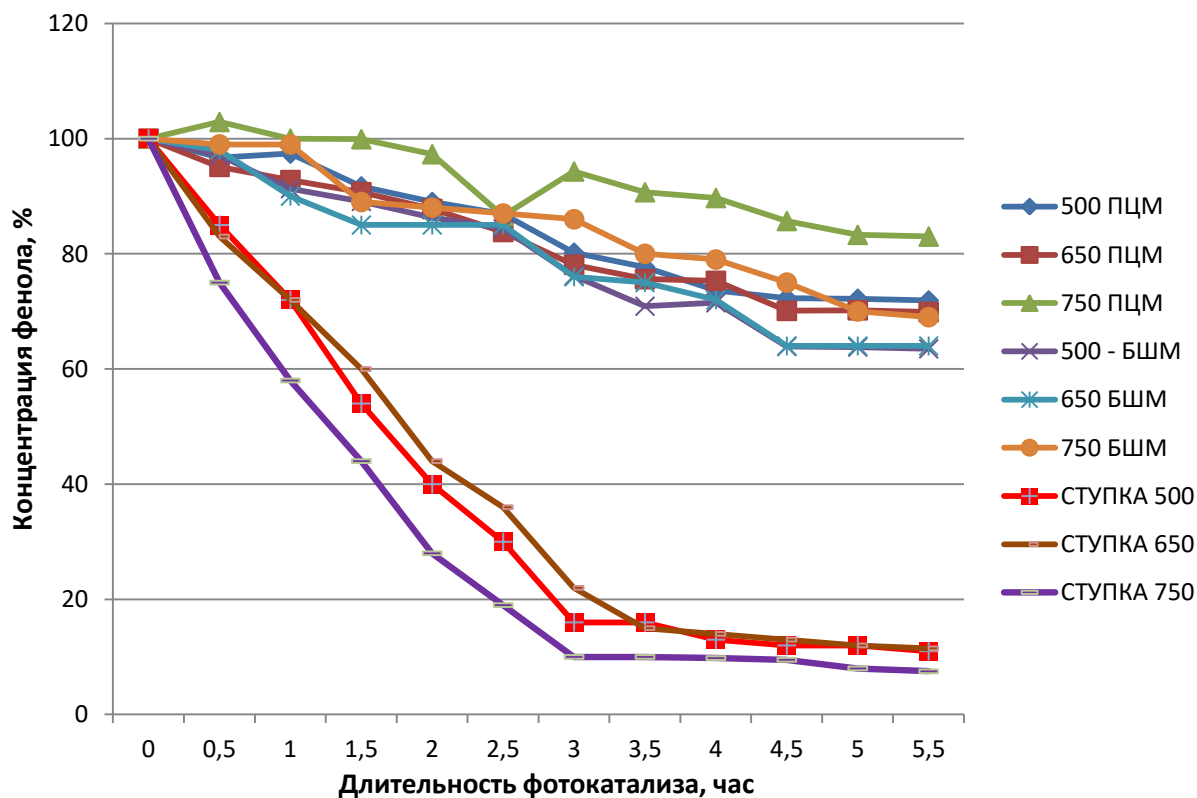
**Fig. 8.** The local elemental composition of the calcined solution combustion (SHS-S) product after grinding:

*a* – in the mortar; *b* – in the drum ball mill; *c* – in the planetary-centrifugal mill



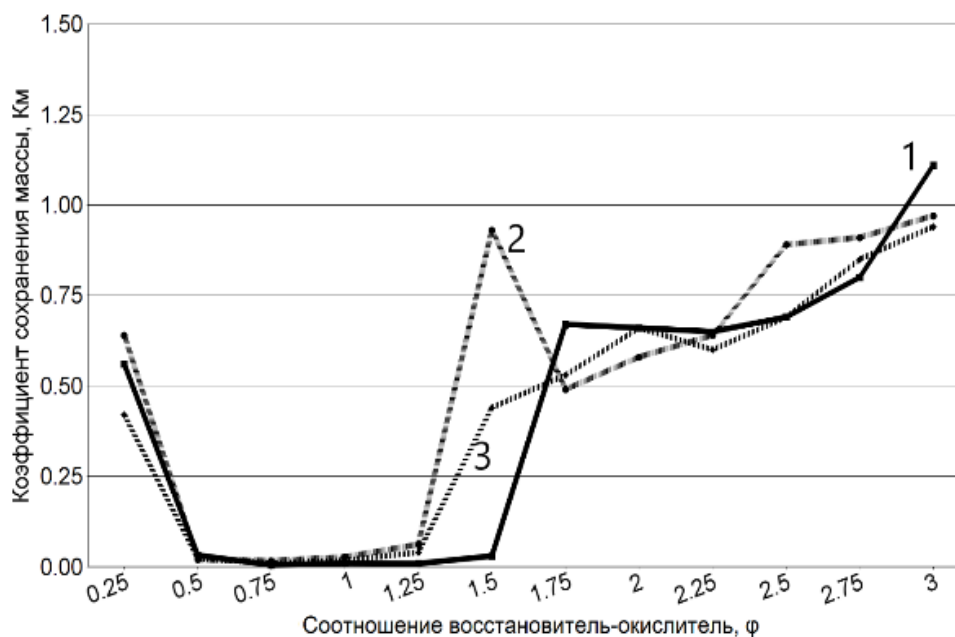
**Рис. 9.** Изменение во времени под действием ультрафиолетового облучения относительной концентрации фенола в водном растворе со взвесью частиц непрокаленного продукта горения раствора (СВС-Р), измельченного в барабанной шаровой мельнице (15, 30 и 60 мин) и в ступке (5 мин)

**Fig. 9.** Change in time under the action of ultraviolet irradiation of the phenol relative concentration in an aqueous solution with a suspension of particles of the non-calcined solution combustion (SHS-S) product ground in the drum ball mill (15, 30, and 60 min) and in the mortar (5 min)



**Рис. 10.** Изменение во времени под действием ультрафиолетового облучения относительной концентрации фенола в водном растворе со взвесью частиц продукта горения раствора (СВС-Р), прокаленного при различных температурах (цифры при линиях, °С) и измельченного в ступке (10 мин), барабанной шаровой мельнице (БШМ) (30 мин) и в планетарно-центрифужной мельнице (ПЦМ) (45 с)

**Fig. 10.** Change in time under the action of ultraviolet irradiation of the phenol relative concentration in an aqueous solution with a suspension of particles of the solution combustion (SHS-S) product calcined at different temperatures (figures for lines, °C) and ground in the mortar (10 min); in the drum ball mill (БШМ) (30 min); and in the planetary-centrifugal mill (ПЦМ) (45 s)



**Рис. 11.** Зависимость коэффициента сохранения массы продукта  $K_M$  от величины критерия  $\phi$  при горении геля из сухих реагентов (СВС-Г).

Цифры при линиях обозначают номера опытов

**Fig. 11.** The dependence of the product mass conservation coefficient  $K_M$  on the value of the criterion  $\phi$  at the combustion of gel from dry reagents (SHS-G). The numbers on the lines indicate the numbers of experiments

продуктов СВС-Г, синтезированных при различных значениях  $\phi$  (рис. 18).

Как видно из рис. 17, прокаливание (650 °С, 1 ч) синтезированных продуктов СВС-Р и СВС-Г существенно повышает их фотокаталитическую активность, особенно продуктов СВС-Г, которые за 3,5–4,5 ч ультрафиолетового облучения способствуют практически полному разложению фенола. Такая активность продуктов объясняется не только их значительным очищением от примеси углерода при прокаливании до уровня 1 % ([11] и рис. 15), но и наименьшими размерами частиц ZnO (рис. 18). Наиболее активный продукт СВС-Г при  $\phi=2$  имеет наименьший средний размер частиц  $D_{50}=2,37$  мкм и 90 % частиц меньше 27 мкм. В продукте СВС-Г при  $\phi=1$  со средним размером частиц  $D_{50}=3,81$  мкм наблюдается даже присутствие 4 % наночастиц размером менее 0,035 мкм, а 90 % частиц имеют размер менее 22 мкм. Наиболее крупными являются частицы при  $\phi=0,25$ : средний размер  $D_{50}=5,4$  мкм, 90 % частиц размером менее 55 мкм. Однако через какое-то время после начала ультрафиолетового облучения фотокаталитическая активность продуктов СВС-Г и СВС-Р становится одинаковой, например, через 3,5 ч при  $\phi=2$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью увеличения фотокаталитической активности оксида цинка, синтезированного методом растворного СВС, проведено подробное исследование измельчения продукта СВС-Р в барабанной шаровой мельнице, планетарно-центробежной мельнице и в ступке. Интенсивное измельчение в БШМ и ПЦМ приводит

к прочному налипанию измельченного материала на размольные тела и стенки барабанов мельниц (рис. 3), что создает большие неудобства из-за необходимости их очистки; к потемнению измельченного продукта из-за большого загрязнения оксидом железа (30 % после размолла в БШМ и 36 % после размолла в ПЦМ согласно рис. 5) вследствие намола железа из стальных размольных тел и барабанов; к образованию крупных плотных агломератов из первоначальных мелких наноразмерных и субмикронных частиц ZnO синтезированного продукта (рис. 4). Самый чистый (без примеси железа) и мелкий порошок ZnO получается при простом растирании продукта синтеза в керамической ступке.

Размолотые любым способом непрокаленные порошки ZnO проявляют слабые фотокаталитические свойства в разложении фенола (рис. 9) из-за их загрязнения до 10 % углеродом (рис. 5, таблица 1). Наблюдаемое на рис. 9 увеличение концентрации фенола на 20 % свыше 100 % может быть объяснено выделением несгоревших остатков органического топлива из пористых агломератов непрокаленных частиц ZnO в раствор. Эти остатки обладают флуоресцентными свойствами, аналогичными фенолу, и общая концентрация этих остатков и фенола отражается на графике и может превышать 100 % [11]. (Прокалка при 650 °С в течение 1 ч и более приводит к значительному уменьшению остатков несгоревшего органического топлива в пористых агломератах частиц ZnO. Превышения 100 % относительной концентрации фенола в экспериментах по фотокаталитическому разложению фенола под действием ультрафиолетового облучения не наблюдается [11].)

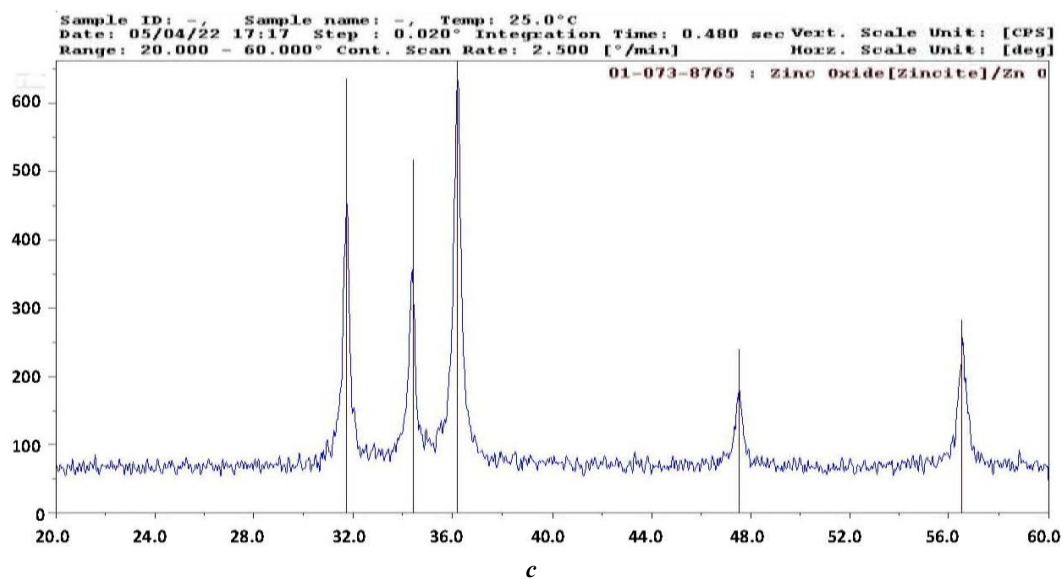
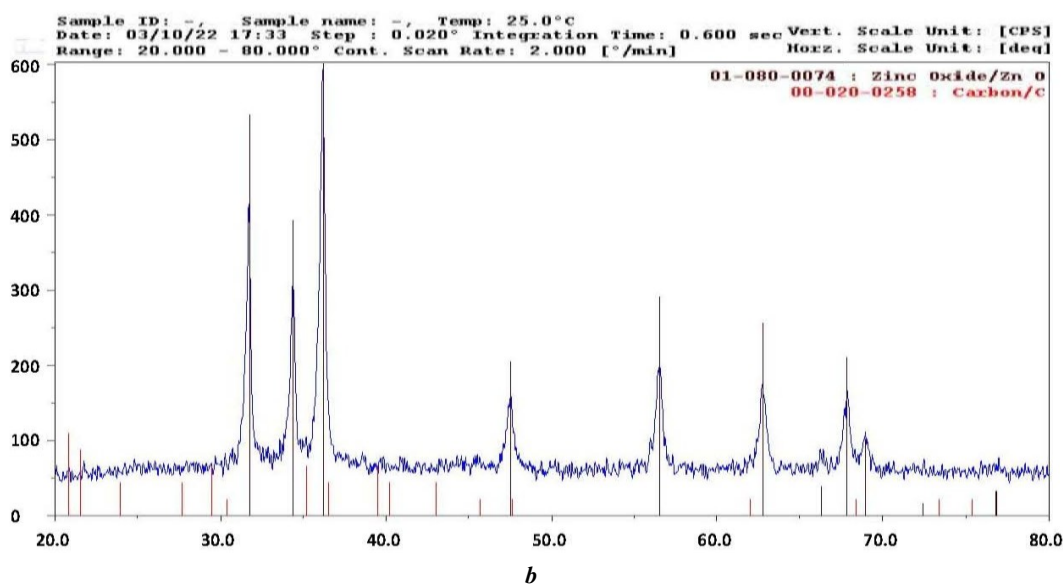
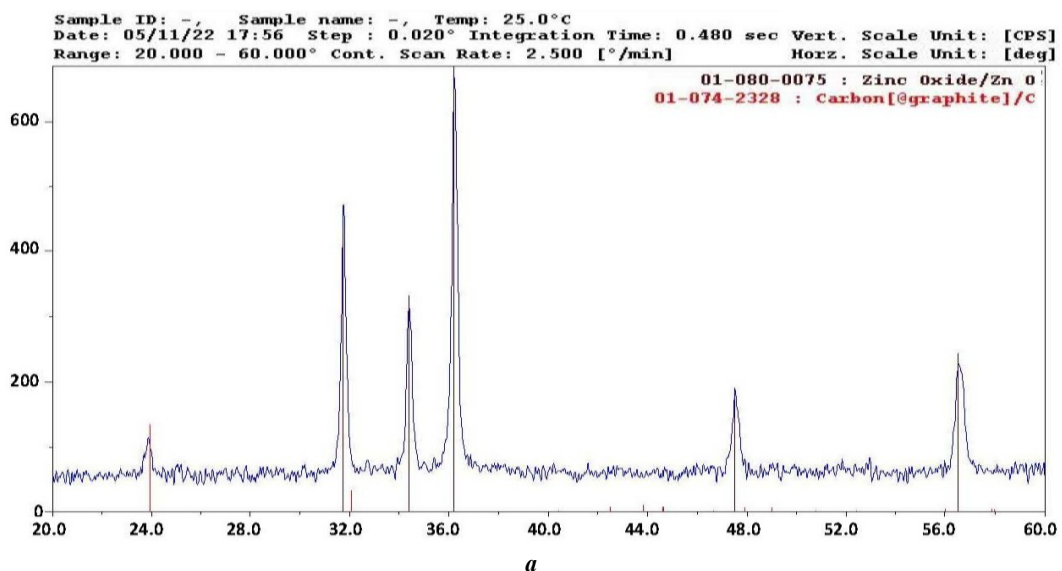
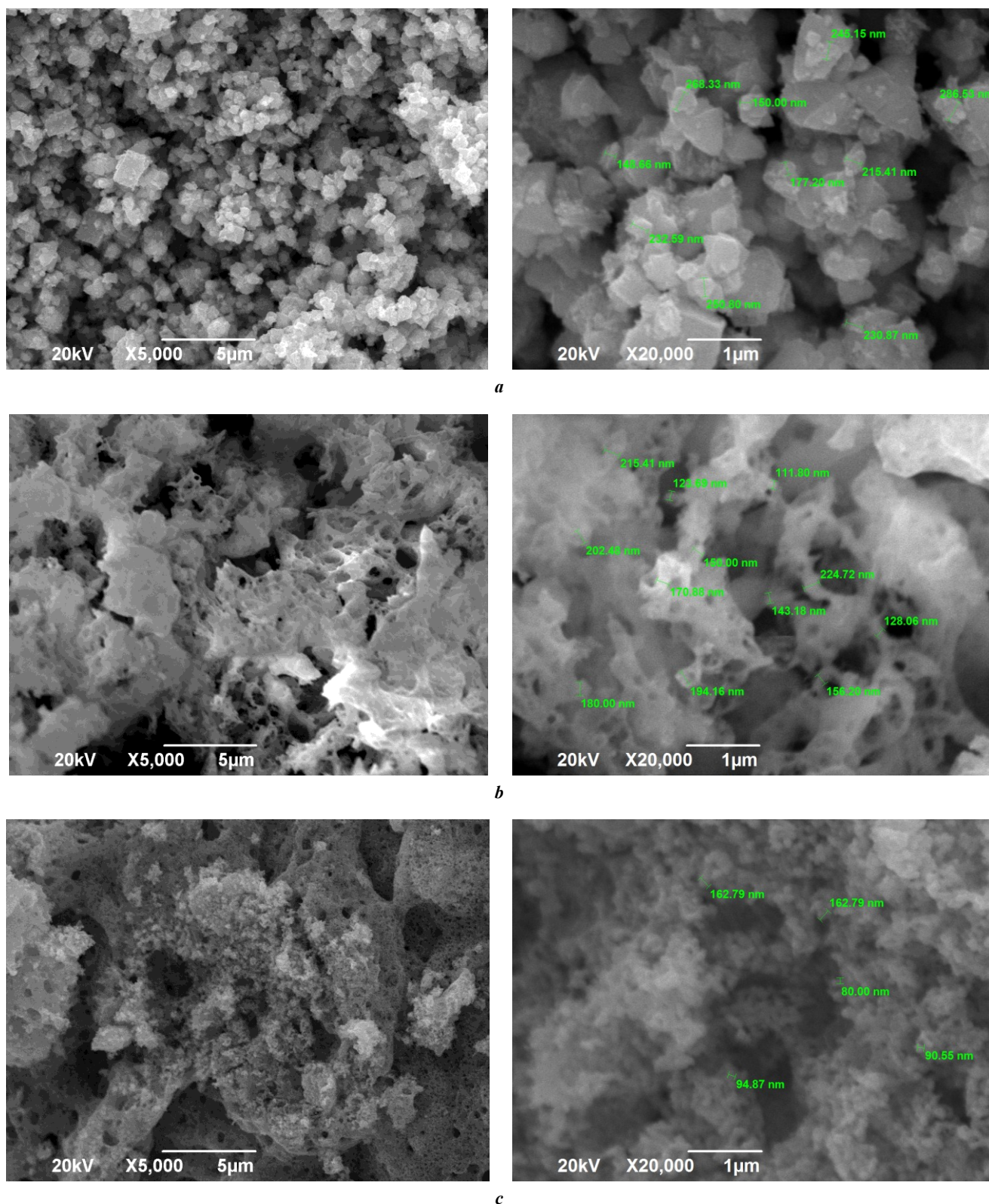


Рис. 12. Рентгеновские диффрактограммы непрокаленного продукта горения геля (CBC-Г) при:

*a* -  $\varphi=0,25$ ; *b* -  $\varphi=1$ ; *c* -  $\varphi=2$

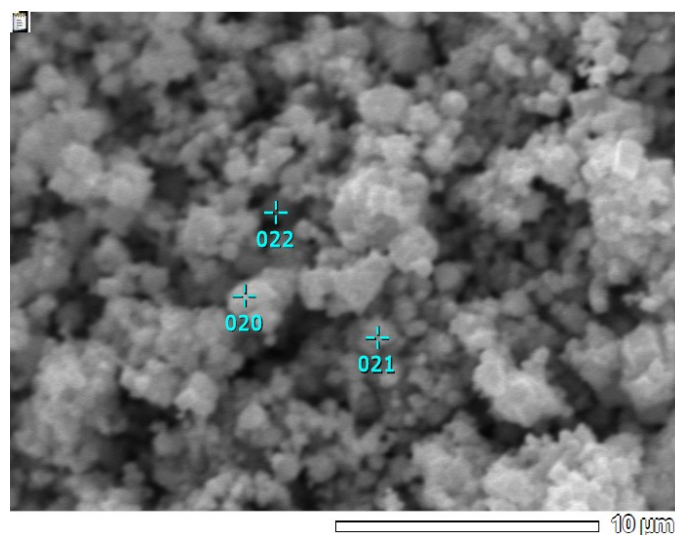
Fig. 12. XRD patterns of the non-calcined gel combustion (SHS-G) product at various  $\varphi$ :

*a* -  $\varphi=0,25$ ; *b* -  $\varphi=1$ ; *c* -  $\varphi=2$



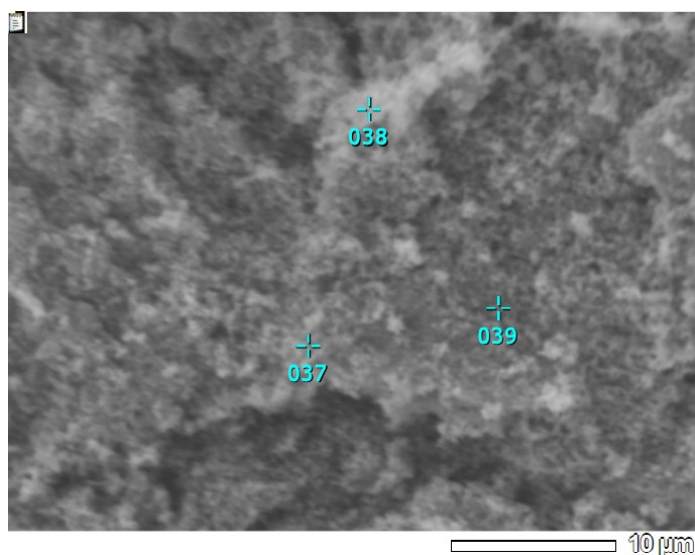
**Рис. 13.** Микроструктура непрокаленного продукта горения геля (СВС-Г) при:  
*a* –  $\varphi=0,25$ ; *b* –  $\varphi=1$ ; *c* –  $\varphi=2$   
**Fig. 13.** Microstructure of the non-calcined gel combustion (SHS-G) product at various  $\varphi$ :  
*a* –  $\varphi=0.25$ ; *b* –  $\varphi=1$ ; *c* –  $\varphi=2$





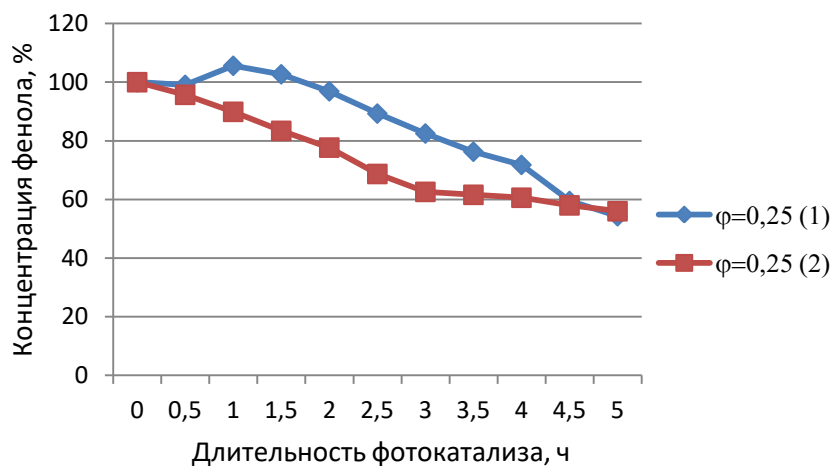
Элемент	Массовое содержание, %, в точках		
	20	21	22
C	1,77	0,95	0,83
O	13,95	6,02	6,73
Zn	84,29	93,03	92,44

**Рис. 14.** Локальное содержание элементов непрокаленного продукта горения геля (CBC-Г) при  $\varphi=0,25$   
**Fig. 14.** The local elemental composition of the non-calcined gel combustion (SHS-G) product at  $\varphi=0.25$

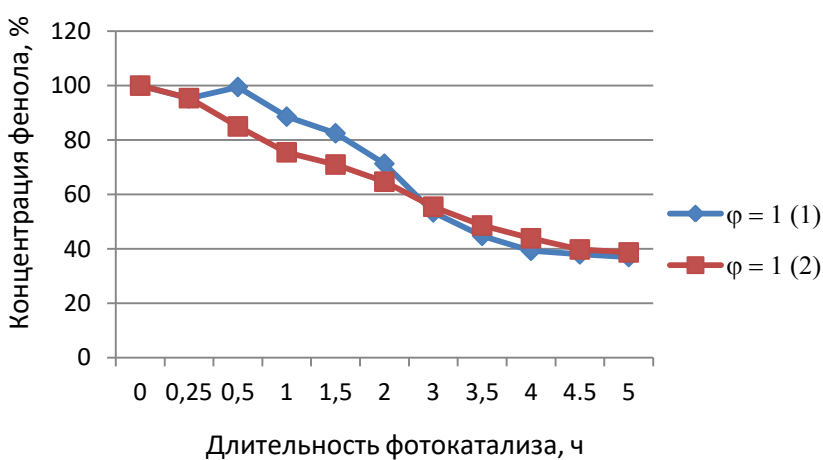


Элемент	Массовое содержание, %, в точках		
	037	038	039
C	0,83	1,14	0,86
O	6,63	7,77	6,43
Zn	92,54	91,09	92,71

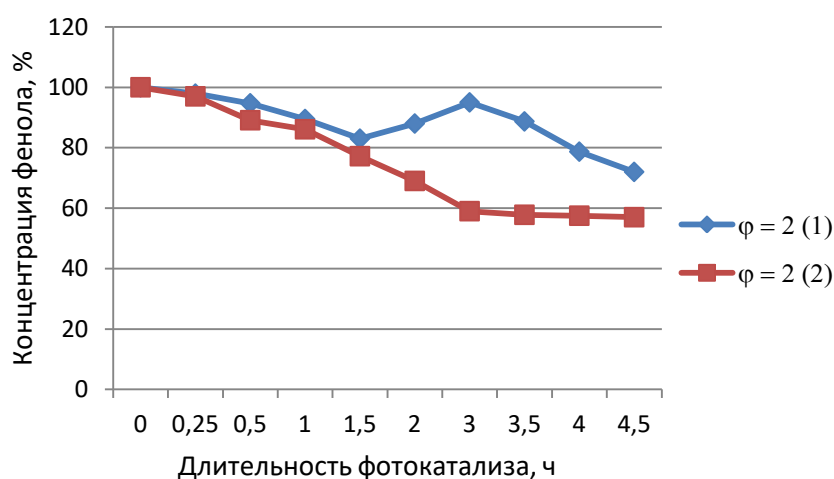
**Рис. 15.** Локальное содержание элементов прокаленного продукта горения геля (CBC-Г) при  $\varphi=2$   
**Fig. 15.** The local elemental composition of the calcined gel combustion (SHS-G) product at  $\varphi=2$



a



b



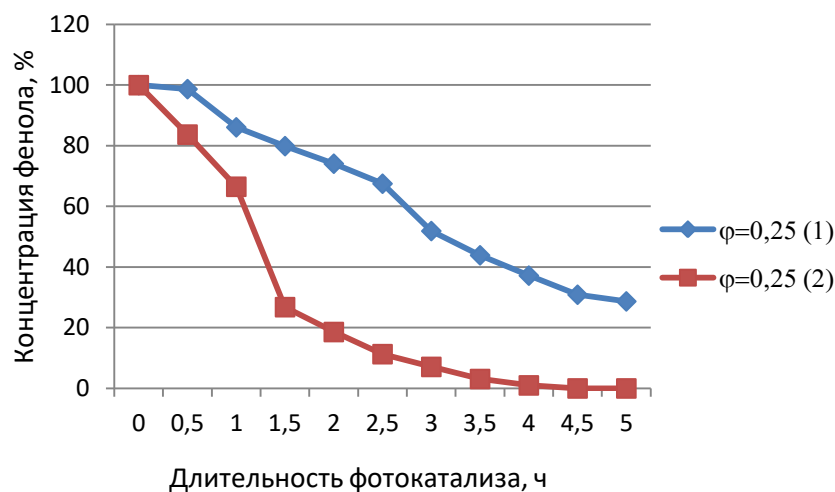
c

**Рис. 16.** Изменение во времени под действием ультрафиолетового облучения относительной концентрации фенола в водном растворе со взвесью частиц непрокаленных продуктов горения раствора (СВС-Р) (1) и горения геля (СВС-Г) (2), синтезированных при:

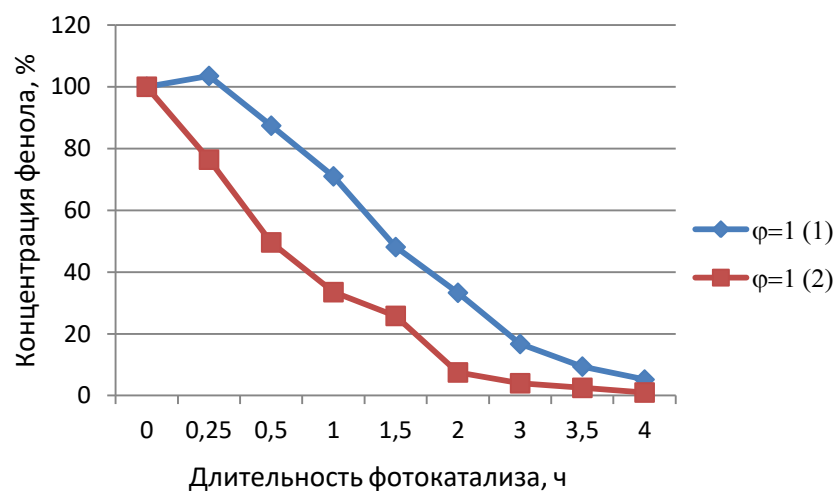
a –  $\varphi=0,25$ ; b –  $\varphi=1$ ; c –  $\varphi=2$

**Fig. 16.** Change in time under the action of ultraviolet irradiation of the phenol relative concentration in an aqueous solution with a suspension of particles of non-calcined products of solution combustion (SHS-S) (1) and gel combustion (SHS-G) (2) synthesized at:

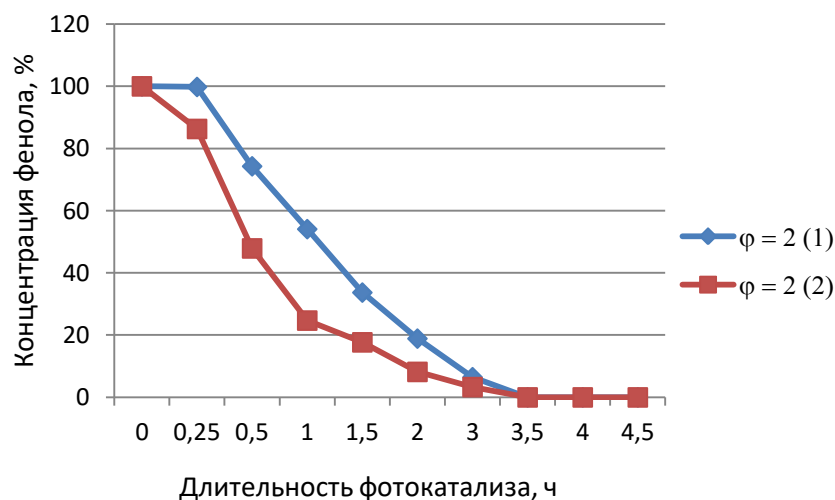
a –  $\varphi=0.25$ ; b –  $\varphi=1$ ; c –  $\varphi=2$



a



b

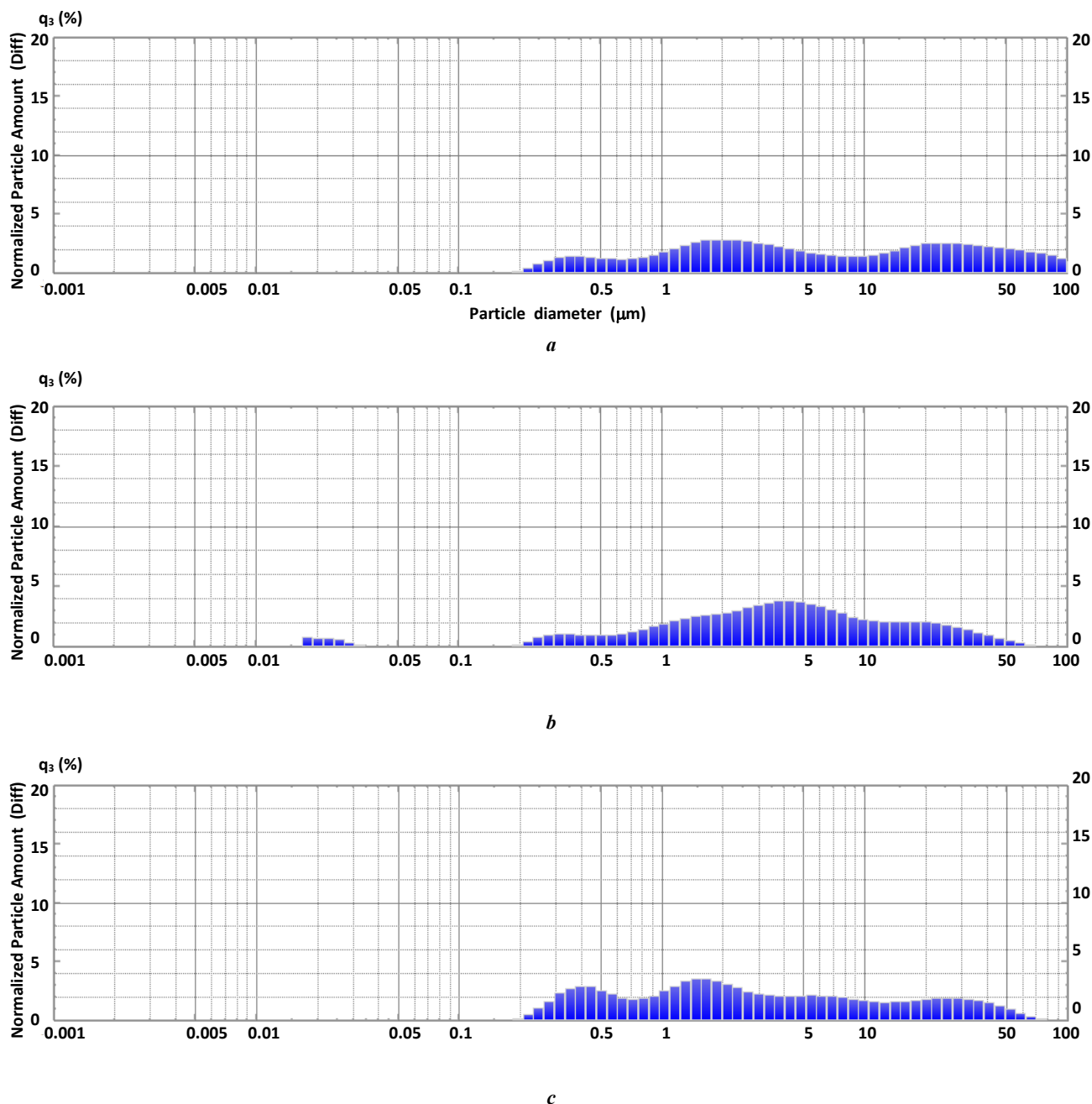


c

**Рис. 17.** Изменение во времени под действием ультрафиолетового облучения относительной концентрации фенола в водном растворе со взвесью частиц прокаленных продуктов горения раствора (СВС-Р) (1) и горения геля (СВС-Г) (2), синтезированных при:

a –  $\varphi=0,25$ ; b –  $\varphi=1$ ; c –  $\varphi=2$

**Fig. 17.** Change in time under the action of ultraviolet irradiation of the phenol relative concentration in an aqueous solution with a suspension of particles of calcined products of solution combustion (SHS-S) (1) and gel combustion (SHS-G) (2) synthesized at: a –  $\varphi=0.25$ ; b –  $\varphi=1$ ; c –  $\varphi=2$



**Рис. 18.** Гранулометрический состав (зависимость относительного содержания частиц  $q_3$  (%) от диаметра частиц) прокаленного и измельченного в ступке (10 мин) продукта СВС-Г, синтезированного при:

**a** –  $\varphi=0,25$ ,  $D_{50}=5,4$  мкм; **b** –  $\varphi=1$ ,  $D_{50}=3,81$  мкм; **c** –  $\varphi=2$ ,  $D_{50}=2,37$  мкм

**Fig. 18.** The particle-size distribution (the dependence of the normalized particle amount  $q_3$  (%) on the particle diameter) of the calcined and ground in the mortar (10 minutes) SHS-G product synthesized at:

**a** –  $\varphi=0.25$ ,  $D_{50}=5.4$   $\mu\text{m}$ ; **b** –  $\varphi=1$ ,  $D_{50}=3.81$   $\mu\text{m}$ ; **c** –  $\varphi=2$ ,  $D_{50}=2.37$   $\mu\text{m}$

Прокаливание (окислительный обжиг) при  $650$  °С в течение 1 ч значительно снижает содержание примеси углерода в продукте СВС-Р до уровня 1–2 %, но не освобождает от примеси железа в продукте, размолом в БШМ и ПЦМ (рис. 8). Аморфная составляющая из остатков несгоревшего топлива в структуре прокаленных продуктов отсутствует (рис. 6). Наиболее однородная и мелкая структура порошка получается после измельчения в ступке (рис. 7). В результате наибольшая фотокаталитическая активность в реакции разложения фенола в водном растворе под действием ультрафиоле-

тового облучения наблюдается у прокаленного порошка ZnO, измельченного в керамической ступке (рис. 10). Однако эта фотокаталитическая активность не превышает фотокаталитическую активность прокаленного порошка ZnO без всякого измельчения, приведенную в работе [11].

Таким образом, за счет измельчения наноструктурного продукта растворного СВС не удалось повысить его фотокаталитическую активность в разложении фенола. Во-первых, измельчение в керамической ступке несколько снижает фотокаталитическую активность

из-за увеличения размеров агломератов нано- и субмикронных частиц порошка ZnO. Во-вторых, измельчение в барабанной шаровой и планетарно-центробежной мельницах даже существенно ухудшает фотокаталитическую активность как за счет еще большего увеличения размеров и плотности агломератов частиц порошка ZnO, так и за счет загрязнения примесями железа из стальных размольных тел и барабанов мельниц.

Исследование другой разновидности процесса СВС – при синтезе нанопорошка ZnO из геля, образованного из увлажненных исходных сухих смесей нитрата цинка и глицина (процесс СВС-Г), показало, что его характеристики и продукт, хотя и похожи (как это видно из сравнения рис. 1 и рис. 11, а также из описания продуктов), по некоторым позициям выгодно отличаются от процесса растворного СВС (СВС-Р). Во-первых, процесс СВС-Г реализуется проще и быстрее, так как нет необходимости готовить насыщенные растворы реагентов, горение начинается значительно быстрее (в среднем за 1,5 мин), чем в случае растворенных реагентов (в среднем за 8 мин), так как в случае процесса СВС-Р много времени тратится на нагрев раствора до кипения воды и на испарение воды до образования геля. Во-вторых, синтезированный продукт СВС-Г получается мельче и чище по содержанию примесей углерода (рис. 11–14). Среднее содержание углерода в непрокаленном продукте СВС-Г составляет 1–2 % при разных значениях критерия  $\phi$ , в то время как в непрокаленном продукте СВС-Р среднее содержание углерода составляет около 10 % [11]. Прокаливание при температуре 650 °С в течение 1 ч заметно снижает среднее содержание примеси углерода в продукте СВС-Г с 2 % у непрокаленного продукта до 1 % (рис. 15). В среднем около 1 % углерода содержится и в продукте СВС-Р после прокаливания при 650 °С [11].

Непрокаленные продукты СВС-Г и СВС-Р в разложении фенола обладают невысокой фотокаталитической активностью (рис. 16), которая у продукта СВС-Г немного выше из-за большей чистоты по содержанию примеси углерода. Прокаливание синтезированных продуктов СВС-Г и СВС-Р существенно повышает их фотокаталитическую активность (рис. 17), особенно продуктов СВС-Г, которые за 3,5–4,5 ч ультрафиолетового облучения способствуют практически полному разложению фенола. Такая активность продуктов объясняется не только их значительным очищением от примеси углерода при прокаливании до уровня 1 % ([11] и рис. 15), но и наименьшими размерами частиц ZnO (рис. 18). Однако разница между фотокаталитической активностью продуктов СВС-Г и СВС-Р, как непрокаленных (рис. 16), так и прокаленных (рис. 17), в разложении фенола заметна только в первые несколько часов (3,5–5 ч в большинстве случаев) ультрафиолетового облучения, затем эта разница исчезает, т. е. продукты СВС-Г и СВС-Р обладают практически одинаковой фотокаталитической активностью в разложении фенола под действием ультрафиолетового облучения.

Такой результат можно объяснить тем, что оба родственных процесса – горение раствора экзотермической смеси исходных реагентов окислителя нитрата цинка и органического топлива глицина (СВС-Р) и горение геля из увлажненной смеси сухих исходных реагентов (СВС-Г) – приводят к синтезу практически одного

и того же продукта – высокодисперсного кристаллического порошка оксида цинка ZnO с примесью аморфных несгоревших остатков органического топлива в виде свободного и связанного углерода (рис. 2 и 13). После прокаливания продукта горения в течение 1 ч при 650 °С в муфельной печи с воздушной атмосферой содержание углерода снижается в среднем до 1 %, и прокаленный продукт синтеза приобретает однородную структуру порошкового тела из пористых агломератов размером до 100 мкм, спеченных из кристаллических наноразмерных и субмикронных частиц ZnO со средним размером кристаллитов от 10 до 50 нм. Такой наноструктурный оксид цинка демонстрирует высокую фотокаталитическую активность в разложении фенола в водном растворе со взвесью частиц ZnO под действием ультрафиолетового облучения, приводя к практически полному разложению фенола менее чем за 4,5 ч. Такая фотокаталитическая активность сопоставима с активностью в фотокаталитическом разложении фенола порошков ZnO с наноразмерной субструктурой, полученных гидротермальным методом, после обжига при 650 °С в течение 3–5 ч [14]. При этом методы СВС-Р и СВС-Г значительно более производительны по сравнению с гидротермальным методом, а синтезируемые частицы фотокатализатора имеют значительно большие размеры.

К положительным сторонам этих методов СВС следует также отнести наличие в составе их продуктов примесей углерода (до 1 % в прокаленных продуктах), которые могут способствовать повышению фотокаталитической активности синтезируемого ZnO, как показано в работах [15–17]. Кроме того, процессы СВС характеризуются повышенной дефектностью синтезируемых порошков из-за очень высоких скоростей нагрева и охлаждения продуктов горения, что также может повышать их фотокаталитическую активность [18; 19]. Еще одно достоинство синтезированных порошков ZnO состоит в том, что достаточно крупные спеченные пористые агломераты размером до 100 мкм из высокодисперсных частиц ZnO при их высокой фотокаталитической активности могут значительно упростить возможность их применения в состоянии взвеси в мембранной фотокаталитической установке глубокой очистки воды. Здесь отделение фотокатализатора после очистки воды можно будет проводить простым фильтрованием вместо значительно более сложного и малопродуктивного отделения на керамической ультрафильтрационной мембране с размером пор 100 нм [14].

Таким образом, ни за счет измельчения продукта горения раствора экзотермической смеси исходных реагентов нитрата цинка и глицина, ни за счет использования продукта горения геля из увлажненной смеси сухих реагентов не удалось повысить фотокаталитическую активность в разложении фенола высокодисперсного порошка оксида цинка ZnO, получаемого путем сжигания раствора смеси нитрата цинка с глицином, то есть методом растворного СВС. Авторы данной статьи продолжают исследование возможности повышения фотокаталитической активности этого порошка за счет его допирования различными металлическими элементами (Fe, Mg, Ni, Co), так как известно, что такое допирование может существенно повысить фотокаталитиче-

скую активность оксида цинка и сделать его эффективным в разложении органических загрязнителей воды при облучении видимым светом, а не только ультрафиолетовым излучением, что очень важно для практического применения фотокатализатора в очистке промышленных сточных вод [20; 21]. Тогда простой энергоэффективный метод сжигания смесей нитрата цинка с глицином позволит получать недорогой наноструктурный катализатор на основе допированного оксида цинка с высокой фотокаталитической активностью в разложении фенола под действием видимого света.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Наноструктурный оксид цинка ZnO, полученный методом растворного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при сжигании раствора смеси реагентов нитрата цинка с глицином и последующем прокаливании в окислительной воздушной атмосфере, обладает высокой фотокаталитической активностью в разложении фенола в водном растворе под действием ультрафиолетового облучения, но малоэффективен при облучении видимым светом.

2. Измельчение этого продукта СВС-Р в барабанной шаровой мельнице, планетарно-центробежной мельнице и в ступке с целью повышения его фотокаталитической активности не привело к желаемому результату. Интенсивное измельчение в БШМ и ПЦМ сопровождается большим загрязнением продукта оксидом железа вследствие намола железа из стальных размольных тел и барабанов, а также образованием крупных плотных агломератов из первоначальных мелких наноразмерных и субмикронных частиц ZnO, что существенно снижает фотокаталитическую активность измельченного продукта. Самый чистый (без примеси железа) и мелкий порошок ZnO получается при простом растирании продукта синтеза в керамической ступке, но его фотокаталитическая активность от этого не увеличивается.

3. Исследование другой разновидности процесса СВС – при синтезе ZnO из геля, образованного из увлажненных исходных сухих смесей нитрата цинка и глицина (процесс СВС-Г), показало, что его характеристики и продукт хотя и похожи, но отличаются от процесса СВС-Р. Во-первых, он реализуется проще и быстрее. Во-вторых, продукт СВС-Г получается мельче и чище по содержанию примесей углерода. Однако разница между фотокаталитической активностью продуктов СВС-Г и СВС-Р в разложении фенола заметна только на начальной стадии ультрафиолетового облучения, затем эта разница исчезает. Прокаленные продукты СВС-Г и СВС-Р обладают практически одинаковой высокой фотокаталитической активностью в разложении фенола под действием ультрафиолетового облучения, приводя за 3,5–4,5 ч ультрафиолетового облучения к практически полному разложению фенола.

4. Ни за счет измельчения продукта СВС-Р, ни за счет использования метода СВС-Г не удалось повысить фотокаталитическую активность в разложении фенола высокодисперсного порошка оксида цинка, получаемого этими методами СВС. Возможно, продолжение этих исследований в направлении использования допирования различными металлическими элементами (Fe, Mg, Ni, Co) оксида цинка, синтезируемого при сжигании

смесей реагентов, поможет существенно повысить его фотокаталитическую активность и сделать эффективным в разложении фенола при облучении видимым светом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Anku W.W., Mamo M.A., Govender P.P. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods // *Phenolic Compounds – Natural Sources, Importance and Applications*. Croatia: InTechOpen, 2017. P. 419–443. DOI: [10.5772/66927](https://doi.org/10.5772/66927).
- Alberti S., Basciu I., Vocciante M., Ferretti M. Experimental and physico-chemical comparison of ZnO nanoparticles' activity for photocatalytic applications in wastewater treatment // *Catalysts*. 2021. Vol. 11. № 6. P. 678–691. DOI: [10.3390/catal11060678](https://doi.org/10.3390/catal11060678).
- Ong C.B., Ng L.Y., Mohammad A.W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. Vol. 81. Part 1. P. 536–551. DOI: [10.1016/j.rser.2017.08.020](https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020).
- Kumar N., Yadav S., Mittal A., Kumari K. Photocatalysis by zinc oxide-based nanomaterials // *Nanostructured Zinc Oxide. Synthesis, Properties and Applications*. The Netherlands: Elsevier, 2021. P. 393–457. DOI: [10.1016/B978-0-12-818900-9.00005-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818900-9.00005-X).
- Patil K.C., Hedge M.S., Rattan T., Aruna S.T. Chemistry of nanocrystalline oxide materials: combustion synthesis, properties and applications. New Jersey: World Scientific, 2008. 362 p. DOI: [10.1142/6754](https://doi.org/10.1142/6754).
- González-Cortés L.S., Imbert F.E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS) // *Applied Catalysis A: General*. 2013. Vol. 452. P. 117–131. DOI: [10.1016/J.APCATA.2012.11.024](https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2012.11.024).
- Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials // *Chemical Reviews*. 2016. Vol. 116. № 23. P. 14493–14586. DOI: [10.1021/acs.chemrev.6b00279](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279).
- Hwang C.-C., Wu T.-Yu. Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method // *Materials Science and Engineering B*. 2004. Vol. 111. № 2-3. P. 197–206. DOI: [10.1016/j.mseb.2004.04.021](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.04.021).
- Riahi-Noori N., Sarraf-Mamoory R., Alizadeh P., Mehdikhani A. Synthesis of ZnO nano powder by a gel combustion method // *Journal of Ceramic Processing Research*. 2008. Vol. 9. № 3. P. 246–249.
- Zak A.K., Abrishami M.E., Majid W.H.A., Yousefi R., Hosseini S.M. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method // *Ceramics International*. 2011. Vol. 37. № 1. P. 393–398. DOI: [10.1016/j.ceramint.2010.08.017](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.08.017).
- Amosov A.P., Novikov V.A., Kachkin E.M., Kryukov N.A., Titov A.A., Sosnin I.M., Merson D.L. The solution combustion synthesis of ZnO powder for the photodegradation of phenol // *Ceramics*. 2022. Vol. 5. № 4. P. 928–946. DOI: [10.3390/ceramics5040067](https://doi.org/10.3390/ceramics5040067).
- Khaliullin S.M., Zhuravlev V.D., Ermakova L.V., Buldakova L.Y., Yanchenko M.Y., Porotnikova N.M. Solution combustion synthesis of ZnO using binary fuel

- (glycine + citric acid) // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2019. Vol. 28. № 4. P. 226–232. DOI: [10.3103/S1061386219040058](https://doi.org/10.3103/S1061386219040058).
13. Ermakova L.V., Zhuravlev V.D., Khaliullin Sh.M., Vovkotrub E.G. Thermal analysis of the products of SCS of zinc nitrate with glycine and citric acid // *Thermochimica Acta*. 2020. Vol. 695. Article number 178809. DOI: [10.1016/j.tca.2020.178809](https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178809).
  14. Викарчук А.А., Соснин И.М., Степанов С.В., Степанов А.С. Нанотехнология глубокой очистки сточных вод аэропортов от токсических загрязнений, материалы и оборудование для ее реализации // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2018. № 12. С. 18–23. EDN: [YPXEFV](https://www.edn.net/YPXEFV).
  15. Haibo O., Feng H.J.F., Cuiyan Li., Liyun C., Jie F. Synthesis of carbon doped ZnO with a porous structure and its solar-light photocatalytic properties // *Materials Letters*. 2013. Vol. 111. P. 217–220. DOI: [10.1016/j.matlet.2013.08.081](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.081).
  16. Bechambi O., Sayadi S., Najjar W. Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: effect of operational parameters and photodegradation mechanism // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. Vol. 32. P. 201–210. DOI: [10.1016/j.jiec.2015.08.017](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.08.017).
  17. Pan L., Muhammad T., Ma L., Huang Z.-F., Wang S., Wang L., Zou J.-J., Zhang X. MOF-derived C-doped ZnO prepared via a two-step calcination for efficient photocatalysis // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016. Vol. 189. P. 181–191. DOI: [10.1016/j.apcatb.2016.02.066](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.066).
  18. Xanthopoulou G. Catalytic properties of the SHS products. Review // *Advances in Science and Technology*. 2010. Vol. 63. P. 287–296. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AST.63.287](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.63.287).
  19. Al-Sabahi J., Bora T., Al-Abri M., Dutta J. Controlled defects of zinc oxide nanorods for efficient visible light photocatalytic degradation of phenol // *Materials*. 2016. Vol. 9. № 4. Article number 238. DOI: [10.3390/ma9040238](https://doi.org/10.3390/ma9040238).
  20. Reddy I.N., Reddy C.V., Shim J., Akkinapally B., Cho M., Yoo K., Kim D. Excellent visible-light driven photocatalyst of (Al, Ni) co-doped ZnO structures for organic dye degradation // *Catalysis Today*. 2020. Vol. 340. P. 277–285. DOI: [10.1016/j.cattod.2018.07.030](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.030).
  21. Nadeem M.S., Munawar T., Mukhtar F., Rahman M.N., Riaz M., Iqbal F. Enhancement in the photocatalytic and antimicrobial properties of ZnO nanoparticles by structural variations and energy bandgap tuning through Fe and Co co-doping // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. № 8. P. 11109–11121. DOI: [10.1016/j.ceramint.2020.12.234](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.234).
  2. Alberti S., Basciu I., Vocciante M., Ferretti M. Experimental and physico-chemical comparison of ZnO nanoparticles' activity for photocatalytic applications in wastewater treatment. *Catalysts*, 2021, vol. 11, no. 6, pp. 678–691. DOI: [10.3390/catal11060678](https://doi.org/10.3390/catal11060678).
  3. Ong C.B., Ng L.Y., Mohammad A.W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, vol. 81, part 1, pp. 536–551. DOI: [10.1016/j.rser.2017.08.020](https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020).
  4. Kumar N., Yadav S., Mittal A., Kumari K. Photocatalysis by zinc oxide-based nanomaterials. *Nanostructured Zinc Oxide. Synthesis, Properties and Applications*. The Netherlands, Elsevier Publ., 2021, pp. 393–457. DOI: [10.1016/B978-0-12-818900-9.00005-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818900-9.00005-X).
  5. Patil K.C., Hedge M.S., Rattan T., Aruna S.T. *Chemistry of nanocrystalline oxide materials: combustion synthesis, properties and applications*. New Jersey, World Scientific Publ., 2008. 362 p. DOI: [10.1142/6754](https://doi.org/10.1142/6754).
  6. González-Cortés L.S., Imbert F.E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). *Applied Catalysis A: General*, 2013, vol. 452, pp. 117–131. DOI: [10.1016/J.APCATA.2012.11.024](https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2012.11.024).
  7. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. *Chemical Reviews*, 2016, vol. 116, no. 23, pp. 14493–14586. DOI: [10.1021/acs.chemrev.6b00279](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279).
  8. Hwang C.-C., Wu T.-Yu. Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method. *Materials Science and Engineering B*, 2004, vol. 111, no. 2-3, pp. 197–206. DOI: [10.1016/j.mseb.2004.04.021](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.04.021).
  9. Riahi-Noori N., Sarraf-Mamoory R., Alizadeh P., Mehdikhani A. Synthesis of ZnO nano powder by a gel combustion method. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2008, vol. 9, no. 3, pp. 246–249.
  10. Zak A.K., Abrishami M.E., Majid W.H.A., Yousefi R., Hosseini S.M. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol–gel combustion method. *Ceramics International*, 2011, vol. 37, no. 1, pp. 393–398. DOI: [10.1016/j.ceramint.2010.08.017](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.08.017).
  11. Amosov A.P., Novikov V.A., Kachkin E.M., Kryukov N.A., Titov A.A., Sosnin I.M., Merson D.L. The solution combustion synthesis of ZnO powder for the photodegradation of phenol. *Ceramics*, 2022, vol. 5, no. 4, pp. 928–946. DOI: [10.3390/ceramics5040067](https://doi.org/10.3390/ceramics5040067).
  12. Khaliullin S.M., Zhuravlev V.D., Ermakova L.V., Buldakova L.Y., Yanchenko M.Y., Porotnikova N.M. Solution combustion synthesis of ZnO using binary fuel (glycine + citric acid). *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2019, vol. 28, no. 4, pp. 226–232. DOI: [10.3103/S1061386219040058](https://doi.org/10.3103/S1061386219040058).
  13. Ermakova L.V., Zhuravlev V.D., Khaliullin Sh.M., Vovkotrub E.G. Thermal analysis of the products of SCS of zinc nitrate with glycine and citric acid. *Thermochimica Acta*, 2020, vol. 695, article number 178809. DOI: [10.1016/j.tca.2020.178809](https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178809).
  14. Vikarchuk A.A., Sosnin I.M., Stepanov S.V., Stepanov A.S. Nanotechnology for deep sewage treatment of

## REFERENCES

1. Anku W.W., Mamo M.A., Govender P.P. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods. *Phenolic Compounds – Natural Sources, Importance and Applications*. Croatia, InTechOpen Publ., 2017, pp. 419–443. DOI: [10.5772/66927](https://doi.org/10.5772/66927).

- airports from toxic pollution, materials and equipment for its implementation. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie*, 2018, no. 12, pp. 18–23. EDN: [YPXEFV](#).
15. Haibo O., Feng H.J.F., Cuiyan Li., Liyun C., Jie F. Synthesis of carbon doped ZnO with a porous structure and its solar-light photocatalytic properties. *Materials Letters*, 2013, vol. 111, pp. 217–220. DOI: [10.1016/j.matlet.2013.08.081](#).
16. Bechambi O., Sayadi S., Najjar W. Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: effect of operational parameters and photodegradation mechanism. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol. 32, pp. 201–210. DOI: [10.1016/j.jiec.2015.08.017](#).
17. Pan L., Muhammad T., Ma L., Huang Z.-F., Wang S., Wang L., Zou J.-J., Zhang X. MOF-derived C-doped ZnO prepared via a two-step calcination for efficient photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, vol. 189, pp. 181–191. DOI: [10.1016/j.apcatb.2016.02.066](#).
18. Xanthopoulou G. Catalytic properties of the SHS products. Review. *Advances in Science and Technology*, 2010, vol. 63, pp. 287–296. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AST.63.287](#).
19. Al-Sabahi J., Bora T., Al-Abri M., Dutta J. Controlled defects of zinc oxide nanorods for efficient visible light photocatalytic degradation of phenol. *Materials*, 2016, vol. 9, no. 4, article number 238. DOI: [10.3390/ma9040238](#).
20. Reddy I.N., Reddy C.V., Shim J., Akkinepally B., Cho M., Yoo K., Kim D. Excellent visible-light driven photocatalyst of (Al, Ni) co-doped ZnO structures for organic dye degradation. *Catalysis Today*, 2020, vol. 340, pp. 277–285. DOI: [10.1016/j.cattod.2018.07.030](#).
21. Nadeem M.S., Munawar T., Mukhtar F., Rahman M.N., Riaz M., Iqbal F. Enhancement in the photocatalytic and antimicrobial properties of ZnO nanoparticles by structural variations and energy bandgap tuning through Fe and Co co-doping. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, no. 8, pp. 11109–11121. DOI: [10.1016/j.ceramint.2020.12.234](#).

## The formation of highly dispersed zinc oxide powder during combustion of zinc nitrate with glycine mixture and its application for photocatalytic phenol decomposition

© 2023

**Aleksandr P. Amosov**<sup>\*1,3</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Head of Chair “Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials”

**Vladislav A. Novikov**<sup>1,4</sup>, PhD (Engineering),

assistant professor of Chair “Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials”

**Egor M. Kachkin**<sup>1,5</sup>, student

**Nikita A. Kryukov**<sup>1,6</sup>, student

**Aleksandr A. Titov**<sup>1,7</sup>, student

**Ilya M. Sosnin**<sup>2,8</sup>, junior researcher at the Research Institute of Advanced Technologies

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

<sup>2</sup>Togliatti State University, Togliatti (Russia)

\*E-mail: [mvm@samgtu.ru](mailto:mvm@samgtu.ru)  
[egundor@yandex.ru](mailto:egundor@yandex.ru)

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1994-5672>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8052-305X>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4745-2237>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6900-4278>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8707-6523>

<sup>8</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5302-3260>

Received 13.07.2022

Accepted 02.05.2023

**Abstract:** The paper presents the results of a detailed study of the process and products of combustion during self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of ZnO zinc oxide powder from mixtures of such common reagents as oxidizer zinc nitrate and reducing agent (fuel) glycine, as well as the application of synthesized highly dispersed submicron and nanosized ZnO powder for the phenol photocatalytic decomposition under the action of ultraviolet irradiation. An aqueous solution of a mixture of reagents (the SHS-S process or Solution Combustion Synthesis – SCS) and the gel from a mixture of initial dry reagents formed when they were moistened due to hygroscopicity (the SHS-G process or Gel Combustion Synthesis – GCS) were combusted. The authors studied the phase and chemical compositions, the structure of the combustion product, and the effect of calcination in an oxidizing air medium and grinding in drum ball and planetary-centrifugal mills, as well as in mortar, on them and their photocatalytic activity. The study showed that calcination considerably increases the photocatalytic activity of combustion products due to a significant decrease in carbon impurity in the unburned fuel remains, and grinding in mills reduces the photocatalytic activity due to iron contamination and coarsening of ZnO particle agglomerates. The difference between the photocatalytic activity of the SHS-G and SHS-S products in the phenol decomposition is evident only at the initial stage of ultraviolet irradiation, after which this difference disappears.



The authors discuss the direction of further research to increase significantly the photocatalytic activity of zinc oxide synthesized during combustion to use it effectively for the phenol decomposition under the action of visible light.

**Keywords:** highly dispersed zinc oxide powder; zinc oxide; zinc nitrate and glycine mixture; photocatalytic phenol decomposition; combustion; self-propagating high-temperature synthesis; ZnO.

**Acknowledgments:** The work was carried out under the financial support of the Russian Science Foundation within the project No. 22-29-00287.

**For citation:** Amosov A.P., Novikov V.A., Kachkin E.M., Kryukov N.A., Titov A.A., Sosnin I.M. The formation of highly dispersed zinc oxide powder during combustion of zinc nitrate with glycine mixture and its application for photocatalytic phenol decomposition. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 2, pp. 9–33. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-2.



## Неравномерность микротвердости и микроструктуры малоуглеродистой стали, прокатанной на двухклетьевом прокатно-дрессировочном стане

© 2023

*Иванов Владимир Петрович*<sup>1</sup>, доктор технических наук, профессор  
*Пилипенко Станислав Владимирович*<sup>\*2</sup>, кандидат технических наук, доцент  
*Штемпель Олег Петрович*<sup>3</sup>, кандидат технических наук, доцент  
*Вигерина Татьяна Владимировна*<sup>4</sup>, кандидат технических наук, доцент

Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой, Новополоцк (Республика Беларусь)

\*E-mail: s.pilipenko@psu.by,  
44-08@mail.ru

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4621-7155>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1110-2016>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7247-0798>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8862-5456>

Поступила в редакцию 07.04.2023

Принята к публикации 16.06.2023

**Аннотация:** Актуальность работы обосновывается двумя факторами. Первый – необходимость исследования характера изменения микроструктуры поперечного сечения особо тонкой жести из стали TS 435 (аналог стали 08пс), дрессированной на новом, недавно введенном в эксплуатацию стане DSR-1250 Миорского металлопрокатного завода. Второй – необходимость разработки эффективного метода получения точных геометрических характеристик косяго реза жести толщиной 0,19 мм и меньше. Целью работы является определение изменений микротвердости и микроструктуры по толщине образцов жести, определение наличия необходимой для данного вида листопркатной продукции «слоистой» микроструктуры. Исследование проводилось на отобранных образцах жести из стали TS 435 толщиной 0,19 мм. Данная жесь прокатывалась из отожженной полосы толщиной 0,224 мм. Общая величина относительного обжатия в стане составила 15 %, а относительное обжатие в дрессировочной клетке – не менее 3 %. Были проведены замеры микротвердости в разных точках по толщине отобранных образцов жести. Значения микротвердости по толщине полосы усреднили использованием интерполяции полиномом 6-й степени. Для исследования величины зерна сделали ряд снимков микроструктуры различных областей по толщине листа с увеличением в 500 раз. Исследования микроструктуры показали явно выраженную деформационную микроструктуру с вытянутыми по направлению прокатки зернами. У самой границы контакта металла с валками зерна получили наибольшую деформацию. Наиболее высокие значения микротвердости выявлены в двух зонах, прилегающих к обеим поверхностям полосы, и в центральных слоях по толщине полосы. Изменение величин микротвердости по толщине листа имеет волнообразный характер с тремя ярко выраженными зонами увеличения твердости и двумя зонами падения ее значений. Зоны с наиболее низкими значениями микротвердости расположены между зонами с максимальными значениями.

**Ключевые слова:** жесь; малоуглеродистая сталь; TS 435; неравномерность микротвердости; неравномерность микроструктуры; сечение полосы; косой срез; соотношение размеров зерна; прокатно-дрессировочный стан.

**Благодарности:** Авторы приносят искреннюю благодарность руководству ООО «Металлопрокатная компания» (г. Миоры, Республика Беларусь) за предоставление образцов для проведения исследований и участие в обсуждении результатов.

**Для цитирования:** Иванов В.П., Пилипенко С.В., Штемпель О.П., Вигерина Т.В. Неравномерность микротвердости и микроструктуры малоуглеродистой стали, прокатанной на двухклетьевом прокатно-дрессировочном стане // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 2. С. 35–45. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-9.

### ВВЕДЕНИЕ

Холоднокатаные листы являются одним из наиболее распространенных и используемых видов прокатной продукции. Развитию теории и технологии холодной листовой прокатки посвящено много научных трудов. Необходимые конечные свойства такой листопркатной продукции, как жесь, обеспечиваются дрессировкой, технология которой во многом определяет качество жести [1–3]. В большинстве случаев жесь сама является заготовкой для холодной штамповки [4]. Очень важно, чтобы при такой обработке не происходило разрушения целостности листа и на его поверхности не образовывались линии сдвига [5; 6]. Дрессировка обес-

печивает хорошую штампуемость, хорошую плоскостность листов и необходимую шероховатость поверхности [5]. Последнее особенно важно при нанесении покрытий на поверхность листа (лужение и пр.). На диаграммах растяжения дрессированных листов отсутствует площадка текучести, или же ее длина значительно уменьшается [6–8]. Это позволяет увеличить точность процесса штамповки и предотвращает искажение отштампованных деталей [6; 9; 10].

При дрессировке листов из малоуглеродистой стали с относительным обжатием до 1,2 % предел текучести материала снижается. Это объясняется процессами рождения новых дислокаций. При относительных обжатиях более 1,2 % предел текучести начинает повышаться [5].

Как правило, при дрессировке листов из малоуглеродистой стали относительное обжатие находится в пределах от 0,5 до 3 %. Дрессировка проводится после отжига холоднокатаных листов (как правило, в защитной атмосфере) [11–13].

В 2020 г. на Миорском металлопрокатном заводе была запущена в строй линия производства белой жести [14]. По техническим характеристикам установленное оборудование позволяет прокатывать листовой металл с минимальной толщиной 0,15 мм.

В технологической линии установлены два прокатных стана: RCM-1250 – 6-валковый реверсивный стан холодной тонколистовой прокатки и DSR-1250 – непрерывный прокатно-дрессировочный стан, состоящий из одной обжимной клетки (кварто) и одной дрессировочной клетки (кварто).

На завод поступают рулоны протравленного отожженного листа толщиной 2 мм. Технологический процесс холодной прокатки листов на этом заводе состоит из следующих основных операций (рис. 1). После подготовительных операций рулоны (1) прокатываются в несколько проходов до нужной толщины (2) на реверсивном стане RCM-1250 (3). Далее рулоны (4) после электролитической очистки (5) подаются на отжиг. Отжиг производится в колпаковых печах с защитной ат-

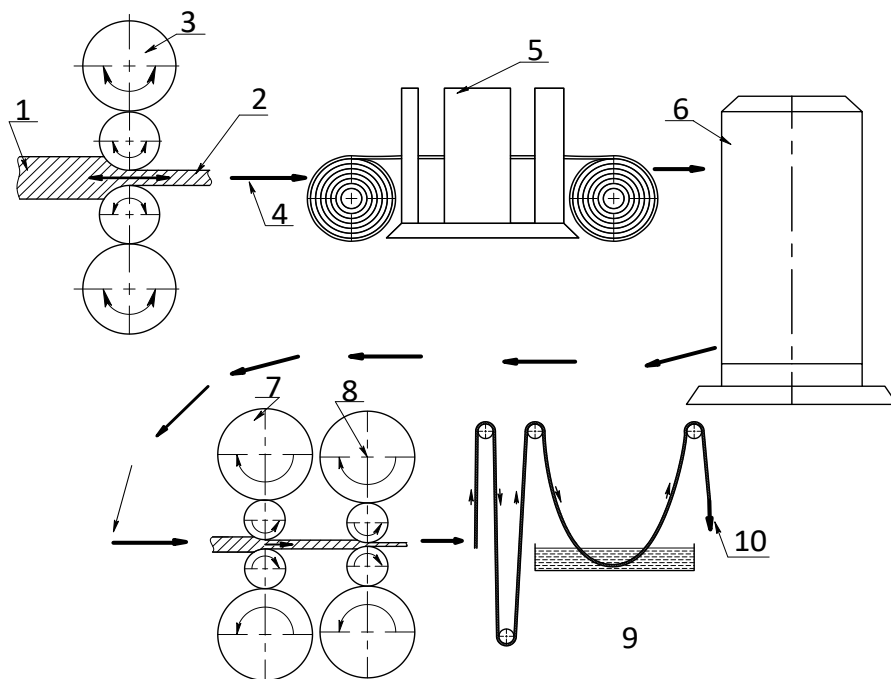
мосферой (6). Отожженные рулоны передаются для прокатки в двухклетьевом прокатно-дрессировочном стане DSR-1250 (7 и 8).

После прокатки полос в стане DSR-1250 рулоны передаются на лужение, резку, смотку и упаковку (9, 10).

В стане DSR-1250 последовательно происходит процесс обжатия листа, отожженного в среде с защитной атмосферой, и процесс его дрессировки. Очевидно, что прокатка ведется с натяжением. Интерес представляет изучение особенностей такого процесса, в том числе изменений микротвердости и микроструктуры металла по толщине полосы жести.

В процессе дрессировки с ростом степени деформации растет предел прочности и твердость металла, а предел текучести до определенной для каждого металла границы степени деформации сначала падает, а затем увеличивается. Таким образом, о степени деформации данного металла при дрессировке удобно судить по изменению его микротвердости, так как эта величина непрерывно возрастает.

Цель исследования – изучение микроструктуры и характера изменения микротвердости по толщине листа дрессированных полос жести из стали TS 435 (изготовленных в соответствии с требованиями EN 10202:2001).



**Рис. 1.** Производство белой жести на Миорском металлопрокатном заводе:

- 1 – рулоны протравленного отожженного листа толщиной 2 мм; 2 – полоса, выходящая из стана RCM-1250;
- 3 – реверсивный стан RCM-1250; 4 – перемещение рулонов по технологической линии цеха;
- 5 – установка электролитической очистки; 6 – колпаковые печи; 7 – обжимная клетка стана DSR-1250;
- 8 – дрессировочная клетка стана DSR-1250; 9 – лудильный агрегат; 10 – резка, смотка, упаковка и сбыт

**Fig. 1.** Tinplate production at Miory Metal Rolling Plant:

- 1 – coils of etched annealed sheet 2 mm thick; 2 – a strip leaving the RCM-1250 mill; 3 – RCM-1250 reversing mill;
- 4 – movement of coils along the technological line of the workshop; 5 – electrolytic cleaning plant; 6 – bell-type furnaces;
- 7 – cogging stand of the DSR-1250 mill; 8 – pinch-pass stand of the DSR-1250 mill; 9 – tinning stack;
- 10 – cutting, coiling, packing, and sales

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили на полосе жести из стали TS 435 (аналоге марки 08пс согласно ГОСТ 1050) толщиной 0,19 мм. Данная жесь выкатана в стане DSR-1250 (SMS-group) из отожженной полосы толщиной 0,224 мм. Общая величина относительного обжатия в стане составила 15 %, величина относительного обжатия в дрессировочной клетке – 3 %.

Для исследования микротвердости и микроструктуры была разработана нижеописанная методика.

Образцы вырезались из участков посередине ширины прокатанной полосы жести вдоль и поперек направления прокатки.

Для обеспечения возможности выполнения множественных замеров микротвердости по толщине полосы жести (0,19 мм) применяли технологию шлифовки поверхности под углом 3°. Это открывает возможность выполнения замеров микротвердости в большом количестве точек по толщине полосы на косом шлифованном срезе. Технология подготовки образца для выполнения косого шлифования полосы жести показана на рис. 2.

Как видно из рис. 2, подготовленный для исследования косого среза образец в виде полосы жести наклеивался на полосу-основу (рис. 2 а), сошлифованную под углом 3° к горизонтальной линии. Затвердевание клея на подготовленных таким образом образцах должно происходить под нагрузкой. В данном случае полосы-образцы прижимались струбциной с резиновыми прокладками (полоса-образец прижимается к основе поверхностью с наклоном в 3°). Возможно использование прессы (с такими же прокладками и контейнером, обеспечивающим нужное положение полосы-образца, основы и поверхности, прижимающей к ней полосу). После затвердевания клея (рис. 2 б) образец помещается в контейнер и заливается эпоксидной смолой. После затвердевания смолы ненужная часть исследуемой полосы жести сошлифовывается.

На рис. 3 показан контейнер с образцами после шлифовки. Как видно из рисунка, на подготовленных вышеописанным способом образцах (рис. 2) в процессе плоского шлифования контейнера с образцами угол косого среза в 3° образовывается самопроизвольно.

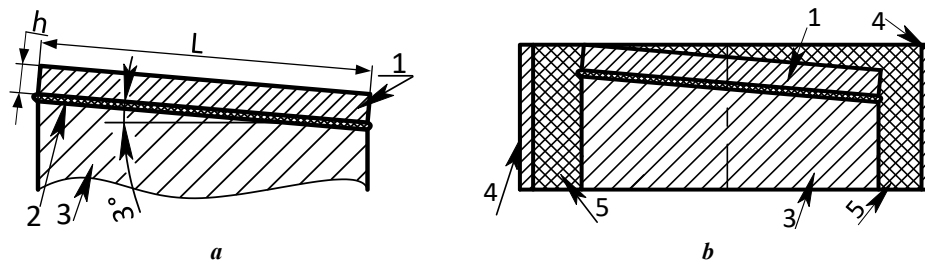


Рис. 2. Технология подготовки образца для выполнения косого среза с целью исследования микроструктуры жести:

**a** – наклейка полосок жести на металл основы; **b** – заливка образца эпоксидной смолой.

1 – исследуемая полоса жести с соответствующей длиной площадки для замеров микротвердости по толщине полосы жести; 2 – слой быстросохнущего клея; 3 – полоса-основа; 4 – цилиндрический контейнер; 5 – эпоксидная смола; *h* – толщина полосы жести

**Fig. 2.** The technology of preparing a specimen for an oblique cut to study tinplate microstructure:

**a** – sticking tinplate strips on the base metal; **b** – pouring the specimen with epoxy resin.

1 – test tinplate strip with the corresponding length of the platform to measure microhardness along the tin strip thickness;

2 – fast-setting glue layer; 3 – base strip; 4 – cylindrical container; 5 – epoxy resin; *h* – tinplate strip thickness

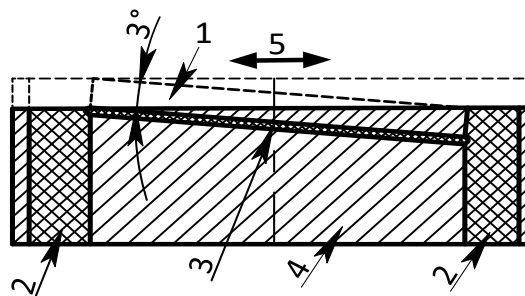


Рис. 3. Контейнер с образцами жести после плоскошлифовального аппарата:

1 – сошлифованная часть образца; 2 – эпоксидная смола; 3 – слой быстросохнущего клея;

4 – металлическая основа с наклеенным образцом; 5 – направление движения шлифовального инструмента

**Fig. 3.** A container with tinplate specimens after flat grinding machine:

1 – ground part of a specimen; 2 – epoxy resin; 3 – fast-setting glue layer; 4 – metal base with a glued specimen;

5 – movement direction of a grinding tool

Подготовка образцов производилась на полировальной станции Presi Mecarol P262. Для исследования микро­структуры использовался микроскоп Nikon Epi­phot 200 с возможностью увеличения до 1000 раз. Твердость по Виккерсу определялась на микротвердоме­ре Buehler Model No 1105D. Травитель – раствор Ржешотарского (5%-ный раствор азотной кислоты в спирте).

Измерения микротвердости поверхностей произ­водились по методу Виккерса с малой нагрузкой на микротвердоме­ре Buehler Model No 1105D. Усилие составило 0,9807 Н, что соответствует шкале твердости HV 0,1. Время приложения нагрузки – 10 с. Применяли алмазный наконечник с формой рабочей части в виде четырехгранной пирамиды с ромбическим основанием.

В ходе исследования образцов прокатанной стали производились:

- многократные замеры микротвердости на поверх­ностях полосы жести с последующим выведением средних значений для конкретных образцов;

- многократные замеры микротвердости торцевых шлифов с замерами микротвердости в трех местах: в 40 мкм от края поверхности полосы каждого торцево­го шлифа и посередине шлифа. Выводились средние значения (отдельно для каждого края и середины кон­кретного торцевого шлифа);

- многократные замеры микротвердости на косых срезах с шагом в 50–100 мкм вдоль косо­го среза. На каждой координате производилось до 25 замеров. Вы­водились средние значения по методике, описанной в [15; 16].

Неопределенность измерений твердости нивелиро­валась методом измерений ряда эталонных мер твердо­сти (разброс значений величин твердости укладывается в  $\pm 12,5\%$ ) [17].

Размер зерна в срединных областях поперечного сече­ния полосы вычислялся методом подсчета пересече­ний границ зерен [18; 19]. Исходя из толщины листа,

для подсчета пересечений вдоль осей  $X$  и  $Y$  был выбран отрезок длиной 0,08 мм. Для подсчета количества пере­сечений зерен вдоль диагональной линии (относитель­но осей  $X$  и  $Y$ ) была выбрана длина отрезка в 0,113 мм. Отрезки располагались на каждом снимке в случайном порядке. Следует заметить, что ось  $X$  всегда совпадала с толщиной листа.

Размер зерна в приповерхностных областях также определялся методом подсчета пересечений границ зерен [20]. Подсчет производился вдоль оси  $Y$  на ряде отрезков длиной 0,09 мм. Отрезки располагались на каждом снимке в случайном порядке.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

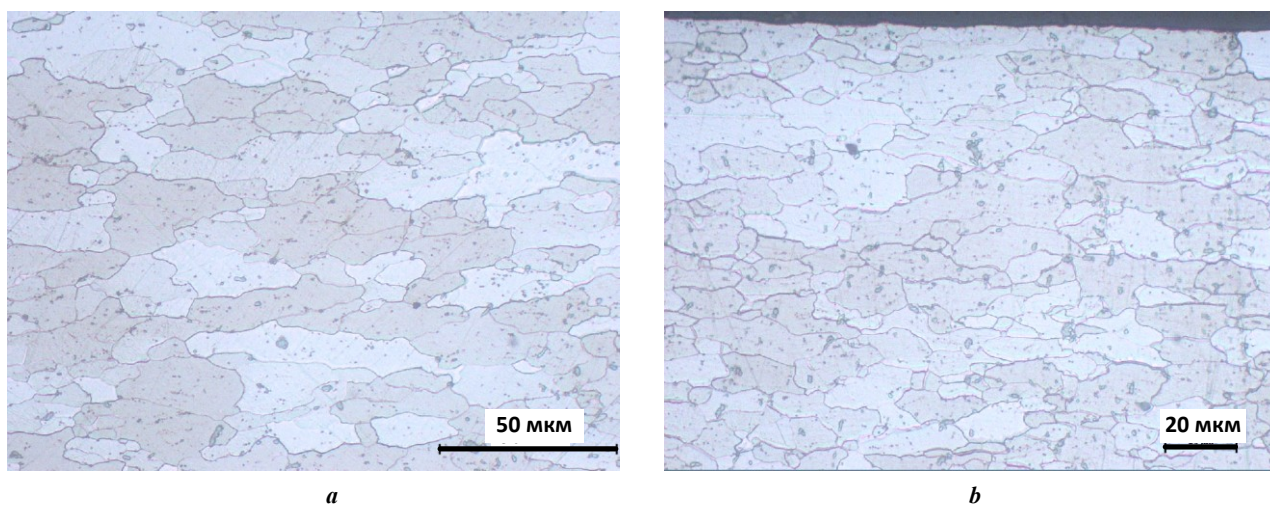
На рис. 4 показана микро­структура металла полосы, поступающей на дрессировку в стан DSR-1250 и пред­варительно отожженной в колпаковой печи с защитной атмосферой (рис. 1, позиция 6).

Как видно из рис. 4, микро­структура образцов из отожженной стали TS 435 представляет собой в целом гомогенную ферритную структуру с выраженными равновесными зернами. По телу ферритных зерен отно­сительно равномерно распределены мелкодисперсные включения, вероятно, имеющие карбидную природу. Микротвердость в приповерхностной зоне полосы со­ставляет  $79,71\text{ HV}\pm 7\%$ , в срединных областях –  $78,89\text{ HV}\pm 5,5\%$ .

Как видно из анализа результатов замеров (рис. 5 и 6), в образцах наблюдаются 3 зоны наиболее высоких значений твердости:

- на обеих поверхностях полосы;
- в центральных слоях толщины полосы.

На глубине от 0,04 до 0,05 мм от поверхности полосы на торцевом резе и от 0,01 до 0,015 мм на косых срезах наблюдаются зоны наиболее низких значений твердости. Таким образом, усредненные значения микротвердости

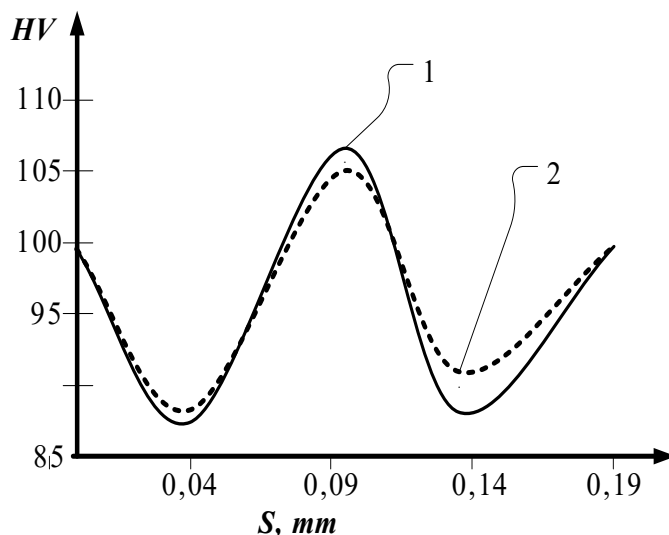


**Рис. 4.** Микро­структура металла отожженной полосы из стали TS 435 толщиной 0,224 мм, которая поступает на дрессировку в стан DSR-1250 ( $\times 500$ ):

**a** – центральная часть поперечного сечения полосы; **b** – поверхностная часть поперечного сечения полосы

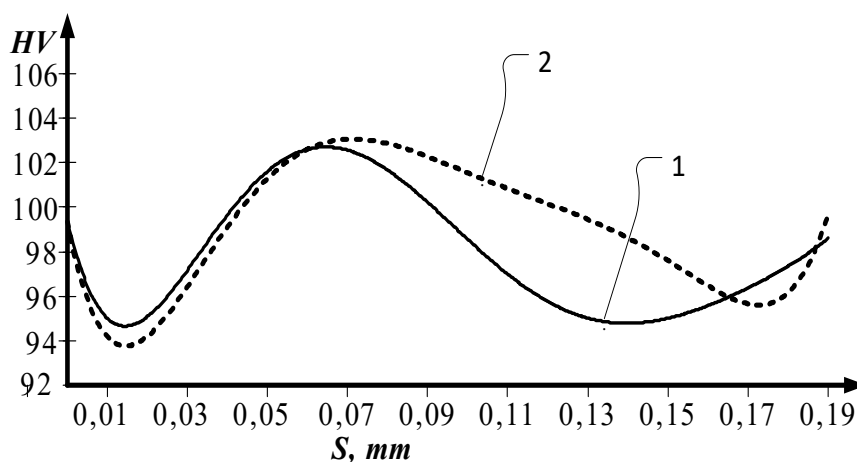
**Fig. 4.** Metal microstructure of an annealed TS 435 steel strip 0.224 mm thick, which is fed to the DSR-1250 mill for skin pass ( $\times 500$ ):

**a** – central part of the strip cross section; **b** – surface part of the strip cross section



**Рис. 5.** Распределение микротвердости по толщине листа из стали TS 435 толщиной 0,19 мм, подвергшегося дрессировке в стане DSR-1250, по результатам замеров с торца листа:  $S$  – глубина (координата замера) по толщине листа;  $HV$  – микротвердость на поверхности косога реза; 1 – замеры реза поперек; 2 – замеры реза вдоль

**Fig. 5.** Microhardness distribution along the thickness of the TS 435 steel sheet 0.19 mm thick subjected to skin pass in the DSR-1250 mill, according to the results of measurements from the sheet end face:  $S$  – depth (measurement coordinate) along the sheet thickness;  $HV$  – microhardness on the oblique cut surface; 1 – cross cut measurements; 2 – along cut measurements



**Рис. 6.** Распределение микротвердости по толщине листа из стали TS 435 толщиной 0,19 мм, подвергшегося дрессировке в стане DSR-1250, по результатам замеров на поверхности косога реза:  $HV$  – микротвердость на поверхности косога реза;  $S$  – глубина (координата замера) по толщине листа; 1 – замеры реза поперек; 2 – замеры реза вдоль

**Fig. 6.** Microhardness distribution along the thickness of the TS 435 steel sheet 0.19 mm thick subjected to skin pass in the DSR-1250 mill, according to the results of measurements on the oblique cut surface:  $HV$  – microhardness on the oblique cut surface;  $S$  – depth (measurement coordinate) along the sheet thickness; 1 – cross cut measurements; 2 – along cut measurements

(полученные интерполяцией полиномом 6-й степени) показывают волнообразное изменение величин твердости по глубине листа с тремя ярко выраженными зонами увеличения твердости и двумя зонами падения ее значений. Другими словами, различные слои по глубине листа получили разную степень деформации.

На рис. 7 показаны фотографии микроструктур поперечных сечений исследуемых полос жести. Исследование микроструктуры на шлифе толщины полосы

жести, расположенном вдоль направления прокатки (рис. 7 а), показало наличие явно выраженной полосчатой (волокнистой, вытянутой) микроструктуры по направлению прокатки. Зерна вытянуты в сторону продольной деформации (вдоль линии прокатки).

На шлифе, где толщина полосы жести расположена в плоскости поперек линии прокатки (рис. 7 б), ширина зерен меньше, чем их длина на шлифе, выполненном вдоль направления прокатки. Для исследования величины

зерна сделан ряд снимков микроструктуры в областях, приграничных к поверхности полосы жести (рис. 8 а и 9 а) и в срединных областях полосы (рис. 8 б и 9 б). Снимки выполнены с увеличением в 500 раз. По приведенным снимкам можно судить об изменении микроструктуры вдоль поперечного сечения полосы.

Подсчет дал следующие результаты:

– в приграничной к поверхности области толщины листа, в сечении вдоль линии прокатки, по оси  $X$  – 305 зерен (1,6 мм), по оси  $Y$  – 119 зерен (2,4 мм), вдоль диагональной линии – 322 зерна (2,263 мм);

– в срединной области толщины листа, в сечении вдоль линии прокатки, по оси  $X$  – 567 зерен (3,28 мм), по оси  $Y$  – 98 зерен (2,56 мм), вдоль диагональной линии – 357 зерен (2,828 мм);

– в приграничной области толщины листа, в сечении поперек линии прокатки, по оси  $X$  – 273 зерна (1,6 мм), по оси  $Z$  – 181 зерно (2,4 мм), вдоль диагональной линии – 296 зерен (2,263 мм);

– в срединной области толщины полосы, в сечении поперек линии прокатки, по оси  $X$  – 289 зерен (2,08 мм), по оси  $Z$  – 152 зерна (2,32 мм), вдоль диагональной линии – 256 зерен (2,263 мм).

Данные расчетов обрабатывались по стандартной методике [16; 18]. В таблицах 1 и 2 указаны данные о средней величине зерен в описанных выше направлениях.

Помимо размеров зерен получены данные о среднем отношении длины зерна по оси  $Z$  к длине по оси  $X$  как поперек линии прокатки (коэффициент ширины зерна), так и вдоль линии прокатки (коэффициент длины зерна).

В ходе определения размеров зерен в районе области контакта металла с валками насчитано 103 зерна поперек линии прокатки (1,44 мм) и 56 зерен (1,8 мм) вдоль линии прокатки. Результаты расчетов величины зерен вдоль линии прокатки (длина зерна) и поперек нее (ширина зерна) сведены в таблицу 3.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определено, что микроструктура исследованных образцов представляет собой феррит с разной степенью пластической деформации по толщине листа.

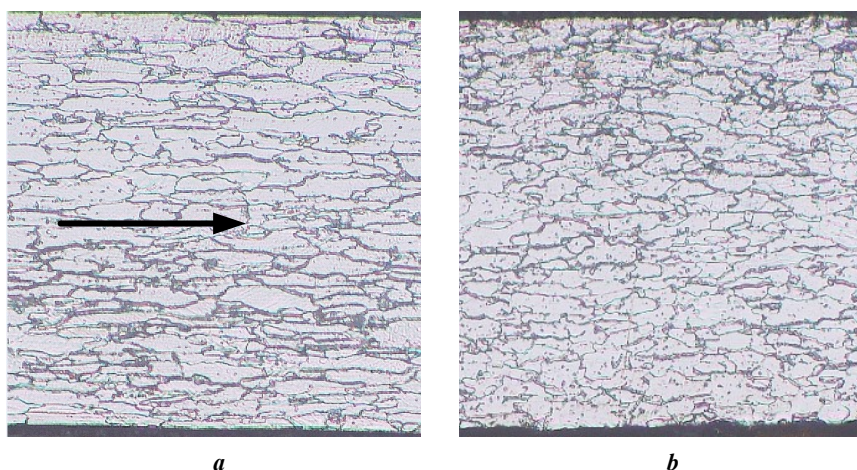
Очевидны различия микроструктуры на шлифах, выполненных вдоль и поперек линии прокатки (рис. 7–9), так как на этот фактор главным образом повлияли схемы пластического деформирования при предварительной холодной прокатке в первой клетке и дрессировке во второй клетке непрерывного 2-валкового прокатно-дрессировочного стана DSR-1250.

Как видно из таблиц 1 и 2, коэффициент длины зерна всегда больше величины коэффициента ширины зерна – как в приграничных, так и в центральных областях по ширине полосы. Это вполне естественно для листовой прокатки [15; 20]. Можно сделать вывод, что уширение зерен центральных областей несколько меньше уширения зерен в приграничных к поверхности полосы областях (коэффициент ширины 2,311 против 2,208). Это может быть вызвано воздействием сил трения, действующим вдоль линии прокатки на поверхности контакта валков и металла.

Рассматривая коэффициент длины зерна, можно сделать вывод о том, что зерна в приграничных областях получили меньшую вытяжку, чем зерна в срединных областях толщины листа (коэффициент длины зерна 4,017 против 4,716).

Наименьший размер зерна во всех случаях обнаружен при подсчетах количества зерен вдоль диагональных линий и вдоль оси  $X$ . Из визуального анализа фотографий микроструктур приграничных областей можно заметить, что зерна у самой границы контакта металла с валками получают наибольшую деформацию.

В срединных областях, где деформация происходит при значительном действии растягивающих напряжений, встречаются осколки зерен и даже одиночные разрушенные зерна, что естественно и допустимо.



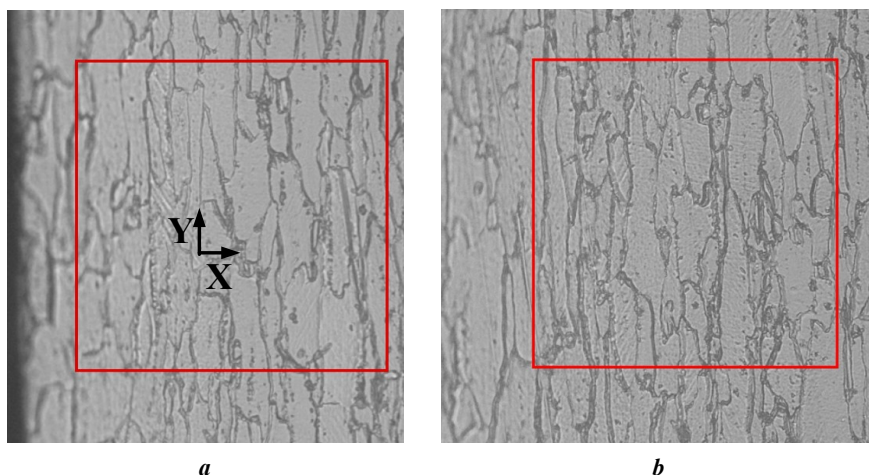
**Рис. 7.** Микроструктура листа жести из стали TS 435 толщиной 0,19 мм:

**a** – микроструктура в сечении толщины полосы ( $\times 200$ ) вдоль линии прокатки (стрелка – направление прокатки);  
**b** – микроструктура в сечении толщины полосы ( $\times 200$ ) поперек линии прокатки (направление прокатки – на нас)

**Fig. 7.** Microstructure of the TS 435 steel tinplate sheet 0.19 mm thick:

**a** – microstructure in the strip thickness section ( $\times 200$ ) along the rolling line (an arrow – the rolling direction);  
**b** – microstructure in the strip thickness section ( $\times 200$ ) across the rolling line (the rolling direction – toward us)





**Рис. 8.** Микроструктура жести в сечениях толщины листа из стали TS 435 толщиной 0,19 мм в плоскости вдоль линии направления прокатки ( $\times 500$ ):

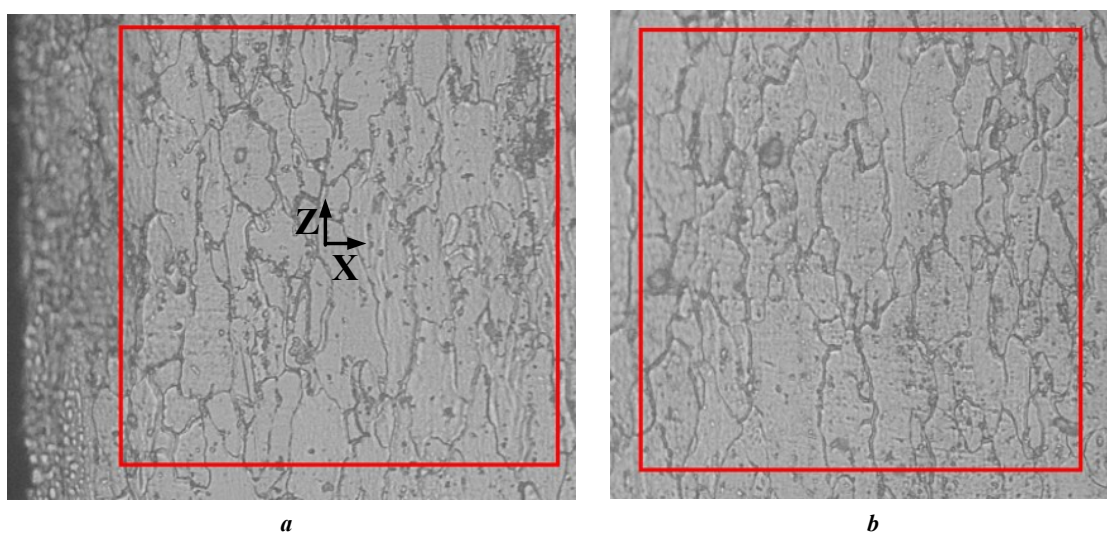
**a** – область торца листа, прилегающая к поверхности;  
**b** – срединная область торца листа (квадрат 0,08 $\times$ 0,08 мм).

Ось X ориентирована по толщине листа, Y – вдоль оси прокатки

**Fig. 8.** Tinplate microstructure in the thickness sections of the TS 435 steel sheet 0.19 mm thick in the plane along the rolling direction line ( $\times 500$ ):

**a** – sheet end face area adjacent to the surface; **b** – sheet end face middle area (a square 0.08 $\times$ 0.08 mm).

X-axis is oriented along the sheet thickness, Y-axis – along the rolling axis



**Рис. 9.** Микроструктура жести из стали TS 435 толщиной 0,19 мм в плоскости поперек линии направления прокатки ( $\times 500$ ):

**a** – область торца листа, прилегающая к поверхности; **b** – срединная область торца листа (квадрат 0,08 $\times$ 0,08 мм).  
 Ось X ориентирована по толщине листа, Z – поперек оси прокатки (по ширине листа)

**Fig. 9.** Microstructure of the TS 435 steel tinplate sheet 0.19 mm thick in the plane across the rolling direction line ( $\times 500$ ):

**a** – sheet end face area adjacent to the surface; **b** – sheet end face middle area (a square 0.08 $\times$ 0.08 mm).

X-axis is oriented along the sheet thickness, Z-axis – across the rolling axis (along the sheet width)

Как видно из таблиц 1 и 2, среднее отношение длины зерна к его ширине равно 1,561 в крайней области торца полоски жести и 1,729 – в его срединных частях.

Как видно из таблицы 3, отношение длины зерна к ширине равно 2,299. Таким образом, в двух зонах зерна получили большую вытяжку – в зоне непосредственного контакта металла с валком (поверхность листа) и в срединных областях относительно толщины листа.

Именно в этих областях и наблюдаются повышенные значения микротвердости.

Таким образом, в ходе исследований изменения микроструктуры и микротвердости сверхтонкой жести из стали TS 435, выкатанной в стане DSR-1250, подтверждено ожидаемое наличие слоистой структуры полос, характерной для дрессированного листового материала. Согласно работам [1; 2; 6; 10], образование

Таблица 1. Средняя величина зерна в сечении поперек линии прокатки  
Table 1. The average grain size in the section across the rolling line

Место замера	Срез поперек линии прокатки		
	Ось замера	Средний размер зерна, мм	Среднее отношение длины зерна по оси Z (по ширине полосы) к длине по оси X (по толщине полосы)
Край толщины листа	X	0,00594±12,5 %	2,311
	Z	0,01374±15,0 %	
	по диагонали	0,00767 <sup>+12,0%</sup> <sub>-7,5%</sub>	
Середина толщины листа	X	0,00728±12,5 %	2,208
	Z	0,01608±16,0 %	
	по диагонали	0,00908±10,5 %	

Таблица 2. Средняя величина зерна в сечении вдоль линии прокатки  
Table 2. The average grain size in the section along the rolling line

Место замера	Срез вдоль линии прокатки		
	Ось замера	Средний размер зерна, мм	Среднее отношение длины зерна по оси Y (вдоль оси прокатки) к длине по оси X (по толщине полосы)
Край толщины листа	X	0,00534±14,5 %	4,017
	Y	0,02145±12,0 %	
	по диагонали	0,00714±12,5 %	
Середина толщины листа	X	0,00589±14,5 %	4,716
	Y	0,02779±12,5 %	
	по диагонали	0,00808±12,0 %	

Таблица 3. Средняя величина зерна в зоне контакта металла с валком  
Table 3. The average grain size in the metal-to-roll contact area

Место замера	Ось замера	Средний размер зерна, мм	Среднее отношение длины зерна по оси Y к длине по оси X
В зоне контакта металла с валком	Срез – поперек линии прокатки		2,299
	X	0,01398±11,5 %	
	Срез – вдоль линии прокатки		
	Y	0,03214±12,0 %	

такой слоистой микроструктуры предотвращает выход на поверхность штампуемого листа линий Чернова – Людерса и способствует улучшению штампуемости листов. Как показывает практика, при лужении полос с подобной структурой улучшается схватывание луженого слоя с поверхностью.

Характер изменения микротвердости по толщине полос подтверждается соответствующим характером изменения микроструктуры. Обнаружено, что приповерхностные слои, так же как и срединные, получают большую степень деформации, чем слои металла между ними. Возможно, такой характер изменения механических характеристик по толщине листа связан с наличием значительной степени натяжения металла между клетями двухклетьевого стана DSR-1250. Известно, что в ходе прокатки полос на этом стане иногда наблюдалась даже их утяжка, что однозначно вызвано влиянием натяжения полосы.

## ВЫВОДЫ

При дрессировке, выполненной на непрерывном прокатно-дрессировочном стане DSR-1250, в предварительно отожженных холоднокатаных тонких листах стали TS 435 образуется необходимая многослойная структура, в которой различные слои обладают индивидуальными сочетаниями микростроения (степень вытяжки зерен, их величина и пр.) и механических свойств.

В областях металла, прилегающих к поверхностям жести, слои подверглись деформирующему воздействию валков в большей степени, чем подповерхностные слои. В результате образовались поверхностные зоны, характеризующиеся более высокой твердостью и прочностью. В поверхностных зонах наблюдается большая степень вытяжки зерен, чем в подповерхностных.

В подповерхностных слоях наблюдаются меньшие показатели твердости. Зерна этих слоев получили меньшие значения деформации. Самые большие значения твердости отмечены в центральных областях поперечного сечения листа. Здесь наблюдаются отдельные разрушенные зерна. Возможно, более высокая твердость центральных слоев связана со значительной степенью натяжения полосы между клетями двухклетьевого стана DSR-1250. Приведенные выводы требуют дальнейшего, более широкого исследования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mazur V.L., Nogovitsyn O.V. Theory and Technology of Sheet Rolling: Numerical Analysis and Applications. London: CRS Press, 2019. 477 p.
- Mazur V.L. Preventing surface defects in the uncoiling of thin steel sheet // Steel in Translation. 2015. № 45. P. 959–966. DOI: [10.3103/S0967091215120062](https://doi.org/10.3103/S0967091215120062).
- Wang D.-C., Liu H.-M., Liu J. Research and Development Trend of Shape Control for Cold Rolling Strip // Chinese Journal of Mechanical Engineering. 2017. № 30. P. 1248–1261. DOI: [10.1007/s10033-017-0163-8](https://doi.org/10.1007/s10033-017-0163-8).
- Kozhevnikov A.V. The Development and Application of Methodologies for the Design of Technological Modes of Cold Rolling // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 718. Article number 012007. DOI: [10.1088/1757-899X/718/1/012007](https://doi.org/10.1088/1757-899X/718/1/012007).
- Пименов А.Ф., Сосковец О.Н., Трайно А.И., Мазур В.Л., Чернов П.П., Добронравов А.И. Холодная прокатка и отделка жести. М.: Металлургия, 1990. 206 с.
- Тимофеева М.А., Гарбер Э.А. Процесс дрессировки холоднокатаных стальных полос (теория, технология, оборудование, тенденции их развития и совершенствования). Череповец: ЧГУ, 2017. 155 с.
- Огарков Н.Н., Звягина Е.Ю., Исмагилов Р.Р. Теоретический анализ формирования шероховатости автомобильного листа при дрессировке в валках обработанных дробью // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 8. С. 600–605. DOI: [10.17073/0368-0797-2019-8-600-605](https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-8-600-605).
- Cui H., Chen H., Lu L., He Z. Determinant parameters of surface morphology to corrosion behaviour of cold-rolled auto sheet steel // Journal of Materials Science. 2021. № 56. P. 8297–8308. DOI: [10.1007/s10853-021-05812-6](https://doi.org/10.1007/s10853-021-05812-6).
- Poddar V.S., Rathod M.J. Evaluation of mechanical properties of cold roll bonded mild steel and aluminum // Materials Today: Proceedings. 2021. Vol. 43-5. P. 3014–3022. DOI: [10.1016/j.matpr.2021.01.363](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.363).
- Li T., Yan S., Liu X. Enhancement austenite content in medium-Mn steel by introducing cold-rolled deformation and inhibiting subsequent recrystallization // Materials Letters. 2021. Vol. 301. Article number 130249. DOI: [10.1016/j.matlet.2021.130249](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130249).
- Mazur V.L., Nogovitsyn O.V. Theory and Technology of Sheet Rolling. Numerical Analysis and Applications. New York: CRC Press, 2018. 500 p.
- Закарлюка С.В., Юрченко Ю.И., Гончаров В.Е., Будаква С.А. Изменение параметров неплоскостности при упругом растяжении полос // Моделирование и развитие процессов ОМД. 2018. № 24. С. 3–12. EDN: [UQLSOA](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.363).
- Зайцев А.И., Родионова И.Г., Колдаев А.В., Арутюнян Н.А., Александрова Н.М. Влияние состава, параметров обработки на микроструктуру и механические свойства холоднокатаного и оцинкованного проката из IF-сталей // Металлург. 2020. № 6. С. 41–47. EDN: [URLJOH](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.363).
- Дьяконов В.А., Пилипенко С.В., Штемпель О.П. Влияние деформации на механические свойства луженой жести // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. 2022. № 10. С. 18–24. EDN: [YFNRXI](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.363).
- Li L., Matsumoto R., Utsunomiya H. Experimental Study of Roll Flattening in Cold Rolling Process // ISIJ International. 2018. Vol. 58. № 4. P. 714–720. DOI: [10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-623](https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-623).
- Богуш Р.П., Адамовский Е.Р., Денисенко С.Ф. Обработка и анализ изображений микроструктуры металлов для определения балла зерна // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. 2021. Т. 19. № 4. С. 70–79. DOI: [10.35596/1729-7648-2012-19-4-70-79](https://doi.org/10.35596/1729-7648-2012-19-4-70-79).
- Анисович А.Г. Проблемы применения стандартов при оценке микроструктуры металлов и сплавов // Известия Национальной академии наук Беларуси.

- Серия Физико-технических наук. 2021. Т. 66. № 1. С. 12–19. DOI: [10.29235/1561-8358-2021-66-1-12-19](https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-1-12-19).
18. Анисович А.Г., Румянцева И.Н., Бислюк Л.В. Определение балла зерна стали компьютерными методами // Литье и металлургия. 2010. № 3S. С. 100–104. EDN: [UINMCT](https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.09.037).
  19. Анисович А.Г., Андрушевич А.А. Микроструктуры черных и цветных металлов. Минск: Беларуская навука, 2015. 131 с.
  20. Li S., Wang Z., Guo Y. A novel analytical model for prediction of rolling force in hot strip rolling based on tangent velocity field and MY criterion // Journal of Manufacturing Processes. 2019. Vol. 47. P. 202–210. DOI: [10.1016/j.jmapro.2019.09.037](https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.09.037).
- ### REFERENCES
1. Mazur V.L., Nogovitsyn O.V. *Theory and Technology of Sheet Rolling: Numerical Analysis and Applications*. London, CRS Press Publ., 2019. 477 p.
  2. Mazur V.L. Preventing surface defects in the uncoiling of thin steel sheet. *Steel in Translation*, 2015, no. 45, pp. 959–966. DOI: [10.3103/S0967091215120062](https://doi.org/10.3103/S0967091215120062).
  3. Wang D.-C., Liu H.-M., Liu J. Research and Development Trend of Shape Control for Cold Rolling Strip. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2017, no. 30, pp. 1248–1261. DOI: [10.1007/s10033-017-0163-8](https://doi.org/10.1007/s10033-017-0163-8).
  4. Kozhevnikov A.V. The Development and Application of Methodologies for the Design of Technological Modes of Cold Rolling. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 718, article number 012007. DOI: [10.1088/1757-899X/718/1/012007](https://doi.org/10.1088/1757-899X/718/1/012007).
  5. Pimenov A.F., Soskovets O.N., Trayno A.I., Mazur V.L., Chernov P.P., Dobronravov A.I. *Kholodnaya proklatka i otdelka zhesti* [Cold rolling and finishing of tinplate]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990. 206 p.
  6. Timofeeva M.A., Garber E.A. *Protsess dressirovki kholodnokatanykh stalnykh polos (teoriya, tekhnologiya, oborudovanie, tendentsii ikh razvitiya i sovershenstvovaniya)* [The process of training cold-rolled steel strips (theory, technology, equipment, trends in their development and improvement)]. Cherepovets, ChGU Publ., 2017. 155 p.
  7. Ogarkov N.N., Zvyagina E.Y., Ismagilov R.R. Theoretical analysis of formation of automobile sheet roughness during temper rolling in shot-blasted rolls. *Steel in Translation*, 2019, vol. 49, no. 8, pp. 499–503. DOI: [10.3103/S0967091219080138](https://doi.org/10.3103/S0967091219080138).
  8. Cui H., Chen H., Lu L., He Z. Determinant parameters of surface morphology to corrosion behaviour of cold-rolled auto sheet steel. *Journal of Materials Science*, 2021, no. 56, pp. 8297–8308. DOI: [10.1007/s10853-021-05812-6](https://doi.org/10.1007/s10853-021-05812-6).
  9. Poddar V.S., Rathod M.J. Evaluation of mechanical properties of cold roll bonded mild steel and aluminum. *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 43-5, pp. 3014–3022. DOI: [10.1016/j.matpr.2021.01.363](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.363).
  10. Li T., Yan S., Liu X. Enhancement austenite content in medium-Mn steel by introducing cold-rolled deformation and inhibiting subsequent recrystallization. *Materials Letters*, 2021, vol. 301, article number 130249. DOI: [10.1016/j.matlet.2021.130249](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130249).
  11. Mazur V.L., Nogovitsyn O.V. *Theory and Technology of Sheet Rolling. Numerical Analysis and Applications*. New York, CRC Press Publ., 2018. 500 p.
  12. Zakarlyuka S.V., Yurchenko Yu.I., Goncharov V.E., Budakva S.A. Non-flatness parameters variation in case of elastic stretching of strips Non-flatness parameters variation in case of elastic stretching of strips. *Modelirovanie i razvitie protsessov OMD*, 2018, no. 24, pp. 3–12. EDN: [UQLSOA](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.363).
  13. Zaytsev A.I., Rodionova I.G., Koldaev A.V., Arutyunyan N.A., Aleksandrova N.M. Effect of composition and processing parameters on microstructure and mechanical properties of cold-rolled and galvanized roll products from IF-steels. *Metallurg*, 2020, no. 6, pp. 41–47. EDN: [URLJOH](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.363).
  14. Dyakonov V.A., Pilipenko S.V., Shtempel O.P. Influence of deformation on the mechanical properties of tin-plated tin. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B. Promyshlennost. Prikladnye nauki*, 2022, no. 10, pp. 18–24. EDN: [YFNRXI](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.363).
  15. Li L., Matsumoto R., Utsunomiya H. Experimental Study of Roll Flattening in Cold Rolling Process. *ISIJ International*, 2018, vol. 58, no. 4, pp. 714–720. DOI: [10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-623](https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-623).
  16. Bogush R.P., Adamovskiy E.R., Denisenok S.F. Processing and analysis of images of microstructure metals for determining the grain point. *Doklady Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta informatiki i radioelektroniki*, 2021, vol. 19, no. 4, pp. 70–79. DOI: [10.35596/1729-7648-2012-19-4-70-79](https://doi.org/10.35596/1729-7648-2012-19-4-70-79).
  17. Anisovich A.G. Problems of application of standards in evaluation of microstructure of metals and alloys. *Izvestiya Natsionalnoy akademii nauk Belarusi. Seriya Fiziko-tekhnicheskikh nauk*, 2021, vol. 66, no. 1, pp. 12–19. DOI: [10.29235/1561-8358-2021-66-1-12-19](https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-1-12-19).
  18. Anisovich A.G., Rummyantseva I.N., Bislyuk L.V. Determination of steel grain grade by computer methods. *Lite i metallurgiya*, 2010, no. 3S, pp. 100–104. EDN: [UINMCT](https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.09.037).
  19. Anisovich A.G., Andrushevich A.A. *Mikrostruktury chernykh i tsvetnykh metallov* [Microstructures of ferrous and non-ferrous metals]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2015. 131 p.
  20. Li S., Wang Z., Guo Y. A novel analytical model for prediction of rolling force in hot strip rolling based on tangent velocity field and MY criterion. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, vol. 47, pp. 202–210. DOI: [10.1016/j.jmapro.2019.09.037](https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.09.037).

## Irregularity of microhardness and microstructure of low-carbon steel rolled in a two-stand rolling-leveling mill

© 2023

Vladimir P. Ivanov<sup>1</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), Professor  
Stanislav V. Pilipenko\*<sup>2</sup>, PhD (Engineering), Associate Professor  
Oleg P. Shtempel<sup>3</sup>, PhD (Engineering), Associate Professor  
Tatyana V. Vigerina<sup>4</sup>, PhD (Engineering), Associate Professor

Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk, Novopolotsk (Republic of Belarus)

\*E-mail: s.pilipenko@psu.by,  
44-08@mail.ru

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4621-7155>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1110-2016>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7247-0798>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8862-5456>

Received 07.04.2023

Accepted 16.06.2023

**Abstract:** The relevance of the study is proved by two factors. One of them is the necessity to study the nature of the change in the microstructure of the cross-section of extra-thin tinplate made of TS 435 steel (analogue of 08ps steel) skin-passed in a new DSR-1250 mill of the Miory Metal Rolling Plant. The second factor is the need to develop an effective method for obtaining accurate geometry characteristics of an oblique cut of tinplate 0.19 mm or less thick. The purpose of the work is to determine the changes in microhardness and microstructure over the thickness of tinplate samples and identify the existence of a layer microstructure necessary for this type of flat-rolled products. The study was carried out on the selected samples of tinplate of TS 435 steel 0.19 mm thick. This tinplate was rolled from an annealed strip, 0.224 mm thick. The total magnitude of reduction in the mill was 15 %, and the reduction in the skin-pass stand was at least 3 %. The authors carried out measurements of microhardness at different points over the thickness of the selected tinplate samples. The microhardness values over the strip thickness were averaged using 6th degree polynomial interpolation. To study the grain dimension, a number of microstructure images were taken in various areas over the sheet thickness with  $\times 500$  magnification. The microstructure studies showed a pronounced strain microstructure with grains elongated in the direction of rolling. At the very boundary of metal contacting the rolls, the grains received the greatest deformation. The highest values of microhardness were identified in two zones adjacent to both strip surfaces and in the central layers along the strip thickness. The change in the microhardness values along the sheet thickness has a wave-like character with three pronounced zones of increase in hardness and two zones of a decrease in its values. The zones with the lowest microhardness values are located between the zones with the maximum values.

**Keywords:** tinplate; low-carbon steel TS 435; microhardness irregularity; microstructure irregularity; strip section; oblique cut; grain dimension ratio; rolling-leveling mill.

**Acknowledgements:** The authors express their sincere gratitude to the management of OOO Metal-Rolling Company (Miory, the Republic of Belarus) for the provision of samples for the research and participation in the discussion of the results.

**For citation:** Ivanov V.P., Pilipenko S.V., Shtempel O.P., Vigerina T.V. Irregularity of microhardness and microstructure of low-carbon steel rolled in a two-stand rolling-leveling mill. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 2, pp. 35–45. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-9.



## Моделирование процессов сверления заготовок из полимерных композиционных материалов путем использования цифровых двойников

© 2023

*Илюшкин Максим Валерьевич*<sup>1,3</sup>, кандидат технических наук, заместитель директора  
*Киселев Евгений Степанович*<sup>\*2,4</sup>, доктор технических наук, профессор

<sup>1</sup>Ульяновский научно-исследовательский институт авиационной технологии и организации производства, Ульяновск (Россия)

<sup>2</sup>Ульяновский государственный технический университет, Ульяновск (Россия)

\*E-mail: kec.ulstu@mail.ru

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3335-728X>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1745-9016>

Поступила в редакцию 08.02.2023

Принята к публикации 28.04.2023

**Аннотация:** Поликристаллические композитные материалы из углепластиков находят все более широкое распространение в машиностроении и становятся основным материалом при производстве современных видов скоростного транспорта. Так, в конструкции пассажирских летательных аппаратов их доля уже достигла 35–45 %. Однако технология механической обработки поверхностей деталей из этих материалов, в частности отверстий, отличается недостаточной изученностью, отсутствием нормативов режимов резания и основывается чаще всего на производственном опыте предприятий. При изменении условий обработки и материала длительность технологической подготовки производства становится причиной существенного увеличения себестоимости изготовления деталей вследствие необходимости опытного подбора рациональных элементов режима резания. Для исключения эмпирического подбора рациональных элементов режима резания на станочном оборудовании была рассмотрена возможность использования цифровых двойников для исследования процессов сверления отверстий в заготовках из композиционных материалов, в том числе (для повышения качества и производительности обработки) с введением в зону формообразования новых поверхностей энергии ультразвукового поля. При моделировании использовалась программа LS-DYNA. Подготовка моделей и обработка результатов выполнялась в программе LS-PrePost 4.8. В процессе исследований применялся явный метод моделирования с предварительной валидацией и калибровкой результатов тестовых испытаний композитов. Калибровка осуществлялась на тестовых операциях растяжения, трехточечного изгиба и межслойного сдвига широко используемого в отечественном машиностроении полимерного композиционного материала на основе углеродных волокон (углепластика) ВКУ-39. Разработанные конечно-элементные компьютерные модели позволяют имитировать технологические процессы сверления без проведения достаточно сложных и затратных натурных испытаний. В результате моделирования был получен файл симуляции, который отражает процесс сверления отверстий в заготовке из полимерного композиционного материала, максимально приближенный к реальной ситуации со снятием стружки.

**Ключевые слова:** сверление композиционных материалов; композиционный материал; ВКУ-39; энергия ультразвукового поля; ультразвук; моделирование процессов сверления; цифровой двойник.

**Для цитирования:** Илюшкин М.В., Киселев Е.С. Моделирование процессов сверления заготовок из полимерных композиционных материалов путем использования цифровых двойников // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 2. С. 47–57. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-1.

### ВВЕДЕНИЕ

Многочисленными исследованиями, выполненными рядом авторов, установлено существенное различие в процессах лезвийной обработки заготовок из полимерных композиционных материалов и металлических заготовок [1–3]. Особой сложностью отличается сверление отверстий в заготовках из полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе углеродных волокон [4–6], что объясняется, с одной стороны, хрупкостью и неоднородностью системы «волокна – матрица», с другой – разными условиями работы различных участков режущих кромок сверла из-за непостоянства скорости резания при съеме припусков (от нуля до максимальных значений на наружной поверхности сверла).

При сверлении отверстий в ПКМ удаление материала, в отличие от резания металлов, происходит через

серию последовательных разрывов, чему способствует разный характер и неравномерное распределение нагрузки между матрицей и волокнами [7; 8]. Такое образование стружки вызвано хрупким разрушением композиционного материала из-за зарождения и распространения трещины в зоне первичного сдвига после частичного формирования скола и вынуждает вносить соответствующие коррективы в программное обеспечение. Поскольку хрупкое разрушение является доминирующим процессом, который возникает при механической обработке композиционного материала, сегментная стружка образуется в виде «порошкообразной пыли». Однако данный тип стружки, образующийся при сверлении отверстий в ПКМ, в значительной степени зависит от свойств волокон и матрицы. В некоторых случаях может образовываться «непрерывная/сливная» стружка, как при обработке металла [9; 10]. Кроме того,

при увеличении объемной доли волокна большая часть композиционных материалов может удаляться путем последовательного разрушения из-за неравномерной пластической деформации, способствующей формированию сегментной стружки. Стоит отметить, что на тип стружки влияют входные параметры режима резания, такие как скорость резания и подача. Основным фактором, снижающим эффективность лезвийной обработки ПКМ, является абразивная природа наполнителя [11]. Обилие углеродных или других типов волокон в структуре ПКМ обеспечивает быстрый износ инструмента (преимущественно по задней поверхности). Перечисленные отличия в процессах съема припусков одновременно сопровождаются практически полным отсутствием режимов резания при обработке композиционных материалов.

Как известно, введение в зону механической обработки энергии ультразвукового (УЗ) поля способствует существенному снижению силы трения между режущим инструментом и заготовкой [12; 13]. Это не только способствует повышению производительности формообразования, но и существенно улучшает качество новых поверхностей, прежде всего за счет снижения вероятности возникновения дефектов в виде расслоения, сколов, растрескивания, термических повреждений и оплавления полимерной матрицы, микротрещин между волокном и связующим и др. [14; 15].

При проектировании новых технологических процессов, в том числе с введением в зону обработки УЗ колебаний, выбор элементов режима сверления отверстий осуществляется, как правило, эмпирическим путем. Экспериментальный подбор элементов режима сверления отличается большой трудоемкостью, высокими стоимостными и временными затратами.

Сокращения временных затрат на проектирование технологического процесса изготовления любых изделий из области машиностроения, особенно изделий из композиционных материалов, можно достигнуть, используя Computer-aided engineering (CAE) системы [16; 17]. Создание модели в CAE-системах позволяет получать информацию о напряжениях, температуре, распределении сил в зоне обработки и деформациях [18; 19].

Цель исследования – создание компьютерных моделей процессов сверления заготовок из полимерных композиционных материалов, в том числе с введением в зону формообразования новых поверхностей энергии ультразвукового поля.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Тестовые испытания

На первом этапе осуществляли тестовые испытания механических характеристик композитов. Результаты этих испытаний требовались для расчетов по математическим моделям.

В ходе исследований применялся явный метод моделирования с предварительной валидацией и калибровкой результатов тестовых испытаний композитов. Калибровка осуществлялась на тестовых операциях растяжения, трехточечного изгиба и межслойного сдвига. Для моделирования использовалась программа LS-DYNA. Подготовка моделей и обработка результатов выполнялись в программе LS-PrePost 4.8.

В качестве моделей образцов использовались вырезанные полоски из материала ВКУ-39 с размером  $240 \times 12 \times 3$  мм.

В композите моделировались 10 слоев при помощи 8-узловых толстостенных оболочных элементов с пониженным интегрированием. Размер одной ячейки композита составлял  $2 \times 2$  мм. Толщина каждого слоя – 0,3 мм.

Начальные параметры композита ВКУ-39 принимались, опираясь на работы [19; 20]. В процессе моделирования и валидации параметры корректировались в целях соответствия используемому композиту.

В качестве модели материала принимали модель композиционного ортотропного материала с разрушением.

Для удобства расчетов использовалась система единиц, отличная от системы СИ (длина в миллиметрах, время в секундах, масса в тоннах). В модели материала задавались следующие параметры [20]:

- плотность –  $1,525 \cdot 10^{-6}$  кг/мм<sup>3</sup>;
- модуль Юнга (EA, EB) –  $6,39 \cdot 10^4$  МПа;
- коэффициент Пуассона PRBA – 0,3;
- модуль сдвига – 4080 МПа.

В модели материала задавалось разрушение от действия растягивающих напряжений, а также значения разрушающих деформаций. Деформации от сжатия и сдвига были завышены, поскольку на процесс разрушения оказывают влияние только деформации растяжения.

Для моделирования клеевого слоя использовался автоматический контакт «поверхность – поверхность» с приставкой tiebreak (связной разрушаемый контакт) с дискретной моделью трещины, степенной зависимостью и моделями повреждения с величиной нормальными и сдвиговыми напряжениями 80 МПа и энергией разрушения 4 мДж. Данные параметры корректировались при проведении валидации процесса по тестовым испытаниям.

Дополнительно была рассмотрена оценка влияния на результирующий момент коэффициента трения между сверлом и композитом, изменяющегося из-за введения в зону формообразования новой поверхности УЗ поля, при величинах, равных 0, 0,1 и 0,2.

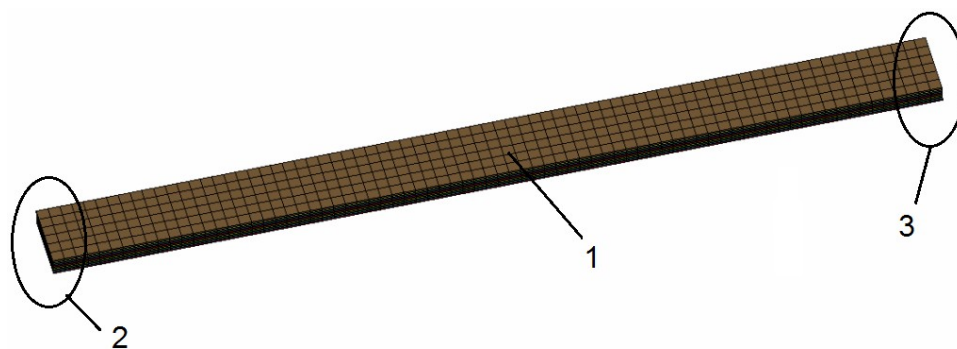
Исходные модели тестовых испытаний представлены на рис. 1, 2. На рис. 3 приведены схемы испытаний образцов из композита ВКУ-39.

### Математическое моделирование

На втором этапе исследований уточненные параметры модели материала композита и его клеевого слоя были использованы при разработке математических моделей на основе цифровых двойников.

На втором этапе осуществлялось математическое моделирование процессов сверления заготовок из полимерного композиционного материала ВКУ-39 с введением в зону формообразования энергии УЗ поля. Основными задачами являлись отладка цифровой модели и оценка влияния воздействия УЗ колебаний при изменении амплитуды с 6 до 13 мкм, а коэффициента трения в зоне контакта инструмента с заготовкой – с 0,1 до 0,2 (значения принимали по данным многочисленных исследований 50–60-х годов прошлого века). Диапазоны изменений данных параметров представлены в таблице 1. В качестве постоянных параметров при математическом



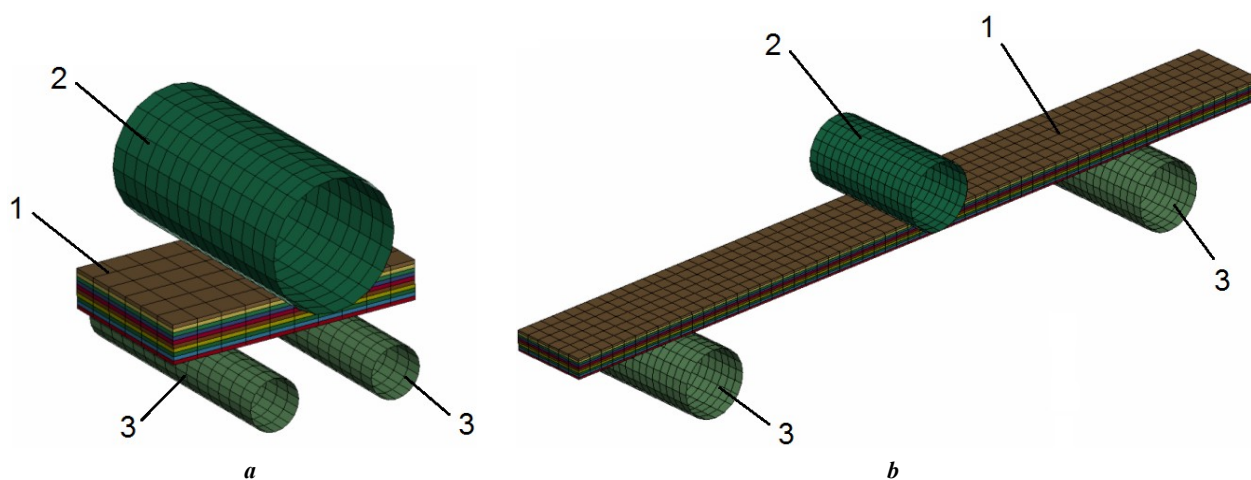


**Рис. 1.** Модель для математического моделирования на одноосное растяжение композита:

1 – композит; 2 – зажимная опора; 3 – подвижная опора

**Fig. 1.** A model for mathematical simulation of uniaxial tension of a composite:

1 – a composite; 2 – a gripping support; 3 – a movable support



**Рис. 2.** Модели для математического моделирования: **a** – на межслойный сдвиг; **b** – на трехточечный изгиб.

1 – композит, 2 – нажимной пуансон, 3 – опора

**Fig. 2.** Models for mathematical simulation: **a** – for interlaminar shear; **b** – for three-point bending.

1 – a composite, 2 – a press-on force plunger, 3 – a support

моделировании процесса сверления отверстий диаметром 5 мм с использованием цифровых двойников были выбраны следующие элементы режима резания: окружная скорость резания – 3,14 м/мин, осевая подача – 0,2 мм/об. Модель сверла и композита для моделирования процесса сверления представлена на рис. 4.

За модель режущего инструмента было принято спиральное двухперое сверло диаметром 5 мм, длиной 14 мм и углом при вершине  $2\varphi=140$  град. Модель представляли твердотельными элементами со сторонами 0,25–0,3 мм.

Модель заготовки из композита представляла собой цилиндр диаметром 7 мм и высотой 3 мм. По высоте модель композита включала в себя 10 слоев препрегов, связанных между собой. Каждый слой представлял собой модель, состоящую из толстостенных оболочных элементов с размерами 0,1–0,15 мм.

В качестве основной модели материала (ВКУ-39) использовалась модель композиционного ортотропного материала с разрушением.

После калибровки модели параметры испытаний были скорректированы. Разрушение модели материала задавалось также от действия растягивающих напряже-

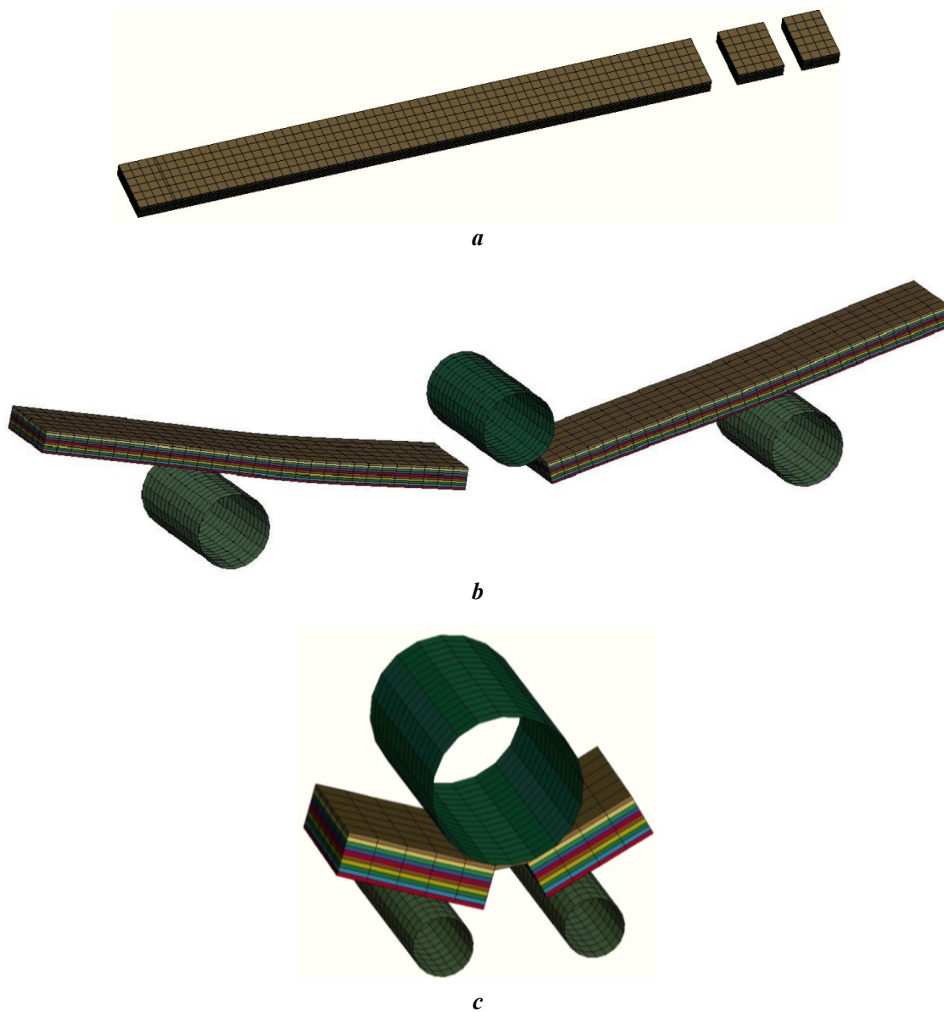
ний и составляло в продольном ( $XZ$ ) и поперечном ( $YZ$ ) направлении композита 1610 МПа. Значения разрушающих максимальных деформаций слоев композита и матрицы были увеличены до 0,032.

Использовались следующие параметры:

- нормальные напряжений разрушения клевого слоя – 0,15 МПа;
- сдвиговые напряжения разрушения клевого слоя – 1,5 МПа;
- энергия разрушения (нормальное направление) – 0,9 мДж;
- энергия разрушения (сдвиговое направление) – 0,9 мДж;
- жесткость (нормальное направление) – 6,25 МПа.

Параметры разрушения клевого слоя для связи слоев композита были определены на основе прочностных данных применяемых клеевых составов после проведения тестовых испытаний и их валидации.

С целью оценки условий контакта между сверлом и композитом, а также контактов между слоями самого композита (после разрушения клеевой связи), задавался одиночный контакт, учитывающий разрушение материала.



**Рис. 3.** Схемы испытаний: **a** – на одноосное растяжение; **b** – на трехточечный изгиб; **c** – на межслойный сдвиг композита  
**Fig. 3.** Test patterns: **a** – for uniaxial tension; **b** – for three-point bending; **c** – for interlaminar shear of a composite

**Таблица 1.** Диапазон изменений условий сверления отверстий в полимерном композиционном материале ВКУ-39 при математическом моделировании с использованием цифровых двойников  
**Table 1.** The range of variations of conditions of drilling holes in the ВКУ-39 polymer composite material during mathematical simulation using digital twins

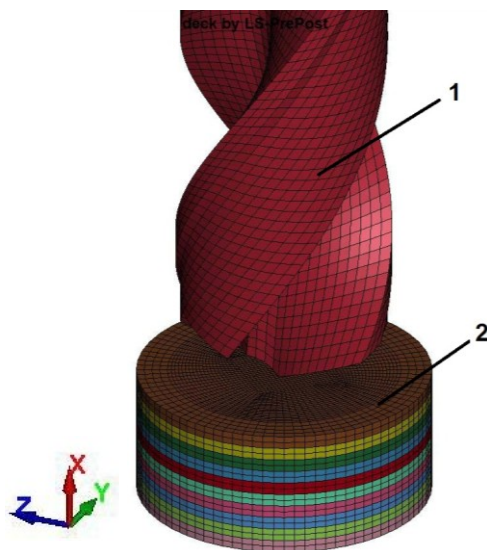
№	Величина амплитуды УЗ колебаний, мкм	Коэффициент трения
1	0	0,0
2	6	0,0
3	13	0,0
4	0	0,1
5	0	0,2

Для сохранения усилия и моментов от воздействия сверла использовалась контактная карта penalty.

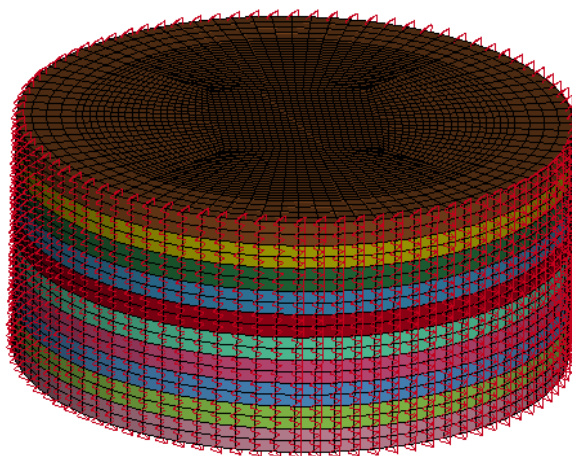
Для уменьшения времени расчета угловая скорость вращения сверла была значительно увеличена и составляла 628 рад/с. Такое увеличение допустимо при расчетах в программах динамического анализа при отсле-

живании общей энергии процесса (динамическая составляющая не должна превышать 10 % от общей энергии процесса). Осевая подача составляла 0,2 мм/об.

Закрепление заготовки композита осуществляли по наружной поверхности (рис. 4, 5) с помощью определения и ограничения узлового набора.



**Рис. 4.** Модель сверла и композита для моделирования процесса сверления: 1 – сверло, 2 – композит  
**Fig. 4.** A model of a drilling tool and a composite for simulating a drilling process: 1 – a drilling tool, 2 – a composite



**Рис. 5.** Ограничение углов по наружной цилиндрической части заготовки композита  
**Fig. 5.** Angle restriction along the external cylindrical section of a composite blank

После подготовки конечно-элементной модели в программе LS-DYNA версии 971 V10.2 выполнялся расчет с двойной точностью.

Этапы сверления композита приведены на рис. 6.

Было исследовано влияние изменений амплитуды УЗ колебаний и коэффициента трения между вращающимся сверлом и заготовкой из композита на эффективность сверления заготовок из композиционных материалов.

Наложение УЗ колебаний на инструмент осуществлялось в направлении подачи сверла (по оси X). Для этого в исходные настройки была задана функция движения. В качестве функции использовалась следующая зависимость от времени *time*:

$$0,006 \cdot \sin(125600 \cdot \text{time}) + 6 \cdot \text{time} ,$$

где параметр 0,006 – амплитуда колебаний, в данном случае равная 0,006 мм (6 мкм); параметр 125600 определялся из зависимости  $2\pi\omega$ , где  $\omega$  – частота колебаний, равная 20 кГц.

Первое слагаемое функции обеспечивало возбуждение УЗ колебаний, второе слагаемое обеспечивало подачу сверла.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты моделирования композита ВКУ-39 на одноосное растяжение, на трехточечный изгиб и на межслойный сдвиг композита представлены на рис. 7.

Начальные отличия по усилию воздействия на образцы в некоторых испытаниях находились в пределах 30–50 %. Дополнительным варьированием параметров моделей материала по максимальной деформации

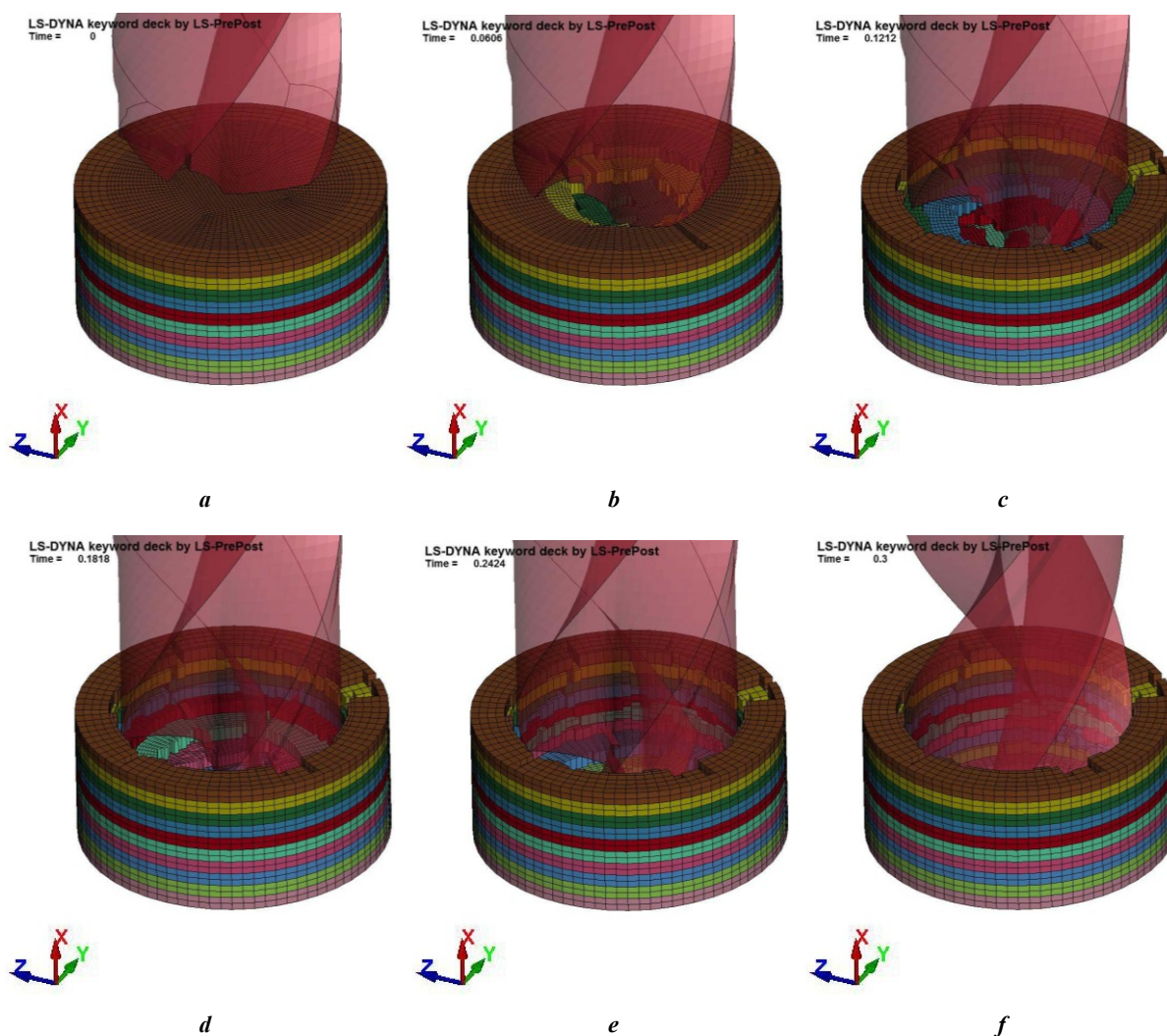


Рис. 6. Этапы сверления композита: *a* – 0 с; *b* – 0,06 с; *c* – 0,12 с; *d* – 0,18 с; *e* – 0,24 с; *f* – 0,3 с  
 Fig. 6. Composite drilling stages: *a* – 0 s; *b* – 0.06 s; *c* – 0.12 s; *d* – 0.18 s; *e* – 0.24 s; *f* – 0.3 s

растяжения и сжатия слоев композита и клеевого слоя (по нормальным и сдвиговым напряжениям и энергии разрушения) удалось добиться различия не более 10–15 %.

На рис. 8 представлен график зависимости результирующего момента от величины амплитуды ультразвука. Как видно из рис. 8, введение в зону обработки энергии ультразвуковых колебаний частотой 20 кГц и амплитудой 6 мкм уменьшает пиковый результирующий момент с 860 до 515 Н·мм. Сверление отверстий с введением ультразвука амплитудой 13 мкм позволяет уменьшить пиковый момент до 430 Н·мм.

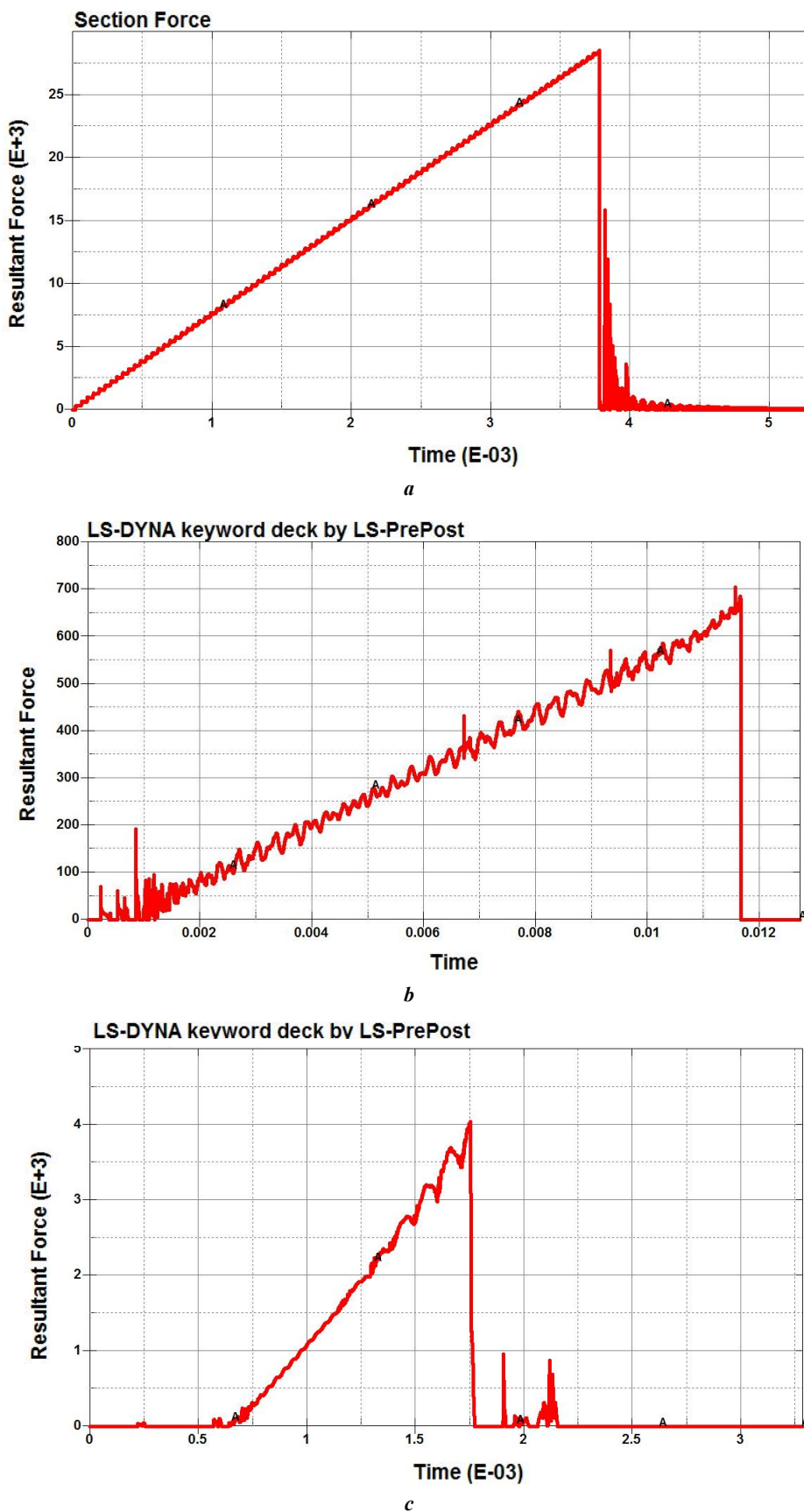
На рис. 9 представлен график зависимости результирующего момента от величины коэффициента трения. Как видно из представленных результатов, при коэффициенте трения, равном 0,2, пиковый результирующий момент составляет 1680 Н·мм. Уменьшение коэффициента трения до 0,1 снижает результирующий момент до 1250 Н·мм. При коэффициенте трения, равном нулю (0), результирующий момент уменьшается до минимального значения в 810 Н·мм.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

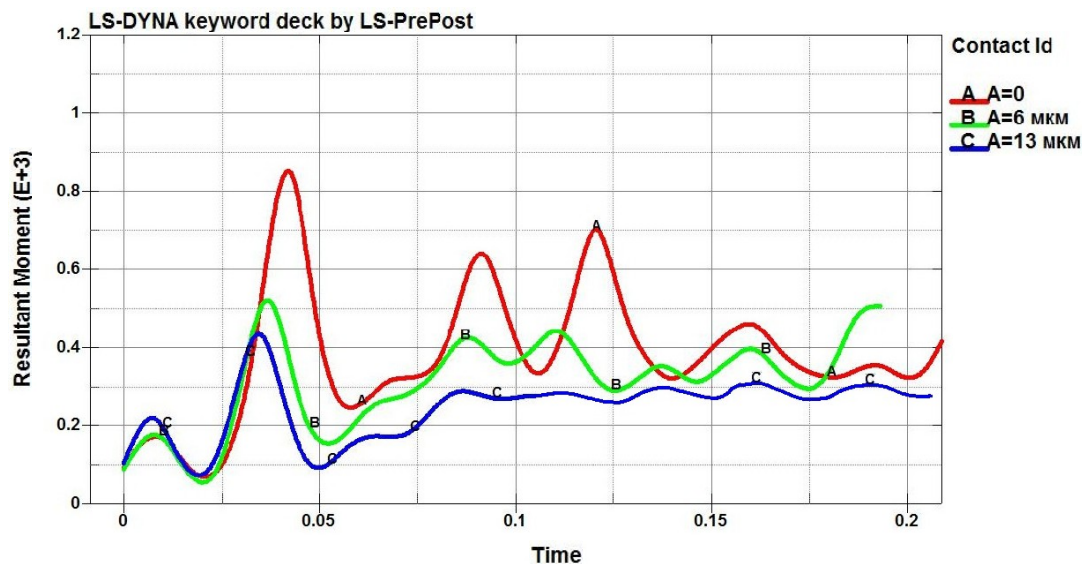
По результатам проведенного исследования можно утверждать, что снижение коэффициента трения при действии ультразвука однозначно приводит к уменьшению результирующего момента.

Выполненные численные исследования доказывают, что использование полученных результатов позволяет существенно сократить длительность или полностью ликвидировать необходимость проведения экспериментальных исследований и натурных испытаний для оценки влияния элементов режима резания и конструктивных параметров режущего инструмента на силовые и энергетические аспекты формообразования обработанных поверхностей деталей из композиционных материалов типа ВКУ-39. В свою очередь, это позволит существенно сократить затраты на технологическую подготовку производства изделий из композиционных материалов, что означает достижение поставленной цели.

Общезвестно, что введение энергии УЗ колебаний в зону обработки приводит к уменьшению коэффициента



**Рис. 7.** Результаты моделирования композита ВКУ-39: *a* – на одноосное растяжение; *b* – на трехточечный изгиб; *c* – на межслойный сдвиг композита ВКУ-39. По ординате усилие в Н, по абсциссе время в с  
**Fig. 7.** The results of simulating the BKV-39 composite: *a* – for uniaxial tension; *b* – for three-point bending; *c* – for interlaminar shear of BKV-39 composite. In y-direction, a force in N is shown, in x-direction – time in s

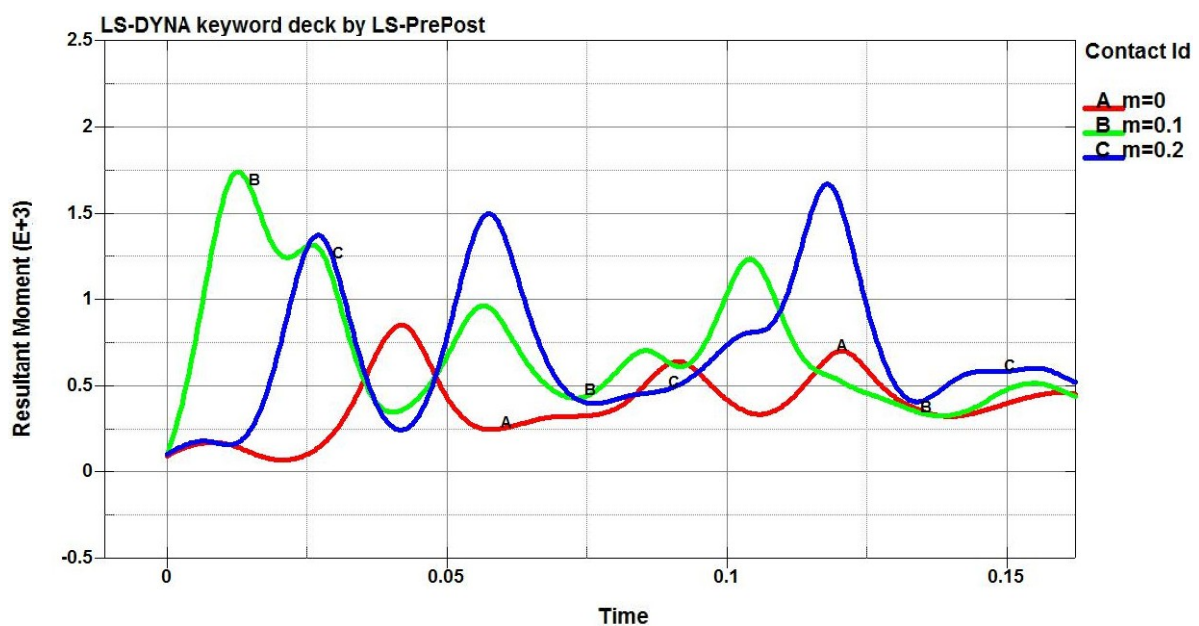


**Рис. 8.** Зависимость результирующего момента от величины амплитуды при подаче ультразвука.

На графике: A – без ультразвука; B – ультразвук с амплитудой 6 мкм; C – ультразвук с амплитудой 13 мкм

**Fig. 8.** The dependence of a resultant moment on the amplitude value when applying ultrasound.

In the graph: A – without ultrasound; B – ultrasound with an amplitude of 6 micron; C – ultrasound with an amplitude of 13 micron



**Рис. 9.** Зависимость результирующего момента от коэффициента трения ( $m$ ) между сверлом и композитом

**Fig. 9.** The dependence of a resultant moment on the ratio of friction ( $m$ ) between a drilling tool and a composite

трения между вращающимся инструментом и обрабатываемой металлической заготовкой [12; 13].

Визуально установлено, что введение в зону формообразования новых поверхностей энергии ультразвукового поля благоприятно сказывается на повышении качества поверхностного слоя деталей из полимерных композиционных материалов, а также способствует уменьшению энергозатрат на процессы резания и износа режущего инструмента. Последнее позволяет существенно повысить производительность обработки заготовок из подобных материалов и снизить себестоимость изготовления деталей из них.

Для полной верификации численных исследований процессов резания заготовок из других ПКМ на основе углеродных волокон необходимо продолжить экспериментальную проверку на типовых представителях существующих классов композиционных материалов. Результаты проверки после внесения соответствующих коррективов в расчетные данные, вероятно, позволят расширить области использования цифровых двойников для моделирования процессов сверления заготовок из других классов полимерных композиционных материалов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Таким образом, результаты исследований доказывают, что разработанные компьютерные модели процессов сверления заготовок из слоистых полимерных композиционных материалов, в том числе с введением в зону формообразования новых поверхностей энергии ультразвукового поля, адекватны натурным испытаниям при апробации выбранных элементов режима резания, режущих инструментов и других условий механической обработки. Учитывая, что использование цифровых двойников для выполнения данного этапа технологической подготовки производства в условиях действующих предприятий не связано с дорогостоящей эксплуатацией станочного парка, следует ожидать существенного снижения себестоимости изготовления узлов и деталей из подобных материалов в промышленности, прежде всего в мелкосерийном и единичном производстве.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев Е.С., Благовский О.Г. Управление формированием остаточных напряжений при изготовлении ответственных деталей. СПб.: ЛАНЬ, 2020. 140 с.
2. Киселев Е.С., Назаров М.В. Особенности технологии изготовления нежестких корпусных деталей. М.: РУСАЙНС, 2022. 218 с.
3. Иванов Ю.Н., Чапышев А.П., Каверзин Е.А. Экспериментальное исследование влияния теплового расширения обрабатываемых материалов при сухом сверлении отверстий в пакетах структуры «полимерный композиционный материал – титановый сплав» // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2013. № 10. С. 36–42. EDN: [RGSXJV](#).
4. Иванов Ю.Н. Сверление отверстий в смешанных пакетах // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. Т. 16. № 1-5. С. 1402–1406. EDN: [TJFAFL](#).
5. Дударьков Ю.И., Левченко Е.А., Лимонов М.В., Шевченко А.В. Расчетные исследования влияния некоторых видов эксплуатационно-технологических повреждений на несущую способность стрингерных панелей из ПКМ // Труды МАИ. 2019. № 106. С. 2–39. EDN: [NLSATO](#).
6. Ефременков И.В., Полянков Ю.В. Математическое моделирование динамического взаимодействия твердого тела с окружающим его пространством в программном комплексе LS-DYNA // Universum: Технические науки. 2019. № 6. С. 6–8. EDN: [JKSOT](#).
7. Дударев А.С., Добринский А.Г. Эффективность вибрационного сверления полимерных композиционных материалов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2019. Т. 21. № 4. С. 42–48. DOI: [10.15593/2224-9877/2019.4.05](#).
8. Колесник В.А., Криворучко Д.В., Мужецкий А.И. О влиянии ориентации волокон на механизм разрушения волокнистых полимерных композиционных материалов // Научный Вестник Донбасской государственной машиностроительной академии. 2012. № 2. С. 55–59.
9. Колесник В.А., Криворучко В.А., Евтухов В.Г. О формировании микрорельефа обработанной резанием поверхности волокнистых полимерных композиционных материалов // Технологические системы. 2013. № 64. С. 60–69.
10. Воробьев Ю.А., Николаенко А.И., Воробьев А.Ю. Анализ исследований по сверлению смешанных пакетов их композиционных материалов и титановых сплавов // Авиационно-космическая техника и технологии. 2008. № 2. С. 32–38.
11. Чашин Н.С., Иванов Ю.Н. Обработка отверстий в смешанных пакетах методом орбитального сверления // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2015. № 11. С. 44–49. EDN: [VAUELX](#).
12. Чашин Н.С., Иванов Ю.Н., Сидорова А.В., Семенов Е.Н., Стуров А.А. Исследование технологии обработки отверстий малых диаметров в полимерном композиционном материале на робототехническом комплексе // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2017. Т. 21. № 6. С. 39–48. DOI: [10.21285/1814-3520-2017-6-39-48](#).
13. Чигринцев Е.Г., Родригес С.Б., Заборотный Д.И., Чотчаева С.К. Численное моделирование температурных полей в полимерном композите // Труды МАИ. 2021. № 116. С. 17–48. DOI: [10.34759/trd-2021-116-17](#).
14. Чигринцев Е.Г. Оптимизация процесса сверления армированного титаном стеклопластикового лонжерона лопасти несущего винта вертолета // Вестник Московского авиационного института. 2016. Т. 23. № 1. С. 177–188. EDN: [VPEKQD](#).
15. Hocheng H., Puw H.Y. On drilling characteristics of fiber-reinforced thermoset and thermoplastics // International Journal of Machine Tools and Manufacture. 1992. Vol. 32. № 4. P. 583–592. DOI: [10.1016/0890-6955\(92\)90047-K](#).
16. Dudarev A.S., Gumarov E.Kh. Study of thermophysics during diamond drilling of fiberglass and carbon fibre-reinforced polymer composites // Proceedings of Irkutsk state technical university. 2021. Vol. 25. № 3. P. 290–299. DOI: [10.21285/1814-3520-2021-3-290-299](#).
17. Савельев К.С., Илюшкин М.В., Киселев Е.С. Использование цифровых двойников для математического моделирования ультразвукового сверления титановых заготовок // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. № 1. С. 42–54. DOI: [10.18323/2073-5073-2021-1-42-54](#).
18. Киселёв Е.С., Илюшкин М.В., Савельев К.С. Компьютерное моделирование процессов резания заготовок из труднообрабатываемых материалов с использованием цифровых двойников // Научные технологии в машиностроении. 2021. № 7. С. 29–40. DOI: [10.30987/2223-4608-2021-7-29-40](#).
19. Nguyen T.A., Tran T.T. Drilling Modelling Using Computer Simulation // International Journal Of Scientific & Technology Research. 2020. Vol. 9. № 10. P. 171–174.
20. Vajdi M., Moghanlou F.S., Sharifianjazi F., Asl M.S., Shokouhimehr M. A review on the COMSOL Multiphysics studies of heat transfer in advanced ceramics // Journal of Composites and Compounds. 2020. Vol. 2. № 2. P. 35–43. DOI: [10.29252/jcc.2.1.5](#).

## REFERENCES

1. Kiselev E.S., Blagovskiy O.G. *Upravlenie formirovaniem ostatochnykh napryazheniy pri izgotovlenii otvetstvennykh detaley* [Controlling the formation of residual stresses when producing critical parts]. Sankt Petersburg, LAN Publ., 2020. 140 p.
2. Kiselev E.S., Nazarov M.V. *Osobennosti tekhnologii izgotovleniya nezhestkikh korpusnykh detaley* [Special aspects of the technology of manufacturing non-rigid body parts]. Moscow, RUSAYNS Publ., 2022. 218 p.
3. Ivanov Yu.N., Chapyshev A.P., Kaverzin E.A. Experimental study of thermal expansion effect of machined materials under dry drilling of holes in packages of “polymeric composite material–titanium alloy” structure. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2013, no. 10, pp. 36–42. EDN: [RGSXJV](#).
4. Ivanov Yu.N. Drilling the holes in the mixed packets. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*, 2014, vol. 16, no. 1-5, pp. 1402–1406. EDN: [TJFAFL](#).
5. Dudarkov Yu.I., Levchenko E.A., Limonov M.V., Shevchenko A.V. Computational studies of some types of operational and technological damages impact on bearing capacity of stringer panels made of composite fiber reinforced plastic. *Trudy MAI*, 2019, no. 106, pp. 2–39. EDN: [NLSATO](#).
6. Efremenkov I.V., Polyanskov Yu.V. Mathematical modeling of the dynamic interaction of a solid with its surrounding space in the LS-DYNA software package. *Universum: Tekhnicheskie nauki*, 2019, no. 6, pp. 6–8. EDN: [JKSOT](#).
7. Dudarev A.S., Dobrinskiy A.G. Efficiency of vibration drilling polymer composite materials. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie, materialovedenie*, 2019, vol. 21, no. 4, pp. 42–48. DOI: [10.15593/2224-9877/2019.4.05](#).
8. Kolesnik V.A., Krivoruchko D.V., Muzhetskii A.I. Concerning the influence of fiber orientation on the fracture mechanism of fibrous polymer composites. *Nauchnyy Vestnik Donbasskoy gosudarstvennoy mashinostroitel'noy akademii*, 2012, no. 2, pp. 55–59.
9. Kolesnik V.A., Krivoruchko V.A., Evtukhov V.G. The microrelief formation of fibre reinforced plastic machined surface. *Tekhnologicheskie sistemy*, 2013, no. 64, pp. 60–69.
10. Vorobev Yu.A., Nikolaenko A.I., Vorobev A.Yu. Analysis of researches on drilling the mixed stacks from composite and titanium alloys. *Aviatsionno-kosmicheskaya tekhnika i tekhnologii*, 2008, no. 2, pp. 32–38.
11. Chashchin N.S., Ivanov Yu.N. Orbital drilling of holes in mixed packages. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2015, no. 11, pp. 44–49. EDN: [VAUELX](#).
12. Chashchin N.S., Ivanov Yu.N., Sidorova A.V., Semenov E.N., Sturov A.A. Studying the technology of small diameter hole-making in polymer composites by a robotic system. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2017, vol. 21, no. 6, pp. 39–48. DOI: [10.21285/1814-3520-2017-6-39-48](#).
13. Chigrinets E.G., Rodrigues S.B., Zaborotniy D.I., Chotchaeva S.K. Numerical modelling of thermal fields in a polymer composite. *Trudy MAI*, 2021, no. 116, pp. 17–48. DOI: [10.34759/trd-2021-116-17](#).
14. Chigrinets E.G. Titanium-reinforced glass fiber plastic main rotor blade beam drilling process optimization. *Vestnik Moskovskogo aviatsionnogo instituta*, 2016, vol. 23, no. 1, pp. 177–188. EDN: [VPEKOD](#).
15. Hocheng H., Puw H.Y. On drilling characteristics of fiber-reinforced thermoset and thermoplastics. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 1992, vol. 32, no. 4, pp. 583–592. DOI: [10.1016/0890-6955\(92\)90047-K](#).
16. Dudarev A.S., Gumarov E.K. Study of thermophysics during diamond drilling of fiberglass and carbon fibre-reinforced polymer composites. *Proceedings of Irkutsk state technical university*, 2021, vol. 25, no. 3, pp. 290–299. DOI: [10.21285/1814-3520-2021-3-290-299](#).
17. Savelev K.S., Ilyushkin M.V., Kiselev E.S. Use of digital twins for mathematical modeling of ultrasonic drilling of titanium blanks. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2021, no. 1, pp. 42–54. DOI: [10.18323/2073-5073-2021-1-42-54](#).
18. Kiselev E.S., Ilyushkin M.V., Savelev K.S. Computer simulation of hard-to-machine billet cutting using digital twins. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii*, 2021, no. 7, pp. 29–40. DOI: [10.30987/2223-4608-2021-7-29-40](#).
19. Nguyen T.A., Tran T.T. Drilling Modelling Using Computer Simulation. *International Journal Of Scientific & Technology Research*, 2020, vol. 9, no. 10, pp. 171–174.
20. Vajdi M., Moghanlou F.S., Sharifianjazi F., Asl M.S., Shokouhimehr M. A review on the COMSOL Multiphysics studies of heat transfer in advanced ceramics. *Journal of Composites and Compounds*, 2020, vol. 2, no. 2, pp. 35–43. DOI: [10.29252/jcc.2.1.5](#).



## Simulation of the processes of drilling polymer composite blanks using digital twins

© 2023

*Maksim V. Ilyushkin*<sup>1,3</sup>, PhD (Engineering), Deputy Director  
*Evgeny S. Kiselev*<sup>\*2,4</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), Professor

<sup>1</sup>*Ulyanovsk Research Institute of Aviation Technology and Production Organization, Ulyanovsk (Russia)*

<sup>2</sup>*Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk (Russia)*

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

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3335-728X>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1745-9016>

Received 08.02.2023

Accepted 28.04.2023

**Abstract:** Polycrystalline composite materials made of carbon fiber reinforced plastics have more and more widespread application in mechanical engineering and become the main material for the production of modern types of high-speed transport. Thus, their share has already reached 35–45 % in the structural design of passenger aircrafts. However, the technology of machining surfaces of parts made of these materials, in particular, holes, is characterized by insufficient knowledge, the absence of regulatory standards for cutting modes and is most often based on the production experience of enterprises. When changing the processing conditions and the material, the pre-production engineering duration causes a significant increase in the cost of manufacturing parts due to the need for experimental selection of the cutting mode rational elements. To exclude the empirical selection of rational elements of the machining equipment cutting mode, the authors considered the possibility of using digital twins for studying the processes of drilling holes in the blanks made of composite materials, including those with the ultrasonic field energy introduction into the new surface shaping zone (to improve the processing quality and productivity). When modeling, the LS-DYNA program was used. The authors prepared the models and processed the results using the LS-PrePost 4.8 program. During the study, an explicit modeling method was used with preliminary validation and calibration of the results of tests of composites. The authors carried out calibration on test operations of tension, three-point bending, and interlaminar shear of the BKY-39 polymer composite material based on carbon fibers (carbon fiber reinforced plastic) widely used in domestic engineering. The developed finite element computer models allow simulating drilling procedures without carrying out rather complicated and expensive field tests. As a result of modeling, a simulation file was obtained, which reflects the process of drilling holes in a polymer composite material blank, as close as possible to the real-life situation with chip removal.

**Keywords:** drilling of composite materials; BKY-39; ultrasonic field energy; ultrasound; drilling process simulation; digital twin.

**For citation:** Ilyushkin M.V., Kiselev E.S. Simulation of the processes of drilling polymer composite blanks using digital twins. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 2, pp. 47–57. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-1.



## Зависимость процесса коррозии биорезорбируемого сплава ZX10 от структурных факторов и локального уровня pH

© 2023

*Мягких Павел Николаевич*<sup>\*1</sup>, младший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий  
*Мерсон Евгений Дмитриевич*<sup>2</sup>, кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий  
*Полуянов Виталий Александрович*<sup>3</sup>, кандидат технических наук,  
младший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий  
*Мерсон Дмитрий Львович*<sup>4</sup>, доктор физико-математических наук, профессор,  
директор НИИ прогрессивных технологий

Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

\*E-mail: feanorhao@gmail.com,  
p.myagkikh@tltsu.ru

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7530-9518>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7063-088X>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0570-2584>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5006-4115>

Поступила в редакцию 18.05.2023

Принята к публикации 29.05.2023

**Аннотация:** Магниево-цинковые биорезорбируемые сплавы – перспективный материал для создания саморастворяющихся хирургических имплантатов. Известно, что магний подвержен электрохимической коррозии за счет гальванического эффекта между матрицей и частицами вторичных фаз и включений. Другим важным фактором является уровень pH. Протекание определенных химических реакций зависит от уровня pH, поэтому можно предположить, что уровень pH коррозионной среды у поверхности материала является фактором, определяющим, какие химические реакции там могут происходить. И наконец, есть сведения, что вариативность кристаллографической ориентации зерен может быть причиной анизотропии коррозионных свойств. Цель работы – выявить влияние электродного потенциала микроструктурных элементов, кристаллографической ориентации зерен и уровня pH приповерхностного объема коррозионного раствора на процесс коррозии. В данном исследовании на образцах сплава ZX10 были размечены участки 2×1,5 мм, для которых составлялись карты распределения кристаллографических ориентаций и химического состава. Для оценки влияния электродного потенциала частиц на участке 90×90 мкм проводилось картирование по методу зонда Кельвина. Далее осуществлялись коррозионные испытания с видеосъемкой поверхности на размеченном участке. Для определения влияния уровня pH варьировалась циркуляция раствора в ячейке. По завершении испытаний детально исследовались продукты коррозии и коррозионные повреждения. Согласно результатам, уровень pH в приповерхностных микрообъемах жидкости оказывает большее влияние, чем электродный потенциал частиц, поскольку провоцирует образование продуктов коррозии иного состава, что приводит к пассивации участков поверхности вокруг частиц. Обнаружены следы нитевидной коррозии двух различных типов. Для нитевидной коррозии была установлена корреляция между направлением ее распространения и кристаллографической ориентацией зерен.

**Ключевые слова:** магниево-цинковые сплавы; коррозия; ZX10; биорезорбируемые материалы; медицинские имплантаты; электродный потенциал; уровень pH; кристаллография; нитевидная коррозия.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-23-10041.

Статья подготовлена по материалам докладов участников XI Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023), Тольятти, 11–15 сентября 2023 года.

**Для цитирования:** Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л. Зависимость процесса коррозии биорезорбируемого сплава ZX10 от структурных факторов и локального уровня pH // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 2. С. 59–76. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-3.

### ВВЕДЕНИЕ

Традиционно для изготовления хирургических имплантатов, таких как винты для скрепления костных отломков и пластины для остеосинтеза, используются нержавеющие стали и сплавы на основе титана. По завершении процесса заживления в большинстве случаев такие имплантаты необходимо извлекать. Операция по извлечению имеет целый ряд негативных последствий: риски для здоровья пациента, необходимость в послеоперационной реабилитации, увеличение срока нетру-

доспособности пациента и т. д. Поэтому одним из перспективных направлений в этой области является создание саморастворяющихся (биорезорбируемых) металлических имплантатов. Одним из наиболее подходящих для этого металлов является магний: важная роль в обмене веществ человека и низкая цитотоксичность обеспечивают его хорошую биосовместимость, а близкие к костным тканям механические характеристики гарантируют механическую совместимость [1]. Поскольку растворение металла в теле человека – не что иное, как коррозия, изучение механизмов коррозионных

процессов магниевых сплавов имеет большое значение как для фундаментальной, так и для прикладной науки. Известны несколько факторов, в значительной мере влияющих на коррозию магниевых сплавов.

Вариативность кристаллографической ориентации зерен может обуславливать анизотропию коррозионных свойств [2], а также склонность к нитевидной коррозии [3]. Однако проведенные на монокристаллах и поликристаллах с крупным зерном эксперименты имеют противоречивые результаты: в работе [3] показано, что базальная плоскость (0001) проявляет наименьшее сопротивление коррозии, при этом в работах [4; 5] указывается, что такая ориентация кристаллитов, наоборот, обеспечивает наибольшую коррозионную стойкость. В случае мелкозернистого поликристалла большое влияние на коррозию оказывает кристаллографическая текстура – явление, часто наблюдающееся после экструзии, прокатки или другой термомеханической обработки магниевых сплавов и заключающееся в преобладании определенной ориентации у большинства кристаллитов полуфабриката. В работе [6] при исследовании анизотропии коррозионных свойств экструдированного магния было выявлено, что плоскость сечения вдоль прутка с преимущественной ориентацией зерен (0001) является значительно более коррозионностойкой, чем плоскость в сечении поперек прутка. Таким образом, влияние кристаллографии может играть важную роль в коррозионных процессах магниевых сплавов.

Не менее важны и частицы вторичных фаз и включений. Магний имеет электродный потенциал  $-2,375$  В [7], что существенно ниже, чем у большинства металлов, использующихся в качестве лигатуры в магниевых сплавах. Это обуславливает его склонность к электрохимической коррозии, проявляющейся при взаимодействии в коррозионной среде между двумя металлами с различным потенциалом. Поскольку в результате гальванического эффекта растворяется в первую очередь материал с более отрицательным потенциалом, большинство частиц, являясь положительными по отношению к магнию, уменьшают коррозионную стойкость материала тем, что провоцируют интенсивное растворение магниевой матрицы.

Говоря о частицах с более отрицательным, чем у магния, электронным потенциалом, следует помнить о нескольких факторах. Во-первых, как показано в работе [8], фазы с более отрицательным по сравнению с матрицей потенциалом могут образовывать продукты коррозии, которые, напротив, играют роль катода. Во-вторых, необходимо принимать во внимание изменение электродных потенциалов матрицы и вторичной фазы под действием легирующих элементов, находящихся в виде твердого раствора. Известно, что многие элементы, например цинк и серебро [7], повышают потенциал магниевой матрицы при образовании твердого раствора. Растворение таких элементов во вторичных фазах, например в интерметаллиде  $Mg_2Ca$ , который имеет более отрицательный электродный потенциал, чем магний, приводит к смещению их потенциала в область более положительных значений. В работе [9] указано, что при превышении концентрации цинка значения  $1,07$  % фаза  $Mg_2Ca$  становится более положительной, чем матрица. И наконец, нужно учитывать тот факт, что растворение даже более отрицательной,

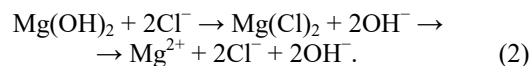
чем матрица, частицы будет изменять уровень pH в микрообъемах коррозионной среды у поверхности образца.

Первичная реакция магния в средах, имитирующих жидкости человеческого организма, таких как физиологический раствор  $0,9$  % NaCl, раствор Рингера, раствор Хэнкса и др., выглядит следующим образом:

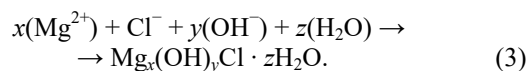


Получаемый в процессе реакции гидроксид магния является слабым малорастворимым основанием и выполняет две функции: в некоторой степени пассивирует поверхность материала и путем диссоциации на катион магния и анион гидроксогруппы повышает уровень pH. Согласно [8] фаза  $Mg_2Ca$  реагирует с водой по подобной реакции с образованием гидроксида магния и гидроксида кальция, который является сильным основанием. Из этого следует, что коррозия частиц таких вторичных фаз, как  $Mg_2Ca$ , способна приводить к существенному локальному повышению уровня pH. Опираясь на диаграммы Пурбе для чистого магния в воде, представленные в [10; 11], можно сделать вывод, что в условиях определенного электродного потенциала поверхности и уровня pH стабильными могут быть различные соединения: оксид, гидрид, гидроксид магния, а также сам магний, т. е. в зависимости от электродного потенциала и уровня pH термодинамически выгодно протекание строго определенных реакций. Это значит, что изменение уровня pH может в значительной мере влиять на тип продуктов коррозии, формирующихся при реакции с водой.

В растворах, содержащих хлорид-ионы, реакция, описанная формулой (1), может иметь продолжение в виде реакции аниона хлора с гидроксидом:



Как видно из уравнения реакции, хлор способствует разрушению гидроксида магния, играющего роль слабой пассивирующей пленки, а затем образовавшийся хорошо растворимый хлорид магния может диссоциировать в воде на ионы магния и хлора. Однако ввиду воздействия различных факторов, таких как концентрация некоторых ионов в растворе, могут протекать более сложные реакции, например описанная в [8] реакция с образованием оксихлоридов:



Детальная информация о формировании различных оксихлоридов в водных растворах при  $23$  °C представлена в работе [12]. Авторы указывают, что образуются в основном два типа оксихлоридов:  $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$  (сокращенно  $5 \cdot 1 \cdot 8$ ) и  $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$  (сокращенно  $3 \cdot 1 \cdot 8$ ), отмечая, что данные соединения существенно различаются:  $5 \cdot 1 \cdot 8$  формируется быстрее, а  $3 \cdot 1 \cdot 8$  склонна к реакции с углекислотой и карбонат-ионами с образованием хлоркарбоната. Условия формирования соединений также отличаются друг от друга и зависят от концентрации ионов хлора и уровня pH.

Из всего этого можно сделать следующий вывод: электродный потенциал определяет, что будет разрушаться в первую очередь – частица вторичных фаз и включений или матрица, а уровень pH в микрообъемах коррозионной среды у поверхности металла влияет на то, какие химические реакции будут идти. Однако неясно, какой из этих факторов имеет большее значение, тем более на фоне кристаллографического эффекта матрицы. Определение влияния всех трех факторов важно для понимания механизма протекания коррозионных процессов и, следовательно, прогнозирования коррозионных свойств материалов и эффективности режимов термической и термомеханической обработки.

Цель работы – изучение влияния кристаллографической ориентации зерен, частиц вторичных фаз, а также уровня pH в микрообъемах коррозионной среды у поверхности образца на процесс коррозии биорезорбируемого сплава ZX10.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения исследования был выбран биорезорбируемый литой сплав ZX10 системы Mg–Zn–Ca. Данный сплав имеет хорошие показатели цитотоксичности [13], высокие прочностные свойства [14] и относительно низкую скорость коррозии [1; 14]. Точный химический состав был определен при помощи оптико-эмиссионного спектрометра Thermo Fisher Scientific ARL 4460 OES.

Образцы представляли собой прямоугольные пластины 30×15×1 мм, шлифованные на наждачной бумаге #2500. После шлифовки в середине правой половины одной из поверхностей образца штихелем с твердосплавным наконечником размечался участок 2×1,5 мм для прецизионного исследования. Затем поверхность с размеченным участком полировалась на безводных алмазных суспензиях с размером абразива последовательно 3, 1 и 0,25 мкм. После этого размеченный участок подвергался ионной полировке в установке Hitachi IM4000Plus. Обработка осуществлялась в пучке ионизированного аргона под углом 5° к поверхности образца в течение 35 мин при ускоряющем напряжении 3,2 кВ. С размеченного участка снимали карту распределения кристаллографических ориентаций в колонне сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss SIGMA с использованием модуля EDAX для анализа дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD). В колонне СЭМ также осуществлялось картирование с определением элементного состава на поверхности размеченного участка с применением энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). На поверхности размеченного участка образца, предназначенного для выявления роли электродного потенциала (далее этот образец обозначен как EP), выбиралась область 90×90 мкм с несколькими частицами, и в этой области проводилась съемка карты распределения электродного потенциала по методу зонда Кельвина с применением атомно-силового микроскопа NT-MDT Solver NEXT. Далее все образцы подвергались коррозионным испытаниям.

Испытания включали в себя выдержку образца в течение 24 ч в растворе Рингера состава 8,36 г NaCl, 0,3 г KCl, 0,15 г CaCl<sub>2</sub> на 1000 мл воды. Объем коррозионной ячейки составлял 5 л. Образец крепился вертикально

в силиконовом зажиме таким образом, чтобы зажим был как можно дальше от размеченного участка. Для отслеживания коррозионных процессов на размеченную штихелем область направлялась камера по аналогии с нашей предыдущей работой [15]. Видеонаблюдение во время коррозионных испытаний является *in situ* методом, который позволяет отследить стадийность появления коррозионных повреждений и динамику их развития. Данный метод хорошо зарекомендовал себя при изучении зависимости направления распространения нитевидной коррозии от кристаллографической ориентации зерна [16]. При испытании образца, предназначенного для определения влияния pH (далее промаркирован PH), осуществлялась циркуляция коррозионной среды с использованием перистальтического насоса. Трубка, по которой коррозионный раствор при помощи насоса поступал в коррозионную ячейку, направлялась непосредственно на размеченный участок снизу, так что поток был ориентирован по диагонали из нижнего правого угла размеченного участка по касательной к поверхности образца. Таким образом, коррозионная среда у поверхности образца, уровень pH которой мог быть повышен вследствие протекания коррозионных процессов, смывалась потоком раствора.

После завершения испытаний образцы извлекались, сушились в форвакууме при комнатной температуре в течение 2 ч, а затем загружались в СЭМ для составления карты распределения химических элементов в продуктах коррозии. Затем продукты коррозии удалялись погружением на 1 мин в водный раствор 20 % CrO<sub>3</sub>+1 % AgNO<sub>3</sub> по аналогии с работой [17]. При удалении продуктов коррозии использовалась ультразвуковая ванна «Сапфир». После удаления продуктов коррозии оценивались глубина и морфология коррозионных повреждений при помощи конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ) Olympus Lext OLS4000.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

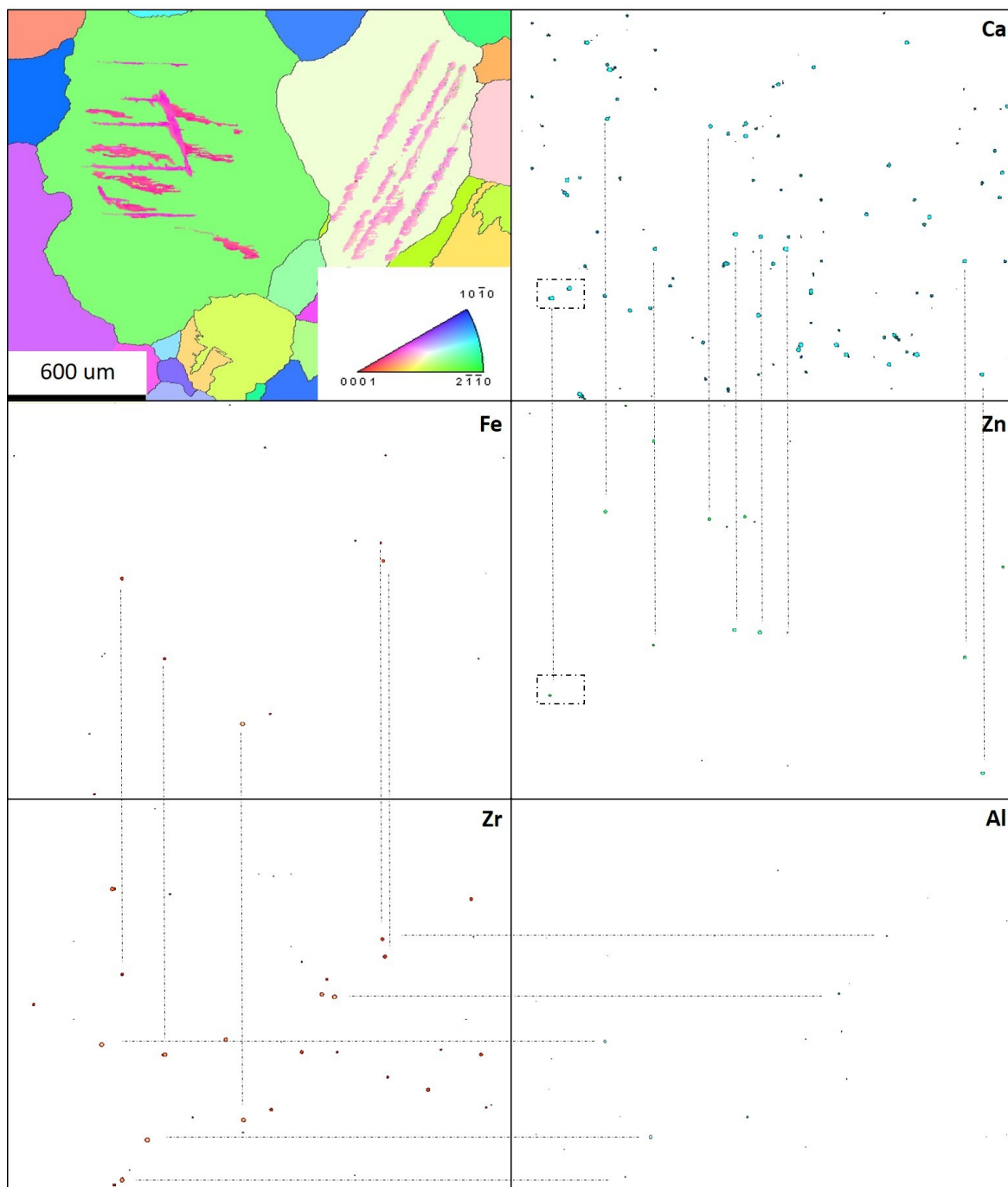
В таблице 1 приведен химический состав сплава ZX10.

На рис. 1 представлена карта распределения кристаллографических ориентаций, а также частиц вторичных фаз и включений на размеченном участке образца EP. На рис. 2 представлены карты распределения электродного потенциала и химических элементов в области, помеченной прямоугольником на рис. 1. Область содержит 3 крупные частицы с различным химическим составом и электродным потенциалом. Частицы № 1 и 3 явно окислены, предположительно из-за контакта с воздухом.

На рис. 3 приведена раскадровка видеосъемки коррозионных испытаний образца EP. Расположение коррозионных очагов хорошо коррелирует с картами распределения химических элементов на рис. 1. Структура видна только в течение первых 2 ч эксперимента, после чего границы зерен становятся практически незаметны. За 12 ч вокруг всех наблюдаемых частиц на размеченном участке формируются характерные белесые зоны вследствие образования продуктов коррозии. Зависимости протекания коррозионных процессов от ориентации зерен не наблюдается. После 12 ч испытаний в углу размеченного участка появляются следы нитевидной коррозии (помечены красной стрелкой), однако их последующего роста не происходит.

**Таблица 1.** Химический состав сплава ZX10, вес. %  
**Table 1.** Chemical composition of the ZX10 alloy, % wt.

Mg	Zn	Zr	Ca	Fe	Mn	Si	Al	Cu
Основа	0,84	0,03	0,17	<0,004	0,007	0,008	0,01	<0,001



**Рис. 1.** Карта кристаллографических ориентаций зерен и распределения частиц вторичных фаз и включений на размеченном участке образца для выявления роли электродного потенциала (EP).

Линиями соединены одни и те же частицы на картах разных элементов

**Fig. 1.** IPF-map and mapping of the particles of secondary phases and inclusions on the marked surface of EP-sample (the lines connect the same particles on the maps of different elements)

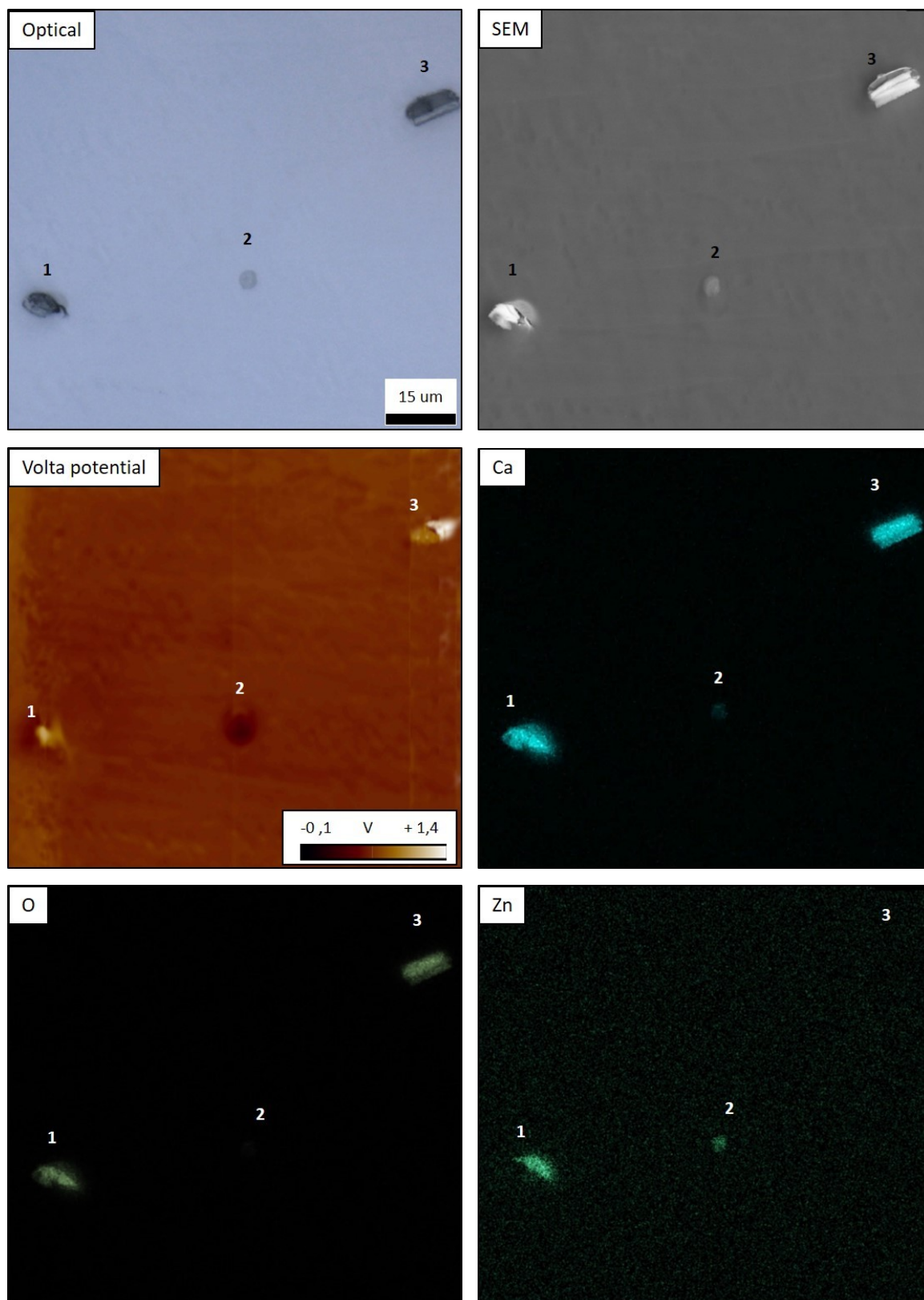
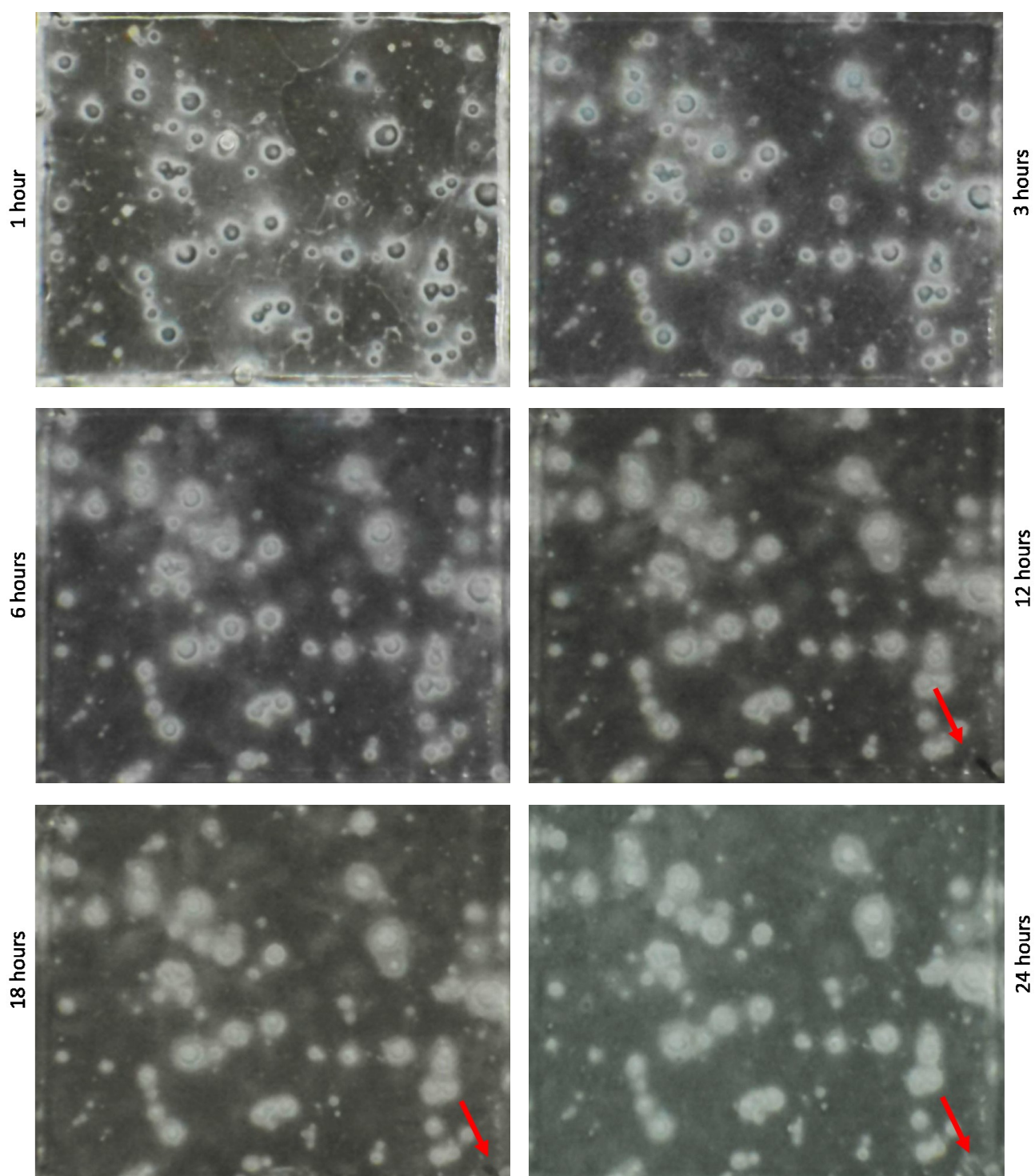


Рис. 2. Карта распределения электродного потенциала (по методу зонда Кельвина), а также химический состав частиц в прямоугольной области, выделенной на картах распределения цинка и кальция на рис. 1

Fig. 2. Volta potential map (by Kelvin probe method) and chemical composition of the particles in the rectangular area highlighted on the maps of zinc and calcium distribution in Fig. 1



*Рис. 3. Результаты видеосъемки на размеченном участке образца для выявления роли электродного потенциала (EP) во время коррозионных испытаний.*

*Красными стрелками показана нитевидная коррозия*

*Fig. 3. Video-monitoring results of the EP-sample marked surface during the corrosion test.*

*Red arrows indicate filiform corrosion*

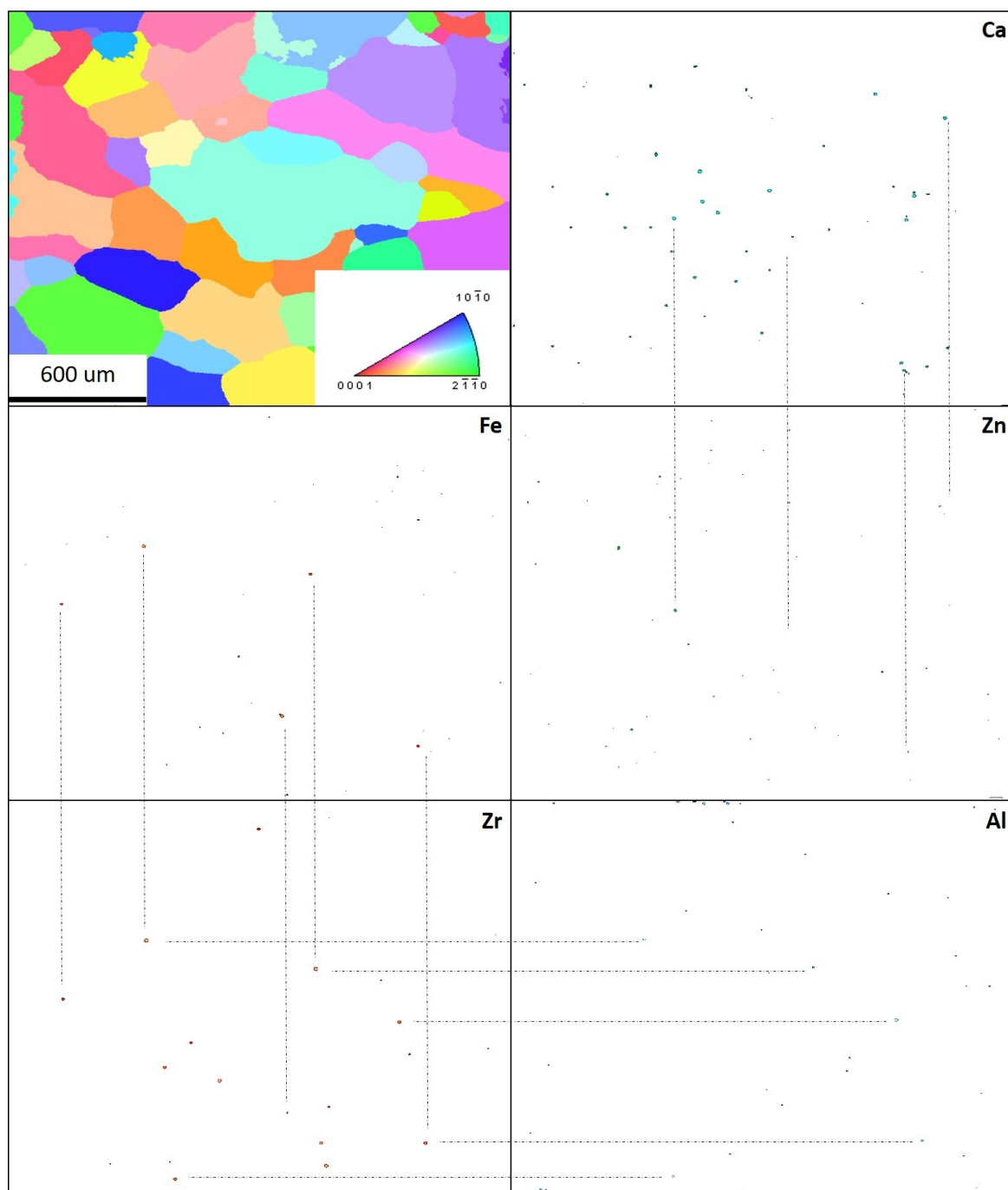


На рис. 4 приведена карта кристаллографических ориентаций и распределения частиц вторичных фаз и включений на размеченном участке образца РН.

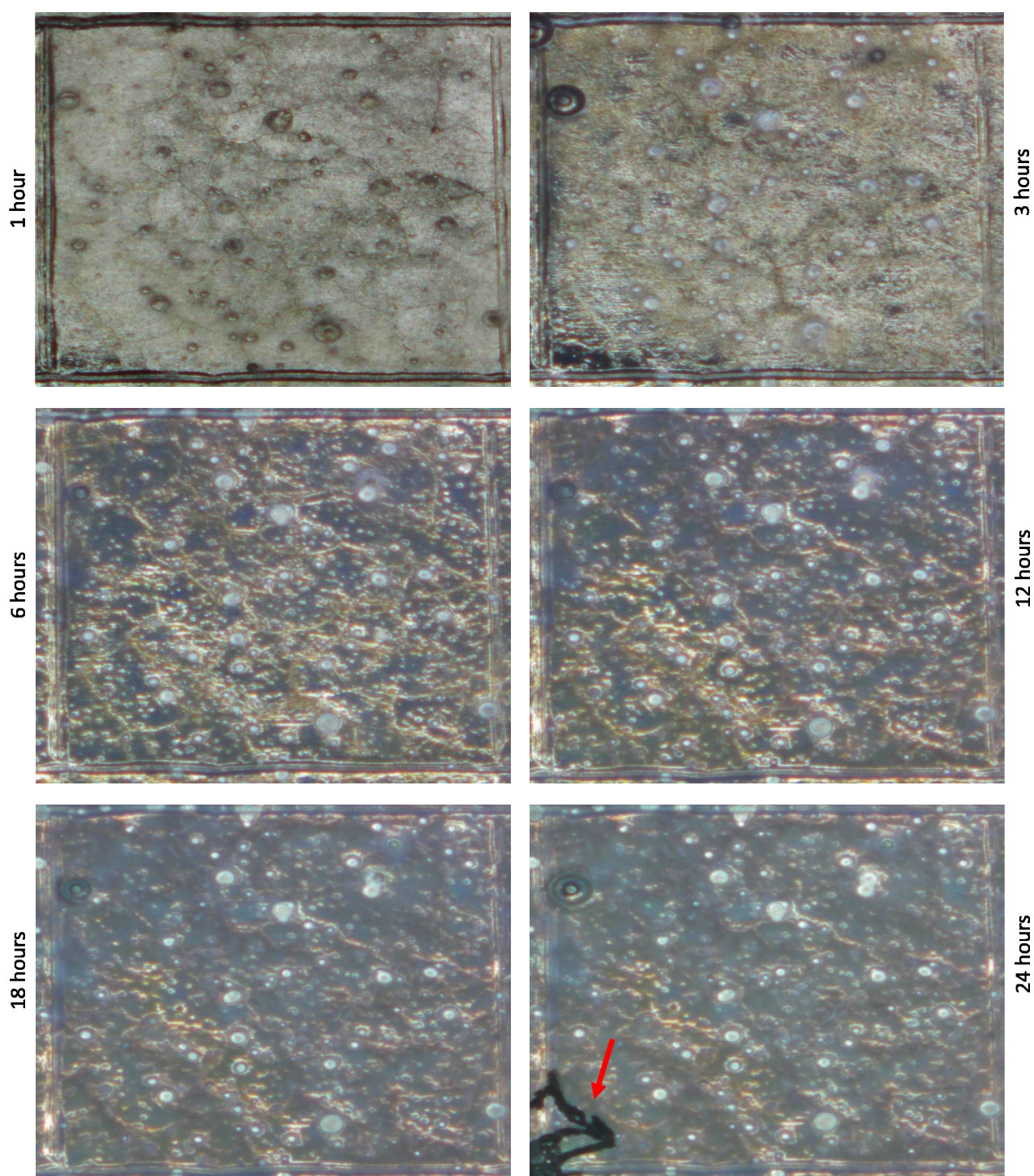
На рис. 5 показана раскадровка видеосъемки коррозионных испытаний образца РН. С самого начала испытания и вплоть до его завершения хорошо видна структура, образец в течение всех 24 ч остается блестящим и не покрывается плотным слоем продуктов коррозии, коррозионные очаги хорошо видны, однако вокруг них не образуется широких зон, покрытых продуктами коррозии. После 23 ч

испытания становятся видны следы нитевидной коррозии. Следует отметить, что, как и в случае с образцом ЕР, изначально нитевидная коррозия распространяется по царапинам, которыми был размечен исследуемый участок. В обоих случаях нитевидная коррозия распространяется со скоростью десятки и даже сотни микрон в минуту.

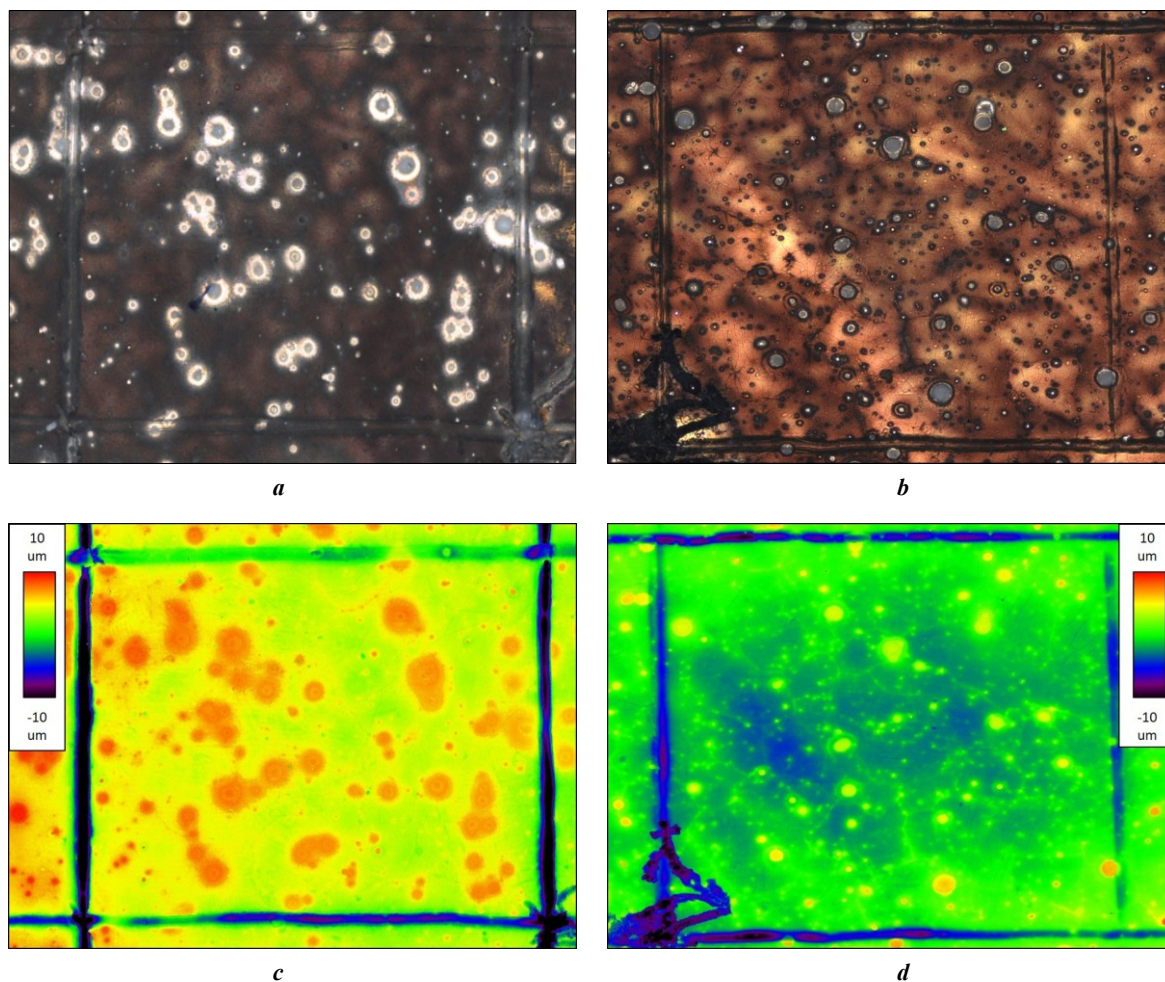
На рис. 6 приведены изображения размеченных участков обоих образцов до удаления продуктов коррозии, а также карта высот, снятая при помощи КЛСМ после того, как продукты коррозии были удалены.



**Рис. 4.** Карта кристаллографических ориентаций зерен и распределения частиц вторичных фаз и включений на размеченном участке образца для определения влияния pH (РН)  
**Fig. 4.** IPF-map and mapping of the particles of secondary phases and inclusions on the marked surface of the pH-sample



**Рис. 5.** Результаты видеосъемки на размеченном участке образца для определения влияния pH (PH) во время коррозионных испытаний. Красной стрелкой показана нитевидная коррозия  
**Fig. 5.** The results of video-monitoring of the marked surface of the pH-sample during corrosion test. Red arrow indicates filiform corrosion



**Рис. 6.** Изображения размеченных участков образцов для выявления роли электродного потенциала (EP) (a, c) и для определения влияния pH (PH) (b, d):

a, b – до удаления продуктов коррозии (оптическая микроскопия);

c, d – после удаления продуктов коррозии (карта высот, полученная при помощи КЛСМ)

**Fig. 6.** Images of marked areas of samples to reveal the role of the electrode potential (EP) (a, c) and to determine the pH (PH) effect (b, d):

a, b – before the removal of corrosion products (optical microscopy);

c, d – after the removal of corrosion products (height map obtained using CLSM)

По карте высот можно оценить глубину повреждений от нитевидной коррозии, она составляет 10–15 мкм.

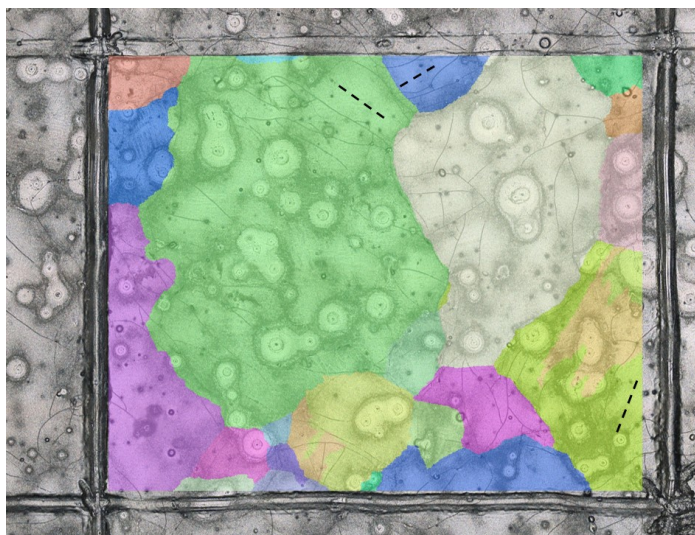
Ни рис. 7 показана поверхность размеченных участков обоих образцов с наложенной поверх нее картой распределения кристаллографических ориентаций. Видно, что для обоих образцов характерно присутствие нитевидной коррозии двух типов. Помимо поврежденный первого типа, показанного красными стрелками на рис. 3 и 5, после снятия продуктов коррозии становятся видны повреждения второго типа, имеющие вид тонкой сетки и особенно хорошо заметные на образце PH.

На рис. 8 представлены карты распределения хлора и кислорода в продуктах коррозии. Для образца EP характерно образование вокруг очагов коррозии (т. е. частиц вторичных фаз и включений) зон, существенно обедненных этими элементами. Это подтверждает основанное на полученных картах высот утверждение, что коррозия в этих местах практически не идет. В продуктах коррозии достаточно много цинка, как представлен-

ного в виде включений, так и равномерно распределенного по поверхности. Кальций и цирконий присутствуют преимущественно в виде включений, концентрация обоих элементов в продуктах коррозии менее 0,1 %.

Совершенно иначе выглядит картина для образца PH (рис. 9). Вокруг коррозионных очагов нет никаких обедненных кислородом зон, этот элемент распределен равномерно по всей поверхности. Хлор распределен в основном точечно, причем большая его часть сосредоточена в месте повреждений от нитевидной коррозии первого типа. Для кальция и углерода сохраняются те же закономерности, что и у образца EP, но циркония и цинка в продуктах коррозии образца PH во много раз больше, чем не только в продуктах коррозии образца EP, но и в принципе в материале. Вероятно, при растворении магния эти коррозионностойкие элементы остаются в продуктах коррозии.

На рис. 10 представлены карты высот и распределения химических элементов в продуктах коррозии



a



b

**Рис. 7.** Изображения размеченных участков образцов для выявления роли электродного потенциала (EP) (a) и для определения влияния pH (PH) (b) после удаления продуктов коррозии.

На оптическое изображение наложена карта распределения кристаллографических ориентаций.

Пунктирными линиями показано основное направление нитевидной коррозии второго типа

**Fig. 7.** Images of marked areas of the samples to reveal the role of the electrode potential (EP) (a) and to determine the pH (PH) effect (b) after the removal of corrosion products.

A map of the distribution of crystallographic orientations is superimposed on the optical image.

The dotted lines show the main direction of second type filiform corrosion

на участке, показанном на рис. 2. На карте высот и картах распределения кислорода и хлора не видно никаких отличий между частицами. В районе частиц № 1 и 3 заметны их остатки в виде следов кальция.

На рис. 11 и 12 приведены результаты детального исследования повреждения от нитевидной коррозии первого типа на образце PH. Коррозия распространялась направленно, в конечных точках распространения и местах смены его направления находится большое количество хлора, хотя на остальной площади поражения нитевидной коррозией хлор не наблюдается. Из рис. 11 b видно, что данный тип коррозии сильно зависит от кристаллографической ориентации зерна и поэтому меняет направление своего распространения при

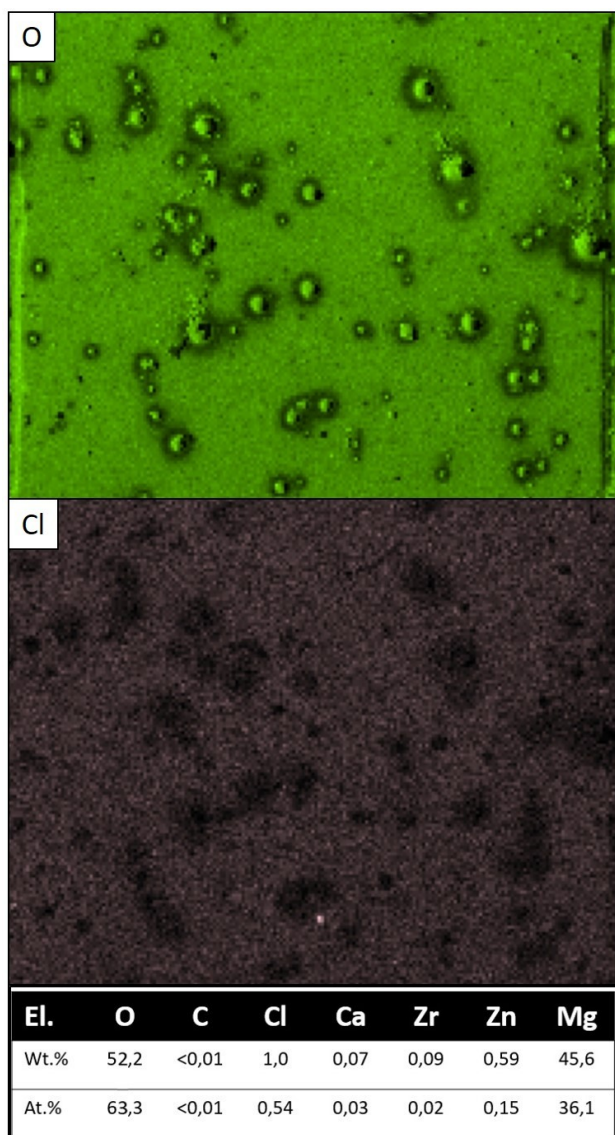
переходе из одного зерна в другое. Корреляции между расположением большего количества хлора и наиболее глубокими повреждениями не наблюдается. Была выявлена интересная сотовая морфология стенок канала распространения нитевидной коррозии, которая представлена на рис. 12 e, 12 f. Морфология имеет вид прямоугольных сот, ориентированных поперек направления распространения коррозии. Фрагмент на рис. 12 f располагается на границе двух зерен с различной ориентацией. Видно, что вместе с направлением распространения в этом месте практически на 90° меняется и ориентация сот. Данный снимок также позволяет оценить ширину каналов нитевидной коррозии второго типа, которая составляет около 1 мкм.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

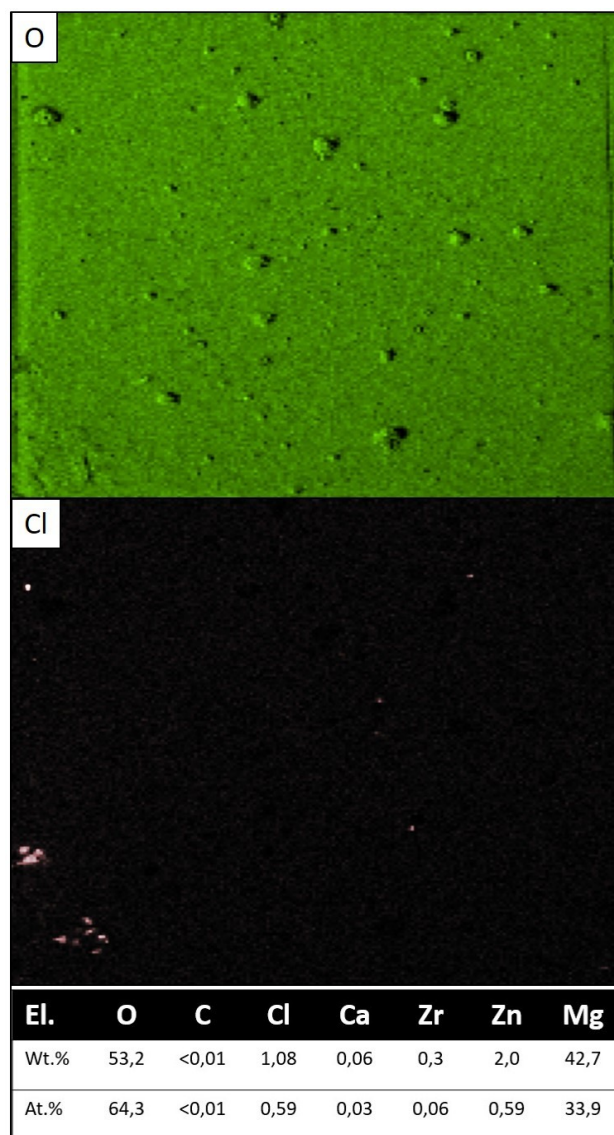
На рис. 1 видно, что кальций в частицах часто соседствует с цинком (показано пунктирными линиями), причем цинка в этих вторичных фазах явно больше. В микроструктуре присутствует довольно много частиц, содержащих в себе кальций, но не содержащих цинк. По всей видимости, это частицы фазы  $Mg_2Ca$ . Цирконий соседствует с железом и алюминием, с которыми, как известно, способен образовывать интерметаллиды [18]. В случае железа за счет перехода в интерметаллид  $Fe_2Zr$  снижается его негативное влияние на коррозионные свойства [19]. Для образца РН отмечаются те же особенности распределения частиц вторичных фаз и включений различного состава, что и для образца ЕР.

На рис. 6 четко прослеживается, что вокруг включений на поверхности образца ЕР образуется широкая округлая зона, которая, судя по карте высот, подвергается наименьшим коррозионным повреждениям. Для образца РН характерно возвышение в непосредственной близости к частице; больших округлых зон, как на образце ЕР, не наблюдается.

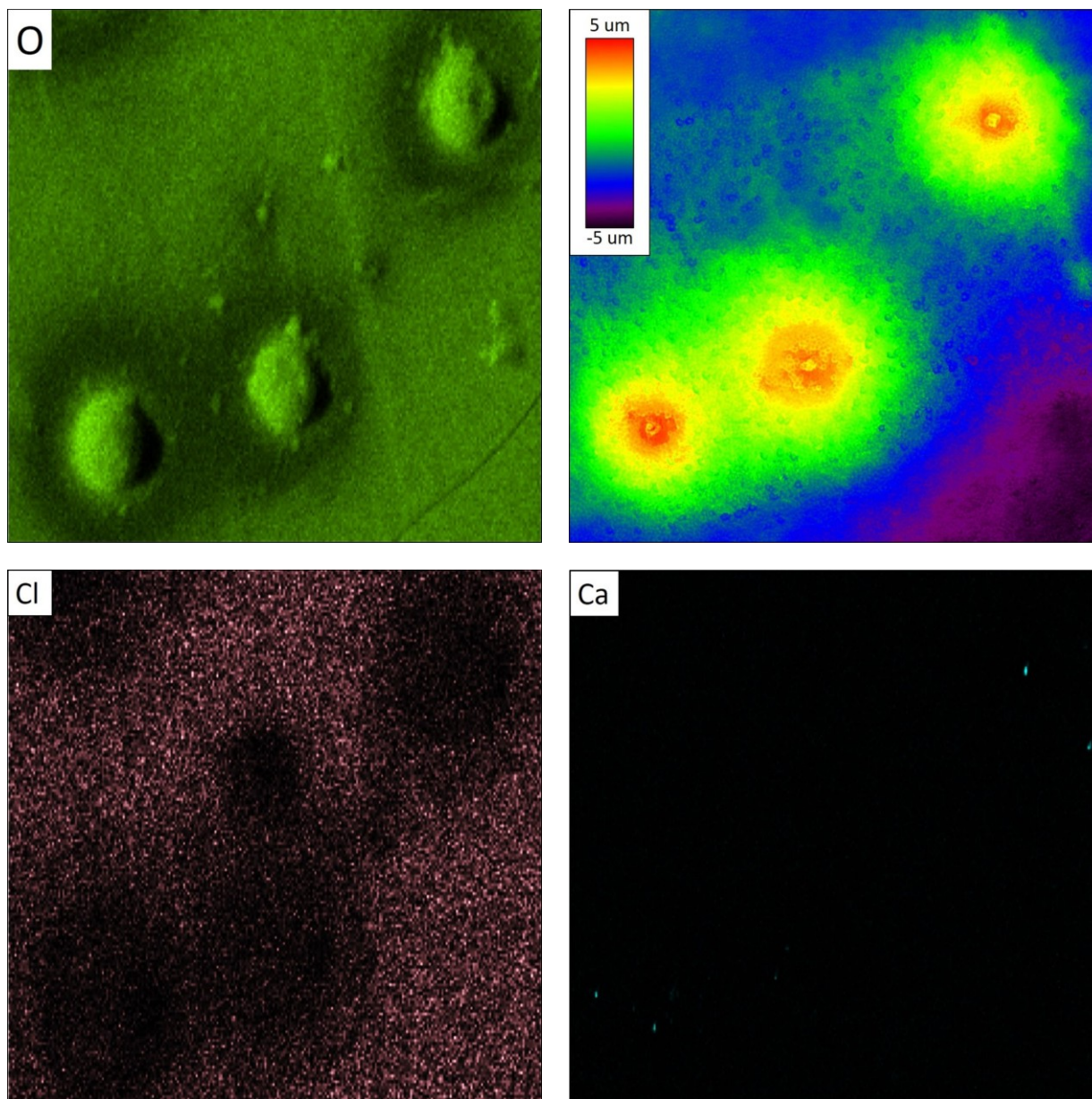
Для обоих образцов заметно присутствие двух типов нитевидной коррозии. Повреждения первого типа характеризуются широким каналом, возникающим в царапинах, разрастающимся в одном направлении, которое, судя по рис. 7 и 11, имеет зависимость от ориентации зерна. Повреждения второго типа очень тонкие, покрывающие весь размеченный участок мелкой сеткой.



**Рис. 8.** Химический состав и распределение хлора и кислорода в продуктах коррозии размеченного участка образца для выявления роли электродного потенциала (ЕР)  
**Fig. 8.** Chemical composition and mapping of chlorine and oxygen in corrosion products on the marked surface of the EP-sample



**Рис. 9.** Химический состав и распределение хлора и кислорода в продуктах коррозии размеченного участка образца для определения влияния pH (РН)  
**Fig. 9.** Chemical composition and mapping of chlorine and oxygen in corrosion products on the marked surface of the pH-sample



**Рис. 10.** Карта высот (после удаления продуктов коррозии) и распределение химических элементов в продуктах коррозии участка, представленного на рис. 2

**Fig. 10.** Height map (after the removal of the corrosion products) and chemical elements mapping in the corrosion products on the area shown in Fig. 2

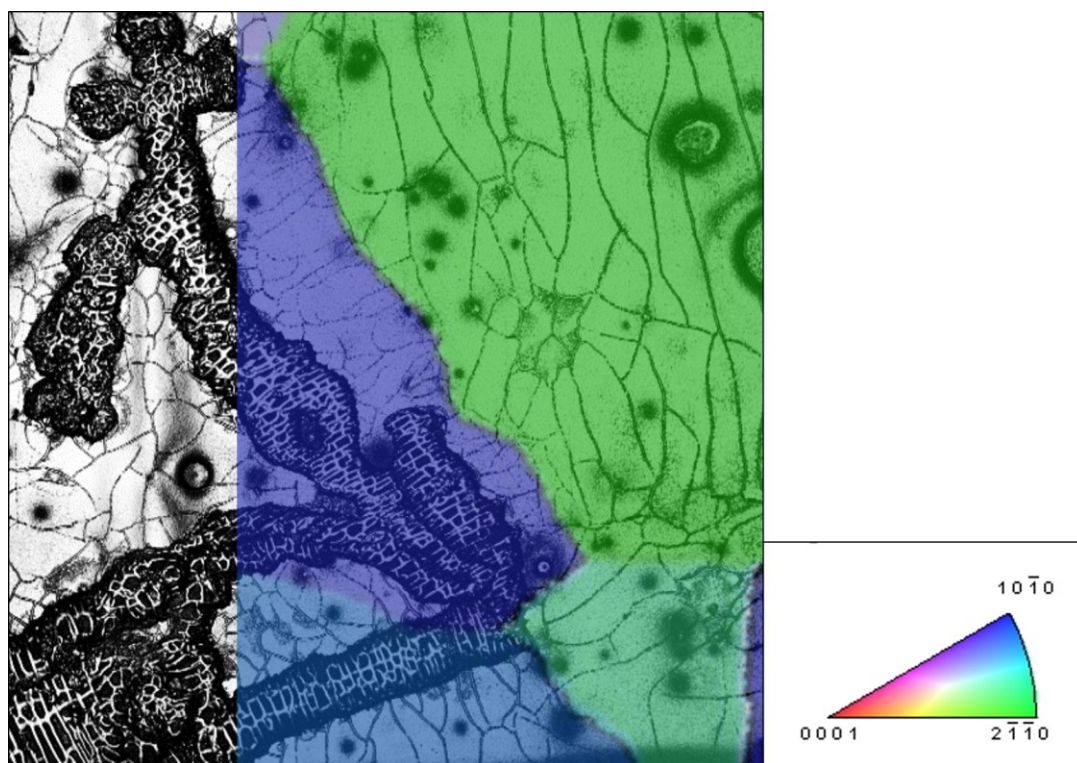
Первоначально возникла гипотеза, что эти повреждения связаны с растрескиванием корки продуктов коррозии и попаданием коррозионной среды под пассивирующий слой, однако сопоставление с картой ориентаций зерен явно указывает на зависимость направления распространения нитевидной коррозии от кристаллографической ориентации, тогда как при растрескивании продуктов коррозии направления должны были бы быть хаотичными. Интересен тот факт, что у образца РН повреждений такого типа существенно больше и их корреляция с кристаллографией прослеживается существенно лучше, чем у образца ЕР. На образце РН также заметно, что на зернах с ориентацией, близкой к (0001), отсутствует преобладающее направление у следов ни-

тевидной коррозии, тогда как на зернах отличных ориентаций они, как правило, параллельны друг другу. Однако с учетом малой выборки данное наблюдение нуждается в уточнении.

Продукты коррозии у обоих образцов состоят преимущественно из гидроксида магния. Концентрация хлора во много раз ниже, чем концентрация кислорода. Скорее всего, это следствие хорошей растворимости хлорида магния. Углерода в продуктах коррозии очень мало, и расположен он исключительно локально, иногда соседствуя с кальцием. Очевидно, это следствие протекания в этих местах реакции брусита  $Mg(OH)_2$  и гидроксида кальция с углекислым газом из воздуха, в результате которой образуется карбонат магния [9; 19] и карбонат кальция.

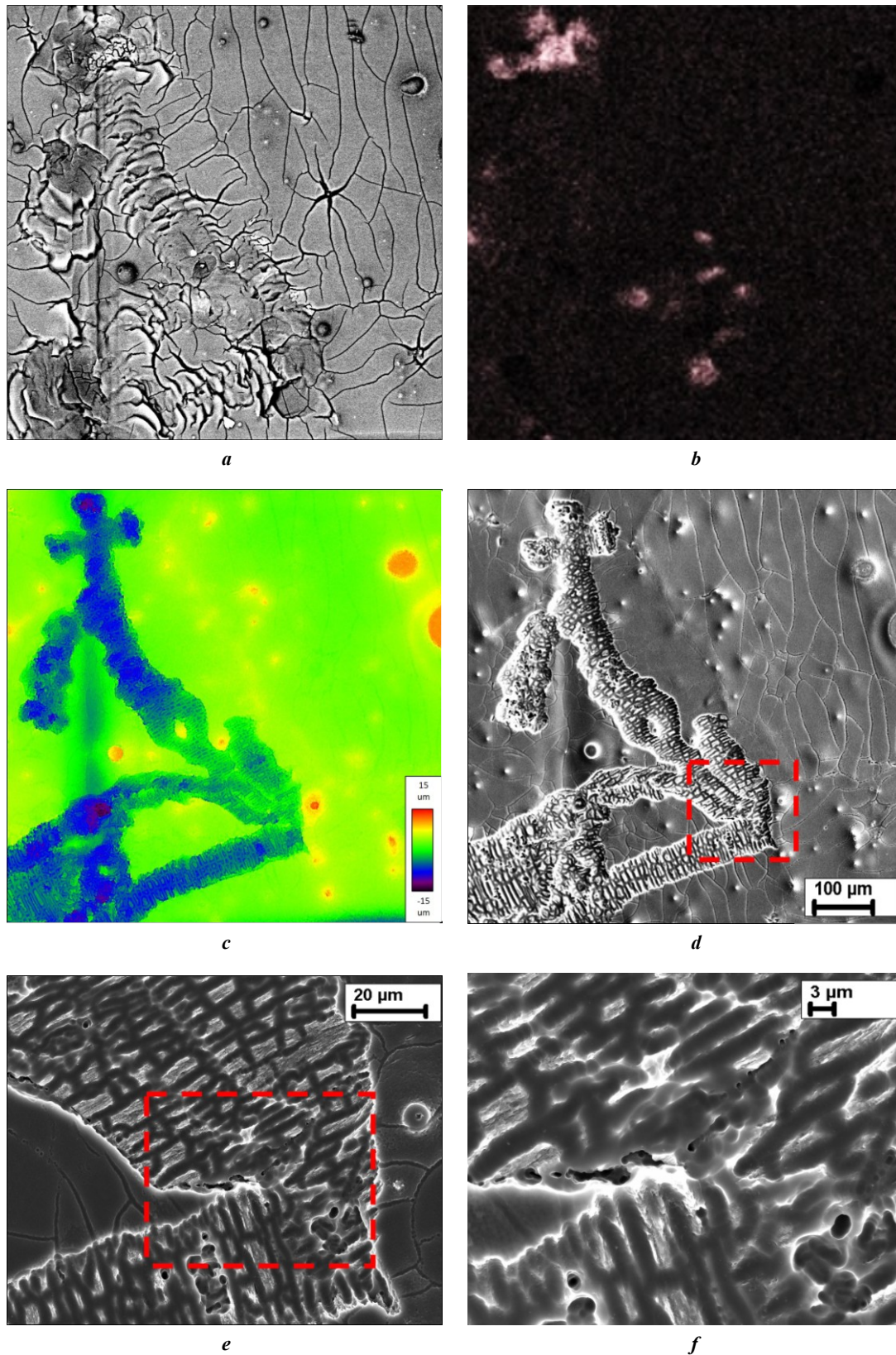


*a*



*b*

**Рис. 11.** Изображение нитевидной коррозии первого типа образца для определения влияния pH (PH):  
*a* – раскадровка, снятая во время коррозионных испытаний (период между кадрами – 4 мин), показывающая скорость и направление распространения коррозии;  
*b* – оптическое изображение с наложенной на него картой кристаллографических ориентаций  
**Fig. 11.** Image of first type filiform corrosion of the sample to determine the pH (PH) influence:  
*a* – shooting sheet taken during corrosion tests (the period between frames is 4 minutes) showing the corrosion propagation speed and direction; *b* – optical image with IPF-map imposed on it



**Рис. 12.** Изображения нитевидной коррозии первого типа образца для определения влияния pH (PH):

**a** – СЭМ-снимок (bse-детектор) до удаления продуктов коррозии;

**b** – распределение хлора в продуктах коррозии; **c** – карта высот после удаления продуктов коррозии;

**d** – СЭМ-снимок; **e** – фрагмент, выделенный пунктирной линией на рис. 12 d;

**f** – фрагмент, выделенный пунктирной линией на рис. 12 e

**Fig. 12.** Images of the first type filiform corrosion of the sample to determine the pH (PH) influence:

**a** – SEM image (bse-detector) before the removal of corrosion products; **b** – chlorine distribution in corrosion products;

**c** – height map after the removal of corrosion products; **d** – SEM-image; **e** – a fragment highlighted with a dotted line in Fig. 12 d;

**f** – a fragment highlighted with a dotted line in Fig. 12 e



Сопоставив распределение химических элементов и карты высот, можно заметить, что вокруг частиц включений и вторичных фаз образца EP образуется большая округлая зона с довольно четкой границей, коррозионные повреждения которой значительно меньше, чем окружающего материала. Можно с уверенностью говорить, что эта зона отображает расстояние, на котором частица оказывает значительное влияние на коррозионные процессы, и это расстояние на порядок больше размера самой частицы. Данная зона включает в себя: небольшой центр – это сама частица и материал в непосредственной близости к ней; ближний ореол – широкая округлая зона, имеющая четкую внешнюю границу в виде небольшого возвышения; дальний ореол – еще более широкая округлая область между ближним ореолом и «внешним» материалом, на который не влияют процессы, вызванные частицей в центре. Наиболее хорошо все три составляющих зоны влияния частицы на процесс коррозии видны на рис. 6 и 10.

Содержание хлора в продуктах коррозии во всей зоне во много раз меньше, чем в продуктах коррозии в других местах. Из этого следует вывод: реакция, описанная уравнением (2), в этой зоне не протекает. Это также объясняет меньшую повреждаемость зоны: хлор не разрушает пассивирующую пленку продуктов коррозии. Содержание кислорода в продуктах коррозии в этой зоне показывает ее неоднородность: в центре и ближнем ореоле оно приблизительно такое же, как и в продуктах коррозии окружающего материала, однако в дальнем ореоле концентрация кислорода в продуктах коррозии резко падает. В то же время карты высот на рис. 6 и 9 показывают, что коррозионные повреждения в дальнем ореоле присутствуют, и они глубже, чем в ближнем. Если центр – главный коррозионный очаг, то логично предположить, что уровень pH в приповерхностных микрообъемах коррозионной среды будет возрастать по мере приближения к нему. Из диаграммы Пурбе, приведенной в [10], следует, что при электродном потенциале от  $-2,1$  до  $-2,7$  В и высоком уровне pH стабильными состояниями в электрохимической системе Mg–H<sub>2</sub>O являются гидрид и гидроксид магния. Таким образом, можно предположить, что в центре и ближнем ореоле, как и на поверхности «внешнего» материала, идет реакция с образованием брусита, описанная уравнением (1), однако в отличие от внешнего материала получаемый гидроксид магния является стабильным и не взаимодействует с хлором, ввиду чего его пассивирующие свойства улучшаются. В дальнем ореоле основным продуктом коррозии, предположительно, является не гидроксид, а гидрид магния, что могло бы объяснить очень низкую концентрацию кислорода в продуктах коррозии в этом месте. Вне зоны влияния частицы на коррозионные процессы сначала выполняется реакция, описанная уравнением (1), а затем – уравнением (2), таким образом, там происходит равномерное и непрерывное растворение матрицы.

В случае образца PH эта зона значительно меньше и ограничена всего десятком микрон вокруг частицы, что видно на рис. 6 и 9. Дальнего ореола не наблюдается – вся поверхность образца PH равномерно покрыта продуктами коррозии, содержащими равное количество кислорода. Хлор в продуктах коррозии распределен равномерно, исключая несколько точек его повышен-

ной концентрации, в первую очередь в местах повреждений, вызванных нитевидной коррозией первого типа. Карта высот показывает морфологию коррозионных повреждений, не коррелирующую ни с кристаллографией, ни с составом продуктов коррозии, и потому вероятнее всего обусловленную траекторией потока, омывающего поверхность образца. Частицы и небольшая площадь поверхности вокруг них на этой карте также показаны как более высокие и, соответственно, менее поврежденные участки. Это может свидетельствовать о том, что на небольшом расстоянии от частицы пассивирующий эффект проявляется даже в таких условиях. Любопытно, что морфология коррозионных повреждений вне размеченного участка, на который был направлен поток жидкости, такая же, как и у образца EP.

Из рис. 2 и 10 видно, что электродный потенциал частицы не оказал никакого влияния на конечный результат процесса коррозии. Это легко объясняется тем, что образование выше обсуждаемой зоны обусловлено уровнем pH, который повышается как при интенсивной коррозии матричного металла, вследствие контакта с более электроположительными фазами, так и при растворении электроотрицательных фаз, вследствие контакта с более положительной матрицей. Следует заметить, что для длительных испытаний разница все же может проявиться, поскольку более отрицательные, чем магний, фазы растворяются сами, а значит, время их действия ограничено периодом растворения – в отличие от более благородных фаз, электрохимический эффект от которых будет сохраняться, пока они не обрасут плотной коркой продуктов коррозии или попросту не выпадут с поврежденной коррозией поверхности.

На поверхности обоих образцов были замечены следы нитевидной коррозии двух типов. Первый тип характеризуется широким (десятки микрон) каналом, высокой (до сотни микрон в минуту) скоростью распространения, а также тем, что канал зарождается в местах царапин, которыми были размечены исследуемые участки. Дополнительное исследование показало, что в царапинах отсутствуют загрязнения в виде частиц железа, которые могли попасть туда со штихеля, химический состав в них абсолютно такой же, как у окружающего материала, за исключением аномального содержания кислорода. Это свидетельствует о том, что деформированный материал царапин значительно активнее, чем окружающий, и способен очень быстро окисляться даже при контакте с воздухом. Второй тип нитевидной коррозии характеризуется тонкими (1–2 мкм) множественными каналами по всей поверхности образца. О местах ее зарождения и скорости распространения на данный момент сказать ничего нельзя, поскольку из-за продуктов коррозии столь тонкие повреждения неразличимы на кадрах видеосъемки. Оба типа нитевидной коррозии лучше проявляются на образце PH и оба тесно связаны с кристаллографией. Первый тип меняет направление распространения в зависимости от кристаллографической ориентации зерна, что хорошо видно на рис. 11 б. Направление повреждений второго типа также зависит от кристаллографии, что видно на рис. 7 б.

Распространение нитевидной коррозии первого типа протекает следующим образом: впереди движется

«коррозионный фронт» – очаг коррозии неизвестного происхождения, в котором, судя по карте распределения химических элементов в продуктах коррозии, присутствует очень высокая концентрация хлора. «Фронт» распространяется как по царапинам, так и по основному материалу, меняя направление движения в зависимости от кристаллографической ориентации зерен. Позади «фронта» остается глубокий округлый канал, имеющий морфологию поверхности в виде прямоугольных сот размером в несколько микрон, ориентированных перпендикулярно основному направлению канала. В продуктах коррозии, расположенных в канале, хлора столько же, сколько и в продуктах коррозии основного материала, исключая отдельные точки, где происходила смена направления движения нитевидной коррозии. В рамках данного исследования сложно судить о природе этого явления. Исходя из того, что хлор практически не остается в местах повреждения, можно предположить, что фронт представляет собой движущийся очаг, в котором с большой скоростью протекает образование хлорсодержащих соединений магния и их практически мгновенный распад на ионы, способные участвовать в реакции заново, однако из имеющихся сведений неясно, каких именно. Вероятно, это можно выяснить, применив методики, позволяющие определять не элементный, а фазовый состав продуктов коррозии, например инфракрасную Фурье-спектроскопию.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. При коррозии в неперемешиваемом растворе вокруг коррозионных очагов, представляющих собой частицы включений и вторичных фаз, образуется широкая (во много раз больше самой частицы) зона, отображающая область, в которой коррозионные процессы зависят от частицы. Повреждения от коррозии в этой зоне намного меньше, чем у остального материала. Данная зона включает в себя центр, ближний ореол и дальний ореол. Эти составляющие имеют четкую границу между собой и с окружающим материалом, проявляющуюся как в разнице по глубине повреждений, так и в различном составе продуктов коррозии. Последнее означает, что на поверхности составляющих этой зоны протекают разные химические реакции, что обусловлено разницей в уровне pH.

2. Электродный потенциал частицы не оказывает видимого влияния на формирование вышеупомянутой зоны, что, вероятно, также связано с более сильным влиянием уровня pH.

3. При омывании образца потоком жидкости, удаляющим с поверхности коррозионную среду с повышенным содержанием pH, размер округлой зоны вокруг частицы во много раз меньше по сравнению со случаем, когда образец находится в нециркулирующем растворе.

4. Обнаружено два типа нитевидной коррозии: первый тип формирует повреждение в виде канала шириной в несколько десятков микрон, второй тип – шириной в 1–2 мкм. Развитие и того и другого типа происходит в соответствии с кристаллографической ориентацией зерен. Коррозия первого типа зарождается в царапинах, металл в которых более подвержен окислению.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen J., Tan L., Yu X., Etim I.P., Ibrahim M., Yang K. Mechanical properties of magnesium alloys for medical application: A review // *Journal of the Mechanical Behavior Biomedical Materials*. 2018. Vol. 87. P. 68–79. DOI: [10.1016/j.jmbbm.2018.07.022](https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.07.022).
- Vinogradov A., Merson E., Myagkikh P., Linderov M., Brilevsky A., Merson D. Attaining High Functional Performance in Biodegradable Mg-Alloys: An Overview of Challenges and Prospects for the Mg-Zn-Ca System // *Materials*. 2023. Vol. 16. № 3. Article number 1324. DOI: [10.3390/ma16031324](https://doi.org/10.3390/ma16031324).
- McCall C.R., Hill M.A., Lillard R.S. Crystallographic pitting in magnesium single crystals // *Corrosion Engineering Science and Technology*. 2005. Vol. 40. № 4. P. 337–343. DOI: [10.1179/174327805X66326](https://doi.org/10.1179/174327805X66326).
- Shin K.S., Bian M.Z., Nam N.D. Effects of crystallographic orientation on corrosion behavior of magnesium single crystals // *JOM*. 2012. Vol. 64. № 6. P. 664–670. DOI: [10.1007/s11837-012-0334-0](https://doi.org/10.1007/s11837-012-0334-0).
- Liu M., Qiu D., Zhao M.-C., Song G., Atrens A. The effect of crystallographic orientation on the active corrosion of pure magnesium // *Scripta Materialia*. 2008. Vol. 58. № 5. P. 421–424. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2007.10.027](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.10.027).
- Bahl S., Suwas S., Chatterjee K. The control of crystallographic texture in the use of magnesium as a resorbable biomaterial // *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. № 99. P. 55677–55684. DOI: [10.1039/c4ra08484e](https://doi.org/10.1039/c4ra08484e).
- Ma Y., Wang D., Li H., Yuan F., Yang C., Zhang J. Microstructure, mechanical and corrosion properties of novel quaternary biodegradable extruded Mg-1Zn-0.2Ca-xAg alloys // *Materials Research Express*. 2020. Vol. 7. № 1. Article number 015414. DOI: [10.1088/2053-1591/ab6a52](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6a52).
- Parfenov E.V., Kulyasova O.B., Mukaeva V.R., Mingo B., Farrakhov R.G., Cherneikina Y.V., Erokhin A., Zheng Y.F., Valiev R.Z. Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg-1Ca alloy // *Corrosion Science*. 2020. Vol. 163. Article number 108303. DOI: [10.1016/j.corsci.2019.108303](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108303).
- Thekkepat K., Han J.-S., Choi J.-W., Lee S.-Ch., Yoon E.S., Li G., Seok H.-H., Kim Y.-Ch., Kim J.-H., Cha P.-R. Computational design of Mg alloys with minimal galvanic corrosion // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. Vol. 10. № 7. P. 1972–1980. DOI: [10.1016/j.jma.2021.06.019](https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.06.019).
- Song G.-L. Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys // *Corrosion of Magnesium Alloys*. 2011. P. 3–65. DOI: [10.1533/9780857091413.1.3](https://doi.org/10.1533/9780857091413.1.3).
- Salahshoor M., Guo Y. Biodegradable orthopedic magnesium-calcium (MgCa) alloys, processing, and corrosion performance // *Materials*. 2012. Vol. 5. № 1. P. 135–155. DOI: [10.3390/ma5010135](https://doi.org/10.3390/ma5010135).
- Urwongse L., Sorrell C.A. The System MgO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 23°C // *Journal of American Ceramic Society*. 1980. Vol. 63. № 9-10. P. 501–504. DOI: [10.1111/J.1151-2916.1980.TB10752.X](https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1980.TB10752.X).
- Merson D., Brilevsky A., Myagkikh P., Tarkova A., Prokhorikhin A., Kretov E., Frolova T., Vinogradov A. The functional properties of Mg-Zn-X biodegradable magnesium alloys // *Materials*. 2020. Vol. 13. № 3. Article number 544. DOI: [10.3390/ma13030544](https://doi.org/10.3390/ma13030544).

14. Merson D.L., Brilevsky A.I., Myagkikh P.N., Markushev M.V., Vinogradov A. Effect of deformation processing of the dilute Mg-1Zn-0.2Ca alloy on the mechanical properties and corrosion rate in a simulated body fluid // *Letters on Materials*. 2020. Vol. 10. № 2. P. 217–222. DOI: [10.22226/2410-3535-2020-2-217-222](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-2-217-222).
15. Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л. Влияние структуры на кинетику и стабильность процесса коррозии биорезорбируемых магниевых сплавов ZX10 и WZ31 // *Frontier Materials & Technologies*. 2022. № 2. P. 63–73. DOI: [10.18323/2782-4039-2022-2-63-73](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-2-63-73).
16. McCall C.R., Hill M.A., Lillard R.S. Crystallographic pitting in magnesium single crystals // *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2005. Vol. 40. № 4. P. 337–343. DOI: [10.1179/174327805X66326](https://doi.org/10.1179/174327805X66326).
17. Zhang X., Wang Z., Yuan G., Xue Y. Improvement of mechanical properties and corrosion resistance of biodegradable Mg-Nd-Zn-Zr alloys by double extrusion // *Materials Science and Engineering: B*. 2012. Vol. 177. № 13. P. 1113–1119. DOI: [10.1016/j.mseb.2012.05.020](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.05.020).
18. Ding Y., Wen C., Hodgson P., Li Y. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: A review // *Journal of Materials Chemistry B*. 2014. Vol. 2. № 14. P. 1912–1933. DOI: [10.1039/c3tb21746a](https://doi.org/10.1039/c3tb21746a).
19. Yang Y., He C., Dianyu E., Yang W., Qi F., Xie D., Shen L., Peng S., Shuai C. Mg bone implant: Features, developments and perspectives // *Materials and Design*. 2020. Vol. 185. Article number 108259. DOI: [10.1016/j.matdes.2019.108259](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108259).
20. Esmaily M., Svensson J.E., Fajardo S., Birbilis N., Frankel G.S., Virtanen S., Arrabal R., Thomas S., Johansson L.G. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion // *Progress in Materials Science*. 2017. Vol. 89. P. 92–193. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2017.04.011](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011).
1. Chen J., Tan L., Yu X., Etim I.P., Ibrahim M., Yang K. Mechanical properties of magnesium alloys for medical application: A review. *Journal of the Mechanical Behavior Biomedical Materials*, 2018, vol. 87, pp. 68–79. DOI: [10.1016/j.jmbbm.2018.07.022](https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.07.022).
2. Vinogradov A., Merson E., Myagkikh P., Linderov M., Brilevsky A., Merson D. Attaining High Functional Performance in Biodegradable Mg-Alloys: An Overview of Challenges and Prospects for the Mg-Zn-Ca System. *Materials*, 2023, vol. 16, no. 3, article number 1324. DOI: [10.3390/ma16031324](https://doi.org/10.3390/ma16031324).
3. McCall C.R., Hill M.A., Lillard R.S. Crystallographic pitting in magnesium single crystals. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 2005, vol. 40, no. 4, pp. 337–343. DOI: [10.1179/174327805X66326](https://doi.org/10.1179/174327805X66326).
4. Shin K.S., Bian M.Z., Nam N.D. Effects of crystallographic orientation on corrosion behavior of magnesium single crystals. *JOM*, 2012, vol. 64, no. 6, pp. 664–670. DOI: [10.1007/s11837-012-0334-0](https://doi.org/10.1007/s11837-012-0334-0).
5. Liu M., Qiu D., Zhao M.-C., Song G., Atrens A. The effect of crystallographic orientation on the active corrosion of pure magnesium. *Scripta Materialia*, 2008, vol. 58, no. 5, pp. 421–424. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2007.10.027](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.10.027).
6. Bahl S., Suwas S., Chatterjee K. The control of crystallographic texture in the use of magnesium as a resorbable biomaterial. *RSC Advances*, 2014, vol. 4, no. 99, pp. 55677–55684. DOI: [10.1039/c4ra08484e](https://doi.org/10.1039/c4ra08484e).
7. Ma Y., Wang D., Li H., Yuan F., Yang C., Zhang J. Microstructure, mechanical and corrosion properties of novel quaternary biodegradable extruded Mg-1Zn-0.2Ca-xAg alloys. *Materials Research Express*, 2020, vol. 7, no. 1, article number 015414. DOI: [10.1088/2053-1591/ab6a52](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6a52).
8. Parfenov E.V., Kulyasova O.B., Mukaeva V.R., Mingo B., Farrakhov R.G., Cherneikina Y.V., Erokhin A., Zheng Y.F., Valiev R.Z. Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg-1Ca alloy. *Corrosion Science*, 2020, vol. 163, article number 108303. DOI: [10.1016/j.corsci.2019.108303](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108303).
9. Thekkepat K., Han J.-S., Choi J.-W., Lee S.-Ch., Yoon E.S., Li G., Seok H.-H., Kim Y.-Ch., Kim J.-H., Cha P.-R. Computational design of Mg alloys with minimal galvanic corrosion. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, vol. 10, no. 7, pp. 1972–1980. DOI: [10.1016/j.jma.2021.06.019](https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.06.019).
10. Song G.-L. Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys. *Corrosion of Magnesium Alloys*, 2011, pp. 3–65. DOI: [10.1533/9780857091413.1.3](https://doi.org/10.1533/9780857091413.1.3).
11. Salahshoor M., Guo Y. Biodegradable orthopedic magnesium-calcium (MgCa) alloys, processing, and corrosion performance. *Materials*, 2012, vol. 5, no. 1, pp. 135–155. DOI: [10.3390/ma5010135](https://doi.org/10.3390/ma5010135).
12. Urwongse L., Sorrell C.A. The System MgO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 23°C. *Journal of American Ceramic Society*, 1980, vol. 63, no. 9-10, pp. 501–504. DOI: [10.1111/J.1151-2916.1980.TB10752.X](https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1980.TB10752.X).
13. Merson D., Brilevsky A., Myagkikh P., Tarkova A., Prokhorikhin A., Kretov E., Frolova T., Vinogradov A. The functional properties of Mg-Zn-X biodegradable magnesium alloys. *Materials*, 2020, vol. 13, no. 3, article number 544. DOI: [10.3390/ma13030544](https://doi.org/10.3390/ma13030544).
14. Merson D.L., Brilevsky A.I., Myagkikh P.N., Markushev M.V., Vinogradov A. Effect of deformation processing of the dilute Mg-1Zn-0.2Ca alloy on the mechanical properties and corrosion rate in a simulated body fluid. *Letters on Materials*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 217–222. DOI: [10.22226/2410-3535-2020-2-217-222](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-2-217-222).
15. Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L. Structure effect on the kinetics and staging of the corrosion process of biodegradable ZX10 and WZ31 magnesium alloys. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 2, pp. 63–73. DOI: [10.18323/2782-4039-2022-2-63-73](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-2-63-73).
16. McCall C.R., Hill M.A., Lillard R.S. Crystallographic pitting in magnesium single crystals. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2005, vol. 40, no. 4, pp. 337–343. DOI: [10.1179/174327805X66326](https://doi.org/10.1179/174327805X66326).
17. Zhang X., Wang Z., Yuan G., Xue Y. Improvement of mechanical properties and corrosion resistance of biodegradable Mg-Nd-Zn-Zr alloys by double extrusion. *Materials Science and Engineering: B*, 2012, vol. 177,

## REFERENCES

- no. 13, pp. 1113–1119. DOI: [10.1016/j.mseb.2012.05.020](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.05.020).
18. Ding Y., Wen C., Hodgson P., Li Y. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: A review. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, vol. 2, no. 14, pp. 1912–1933. DOI: [10.1039/c3tb21746a](https://doi.org/10.1039/c3tb21746a).
19. Yang Y., He C., Dianyu E., Yang W., Qi F., Xie D., Shen L., Peng S., Shuai C. Mg bone implant: Features, developments and perspectives. *Materials and Design*, 2020, vol. 185, article number 108259. DOI: [10.1016/j.matdes.2019.108259](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108259).
20. Esmaily M., Svensson J.E., Fajardo S., Birbilis N., Frankel G.S., Virtanen S., Arrabal R., Thomas S., Johansson L.G. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science*, 2017, vol. 89, pp. 92–193. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2017.04.011](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011).

## The dependence of the biodegradable ZX10 alloy corrosion process on the structural factors and local pH level

© 2023

**Pavel N. Myagkikh**<sup>\*1</sup>, junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

**Evgeny D. Merson**<sup>2</sup>, PhD (Physics and Mathematics),

senior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

**Vitaly A. Poluyanov**<sup>3</sup>, PhD (Engineering),

junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

**Dmitry L. Merson**<sup>4</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,

Director of the Research Institute of Advanced Technologies

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

\*E-mail: [feanorhao@gmail.com](mailto:feanorhao@gmail.com),  
[p.myagkikh@tlttsu.ru](mailto:p.myagkikh@tlttsu.ru)

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7530-9518>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7063-088X>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0570-2584>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5006-4115>

Received 18.05.2023

Accepted 29.05.2023

**Abstract:** Magnesium biodegradable alloys are a promising material for self-dissolving surgical implants. Magnesium is known to be sensitive to electrochemical corrosion due to the galvanic effect between the matrix and particles of secondary phases and inclusions. Another important factor is the pH level. The behavior of certain chemical reactions depends on the pH level, so one can assume that the pH level of a corrosive medium at the material surface is a factor determining what chemical reactions can occur there. Finally, there is evidence that variability of the crystallographic orientation of the grains may be a cause of anisotropy of corrosion properties. The purpose of this work is to reveal the influence of the electrode potential of the microstructural elements, the crystallographic orientation of the grains, and the pH level of the near-surface volume of the corrosion solution on the corrosion process. In the study, sections of 2×1.5 mm were marked on the ZX10 alloy samples, for which maps of the distribution of crystallographic orientations and chemical composition were drawn. To assess the influence of the electrode potential of the particles, the authors carried out a Kelvin probe mapping in the 90×90 μm area. Next, corrosion tests were carried out with video filming of the surface on the marked area. To determine the pH level influence, the solution circulation in the cell was varied. Upon completion of the tests, corrosion products and corrosion damage were examined in detail. According to the results, the pH level in the liquid near-surface micro-volumes has a greater influence than the electrode potential of the particles as it provokes the formation of corrosion products of a different composition, which leads to passivation of the surface areas around the particles. The authors identified two different types of filiform corrosion. For filiform corrosion, a correlation between the corrosion direction and the crystallographic orientation of the grains was established.

**Keywords:** magnesium alloys; corrosion; ZX10; biodegradable materials; medical implants; electrode potential; pH level; crystallography; filiform corrosion.

**Acknowledgments:** The research was financially supported by the Russian Science Foundation, project No. 23-23-10041.

The paper was written on the reports of the participants of the XI International School of Physical Materials Science (SPM-2023), Togliatti, September 11–15, 2023.

**For citation:** Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L. The dependence of the biodegradable ZX10 alloy corrosion process on the structural factors and local pH level. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 2, pp. 59–76. DOI: [10.18323/2782-4039-2023-2-64-3](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2023-2-64-3).

## Влияние деформации при криогенной или комнатной температуре с последующим отжигом на структуру и свойства меди и ее сплавов Cu–3Pd и Cu–3Pd–3Ag (at. %)

© 2023

**Новикова Оксана Сергеевна**<sup>\*1,3</sup>, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории прочности  
**Костина Алина Евгеньевна**<sup>1</sup>, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории прочности  
**Саламатов Юрий Александрович**<sup>1,4</sup>, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории нейтронно-синхротронных исследований наноструктур  
**Згибнев Дмитрий Александрович**<sup>1,2</sup>, студент, лаборант лаборатории прочности  
**Волков Алексей Юрьевич**<sup>1,5</sup>, доктор технических наук, заведующий лабораторией прочности

<sup>1</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, Екатеринбург (Россия)

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург (Россия)

\*E-mail: novikova@imp.uran.ru

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0474-8991>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3857-2392>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0636-6623>

Поступила в редакцию 14.04.2023

Принята к публикации 09.06.2023

**Аннотация:** Сплавы системы Cu–Pd и Cu–Pd–Ag, благодаря малому электросопротивлению, могут найти применение в качестве коррозионностойких проводников слабых электрических сигналов. Работа посвящена сопоставлению структуры и физико-механических свойств Cu, сплавов Cu–3Pd и Cu–3Pd–3Ag (at. %) после деформации при комнатной или криогенной температуре и последующих отжигов. Исследованы образцы, находящиеся в различных исходных состояниях: закаленном, деформированном при комнатной и криогенной температурах. Для изучения процессов перестройки структуры и эволюции свойств проводили отжиги в интервале температур от 100 до 450 °С с последующим охлаждением в воде. Продолжительность термообработок составила 1 ч. Зависимости предела текучести и удлинения до разрушения от температуры отжига показали, что криодеформация существенно повышает термическую стабильность структуры как чистой меди, так и тройного сплава Cu–3Pd–3Ag. По температурной зависимости удельного электросопротивления деформированного сплава Cu–3Pd–3Ag при нагреве со скоростью 120 град/ч установлено, что вызванное рекристаллизацией снижение электросопротивления начинается выше 300 °С. Зависимости удельного электросопротивления от истинной деформации показали, что механизмы перестройки структуры в ходе деформации у чистой меди и сплава Cu–3Pd–3Ag различны. По результатам математической обработки пиков на дифрактограммах установлено, что в сплаве Cu–3Pd–3Ag после криодеформации и отжига возникают две фазы, одна из которых обогащена серебром, а другая обеднена. Показано, что при отжиге деформированного (особенно после криодеформации) сплава Cu–3Pd–3Ag наблюдается аномальное повышение прочностных свойств. Обнаружено, что легирование меди палладием и серебром приводит к повышению температуры рекристаллизации. Таким образом, сплавы меди с малыми добавками палладия и серебра представляют очевидный интерес для практических приложений, так как имеют повышенные прочностные свойства, удовлетворительную электропроводность и более высокую температуру рекристаллизации по сравнению с чистой медью.

**Ключевые слова:** Cu; Cu–Pd; Cu–3Pd–3Ag; сплав меди с малыми добавками палладия и серебра; легирование меди палладием и серебром; криодеформация; аномалия прочностных свойств; резистометрия.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания, тема «Давление», г. р. № 122021000032-5. Рентгеноструктурный анализ выполнен с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Статья подготовлена по материалам докладов участников XI Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023), Тольятти, 11–15 сентября 2023 года.

**Для цитирования:** Новикова О.С., Костина А.Е., Саламатов Ю.А., Згибнев Д.А., Волков А.Ю. Влияние деформации при криогенной или комнатной температуре с последующим отжигом на структуру и свойства меди и ее сплавов Cu–3Pd и Cu–3Pd–3Ag (at. %) // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 2. С. 77–87. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-6.

### ВВЕДЕНИЕ

Получение высокопрочных и коррозионностойких проводников электрического тока – важная научно-практическая задача. Многие зарубежные фирмы и отечественные исследователи уделяют большое внимание

разработке методик, направленных на повышение прочностных свойств медных сплавов без значительного снижения их электропроводности и с сохранением достаточной пластичности. Одним из способов решения этой проблемы является легирование. К примеру, введение в медь бериллия, ниобия и др. позволяет значительно повысить

прочностные свойства [1; 2]. Однако токсичность и высокая стоимость бериллия (а также плотность ниобия) тормозят использование таких сплавов в промышленности. Следует также упомянуть работы по упрочнению медной матрицы путем введения нанодисперсных частиц различных металлов (к примеру, хрома) методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [3]. В настоящее время общепризнано, что оптимальным легирующим элементом для создания прочных проводников на медной основе является серебро. Как известно, серебро мало растворимо в меди, поэтому даже малые его добавки (3–5 ат. %) приводят к значительному упрочнению за счет выделения в медной матрице дисперсных частиц на основе Ag.

Ранее было показано, что легирование меди серебром приводит к получению электропроводящего материала с высокими прочностными свойствами [4–6]. В работе [5] установлено, что перераспределение растворенных веществ при отжиге холоднокатаного сплава Cu–3Ag (ат. %) приводит к образованию неоднородной дислокационной структуры, где выделяются области с низкой (из-за уменьшения содержания атомов серебра) и высокой (из-за сохранения избыточной концентрации серебра) плотностью дислокаций. Такая гетерогенная микроструктура позволила улучшить пластичность при сохранении высокой прочности отожженного материала [7].

Как известно, ИПД эффективно измельчает зеренную структуру металлов и сплавов и поэтому также используется для решения задач по повышению прочностных свойств медных проводников [8]. Однако процесс измельчения в ходе ИПД замедляется по достижении определенной величины накопленной деформации, и средний размер зерен асимптотически стремится к определенной минимально достижимой величине (которая обычно находится в субмикроструктурном интервале). Одним из способов решения этой проблемы может быть деформация при очень низких температурах – так называемая криогенная, или низкотемпературная, деформация. Установлено, что очень низкие температуры деформации, во-первых, препятствуют росту зерен, а во-вторых, затрудняют перераспределение дислокаций, что способствует увеличению их плотности и, как следствие, приводит к повышению внутренних напряжений. Все это стимулирует дальнейшее измельчение микроструктуры [8]. В сплавах Cu–Ag установлена возможность повышения прочностных свойств за счет предварительной криодеформации, к примеру криопротекции [9–11] или криоволочения [12; 13].

В последнее время к проводникам предъявляются дополнительные требования по коррозионной стойкости. Для решения этой проблемы медные проводники, к примеру, покрываются тонким слоем палладия [14]. Однако в процессе эксплуатации таких проводов палладий достаточно быстро диффундирует, формируя набор упорядоченных фаз на границе раздела. В работе [15] нами было установлено, что легирование палладием (менее 10 ат. %) позволяет повысить прочностные свойства меди за счет твердорастворного упрочнения при одновременном повышении коррозионной стойкости. Однако в условиях возрастающих требований к получению высокопрочных проводников электрического тока, упрочнения легированием одним компонентом оказывается недостаточно. Поэтому для формиро-

вания высоких функциональных свойств сплавов в настоящее время используется легирование двумя и более элементами, чтобы совмещать два механизма упрочнения (например, твердорастворный и дисперсионный за счет выделения второй фазы [16]) или одновременное протекание нескольких фазовых превращений [17]. С этой точки зрения сплавы Cu–Pd могут служить матрицей для их дополнительного упрочнения серебром.

Ранее нами было показано, что использование криодеформации перед отжигом приводит к формированию высокопрочного упорядоченного состояния сплава Cu–47Pd (ат. %) с ультрамелкозернистой структурой и низким удельным электросопротивлением [18]. Эти результаты позволяют предполагать, что предварительная криодеформация приведет к дополнительному измельчению зерна тройного сплава Cu–Pd–Ag, что вместе с дисперсионным упрочнением за счет выделения частиц серебра повысит механические свойства. Влияние криодеформации на структуру и свойства сплавов Cu, легированных серебром и палладием, ранее не рассматривалось.

Цель работы – изучение влияния деформации при комнатной и криогенной температурах на физико-механические свойства сплава меди с малыми добавками палладия и серебра Cu–3Pd–3Ag (ат. %).

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплав Cu–3Pd–3Ag (ат. %) был выплавлен из меди, палладия и серебра чистотой 99,98; 99,99 и 99,99 % соответственно. Для сравнения структуры и свойств были взяты образцы чистой меди и сплава Cu–3Pd (ат. %). Выплавку производили в вакууме  $10^{-2}$  Па с разливкой в графитовый тигель. Химический состав сплавов был проверен с помощью рентгеновского микроанализатора JEOL JCSA-733. Все термообработки выполняли в вакуумированных стеклянных или кварцевых ампулах.

Слиток Ø5 мм гомогенизировали при температуре 800 °С в течение 3 ч, закаливали путем охлаждения в воде, разрезали на две части. Из одной части слитка методом волочения была получена проволока Ø1,5 мм, из которой нарезались образцы для проведения механических испытаний на растяжение. Дальнейшее волочение до Ø0,22 мм позволило получить тонкую проволоку для резистометрии. Другая часть слитка была прокатана до получения пластин толщиной 0,3 мм, которые использовались для аттестации фазового состава на различных этапах обработки.

Криодеформация сплава осуществлялась между двумя пластинками из нержавеющей стали. Эту конструкцию помещали в жидкий азот примерно на 1 мин, после чего проводили прокатку. Затем операция повторялась. Часть деформированных при комнатной температуре проволок и пластинок отжигали при температуре 700 °С и охлаждали в воде 1 ч. Таким образом, в работе были исследованы образцы, находящиеся в нескольких исходных состояниях: закаленном, деформированном при комнатной и при криогенной температурах. Величина истинной деформации образцов ( $e$ ) определялась по уравнению:  $e = \ln(S_0/S_f)$ , где  $S_0$  и  $S_f$  – площади поперечных сечений образца в исходном и конечном состояниях.

Для изучения процессов перестройки структуры и эволюции свойств проводили отжиги в интервале температур от 100 до 450 °С (с шагом в 50 °С) с последующим охлаждением в воде. Продолжительность термообработок составила 1 ч.

Для измерения удельного сопротивления ( $\rho$ ) использовался стандартный четырехконтактный метод (величина постоянного тока  $I=20$  мА). Для повышения точности при вычислении площади поперечного сечения образца диаметр проволоки измеряли оптическими методами с погрешностью  $\pm 1$  мкм. При определении длины проводника использовался специальный кондуктор с набором контактных точек, расстояние между которыми (от 120 до 150 мм) было измерено с точностью до 0,1 мм. Удельное электросопротивление вычислялось как среднее значение из 5 измерений между различными парами контактов. Температурные зависимости электросопротивления были получены при нагреве и охлаждении образцов со скоростью 120 град/ч.

Механические испытания проводились на разрывной машине ZD 10/90 при скорости растяжения 3 мм/мин, длина рабочей части образцов составляла 30 мм. Для каждого структурного состояния испытывалось не менее 5 образцов.

Для проведения рентгеноструктурного анализа (РСА) использовался дифрактометр DMAX 2200 (Rigaku) в режиме съемки со скоростью 4 °/мин, Cu-K $\alpha$ -излучение было монохроматизировано графитовым монокристаллом. Средний размер ( $D_0$ ) областей когерентного рассеяния (ОКР) в исследуемых сплавах, деформированных на одинаковую степень при разных температурах, оценивали на основе РСА-данных по методу Вильямсона – Холла [19]. Была проведена математическая обработка нескольких пиков на рентгенограммах меди, сплава Cu–3Pd и тройного сплава Cu–3Pd–3Ag. Она

заклучалась в деконволюции, т. е. обращении свертки сигнала с уширяющей функцией прибора. Это обращение проводилось путем решения интегрального уравнения свертки методом регуляризации для обратных задач [20]. Параметр решетки, соответствующий каждому компоненту исходного пика, считали по обоим пикам его дублета и усредняли.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Как видно из полученных РСА-результатов, введение в медь малых добавок палладия или серебра вызывает увеличение параметра ГЦК-решетки (рис. 1, таблица 1). Для наглядности на вставке на рис. 1 показаны пики (200) чистой меди, бинарного сплава Cu–3Pd и исследуемого тройного сплава Cu–3Pd–3Ag. Хорошо заметно, что легирование приводит к смещению этого пика в сторону меньших углов.

Кроме того, на рис. 1 можно видеть, что пластическая деформация исследуемых сплавов на одинаковую степень ( $e \approx 3,5$ ) вызывает разное уширение рентгеновского пика. Можно сделать вывод, что легирование приводит к измельчению структурных элементов.

Как видно из таблицы 1, размер ОКР в деформированных бинарном и тройном сплавах составляет несколько десятков нанометров. Криопрокатка еще более измельчает структуру. Таким образом, исследуемые сплавы Cu–3Pd и Cu–3Pd–3Ag после деформации ( $e \approx 3,5$ ) можно отнести к наноструктурным материалам.

Изменение предела текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) и относительного удлинения до разрыва ( $\delta$ ) после выдержки (в течение 1 ч) предварительно деформированных образцов сплавов Cu–3Pd и Cu–3Pd–3Ag в интервале температур от 100 до 450 °С показано на рис. 2 а и 2 б соответственно.

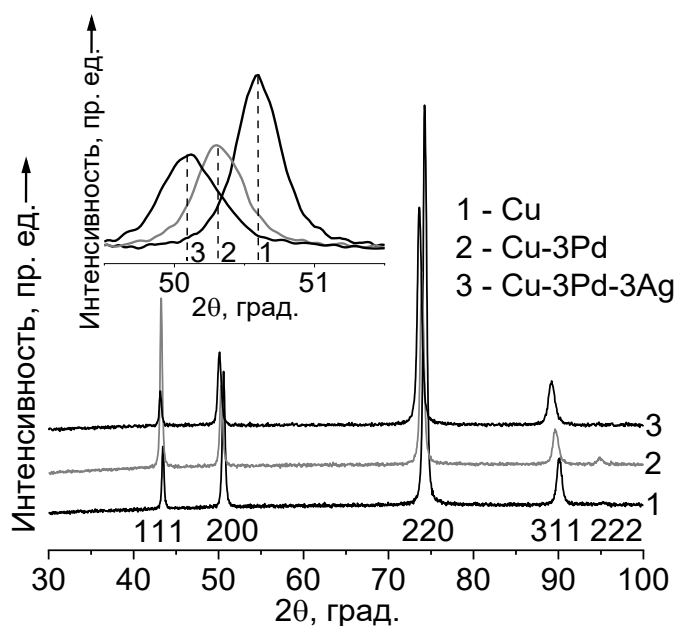


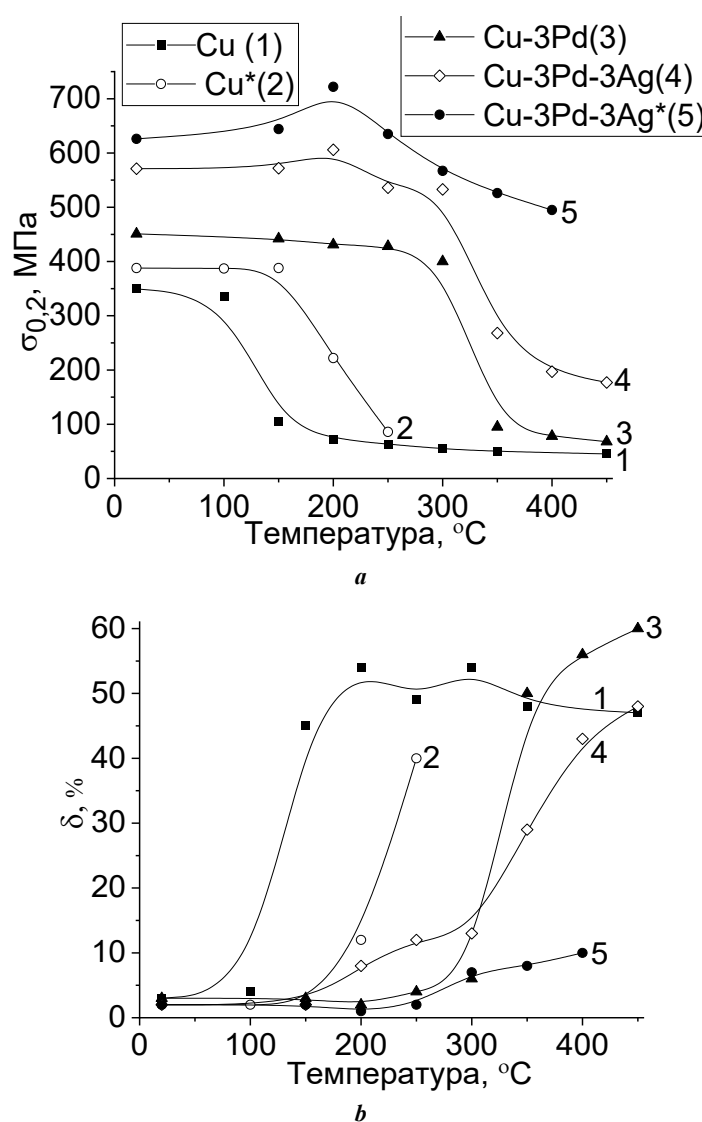
Рис. 1. Дифрактограммы меди (1), сплавов Cu–3Pd (2) и Cu–3Pd–3Ag (3) после криодеформации ( $e \approx 3,5$ )  
Fig. 1. Diffraction patterns of copper (1), Cu–3Pd (2) and Cu–3Pd–3Ag (3) alloys after cryodeformation ( $e \approx 3,5$ )

**Таблица 1.** Параметр кристаллической решетки и средний размер областей когерентного рассеивания деформированных ( $e \approx 3,5$ ) образцов исследуемых сплавов и меди  
**Table 1.** Crystal lattice parameter and the average size of the areas of coherent scattering of deformed ( $e \approx 3.5$ ) specimens of the studied alloys and copper

Образец	Параметр решетки $a$ , нм	Средний размер ОКР $D_0$ , нм
Cu*	0,3619	>100
Cu-3Pd	0,3627	66±7
Cu-3Pd*	0,3628	50±5
Cu-3Pd-3Ag	0,3639	58±6
Cu-3Pd-3Ag*	0,3645	40±4

\* Образцы, полученные криодеформацией.

\* Specimens produced by cryodeformation.



**Рис. 2.** Зависимости предела текучести (а) и удлинения до разрушения (б) от температуры отжига образцов Cu, сплавов Cu-3Pd и Cu-3Pd-3Ag, предварительно деформированных при комнатной и криогенной (\*) температурах ( $e \approx 2,3$ )  
**Fig. 2.** The dependences of yield strength (a) and elongation to failure (b) on the temperature of annealing of specimens of Cu, Cu-3Pd and Cu-3Pd-3Ag alloys pre-deformed at room and cryogenic (\*) temperatures ( $e \approx 2.3$ )



Видно (кривая 1, рис. 2 а), что для снятия наклепа в медных образцах достаточно отжига при температуре 150 °С в течение 1 ч. Введение 3 ат. % палладия повышает температуру рекристаллизации до ~300 °С (кривая 3, рис. 2 а), а дополнительное введение 3 ат. % серебра повышает температуру рекристаллизации еще на ~50 °С (кривая 4, рис. 2 а).

Пластичность всех сильно деформированных образцов низкая: их удлинение до разрыва составляет  $\delta \approx 2\div 3$  %. После завершения процессов рекристаллизации в результате отжигов пластические свойства большинства сплавов значительно повышаются – до  $\delta \approx 50$  %. Можно предположить, что в отожженном при 400 °С, 1 ч криодеформированном сплаве Cu–3Pd–3Ag процессы рекристаллизации еще не завершены (кривая 5 на рис. 2 б). Таким образом, криодеформация существенно повышает термическую стабильность структуры как чистой меди (кривые 1 и 2), так и тройного сплава Cu–3Pd–3Ag (кривые 4 и 5).

Поскольку снижение дефектности структуры в ходе рекристаллизации приводит к падению электросопротивления, термическую стабильность деформированной структуры можно понять, измеряя температурные зависимости электросопротивления. На рис. 3 приведены зависимости изменения электросопротивления, полученные при нагреве и охлаждении тонкого проволочного образца сплава Cu–3Pd–3Ag, деформированного на  $\epsilon \approx 7,1$ . Температурная зависимость электросопротивления исходно закаленного сплава имеет линейный вид, поскольку в данном случае в сплаве не протекают процессы рекристаллизации, и в работе не приведена. Зависимости электросопротивления в процессе охлаждения одинаковы вне зависимости от исходного состояния образцов и также являются линейными (пунктирная линия на рис. 3).

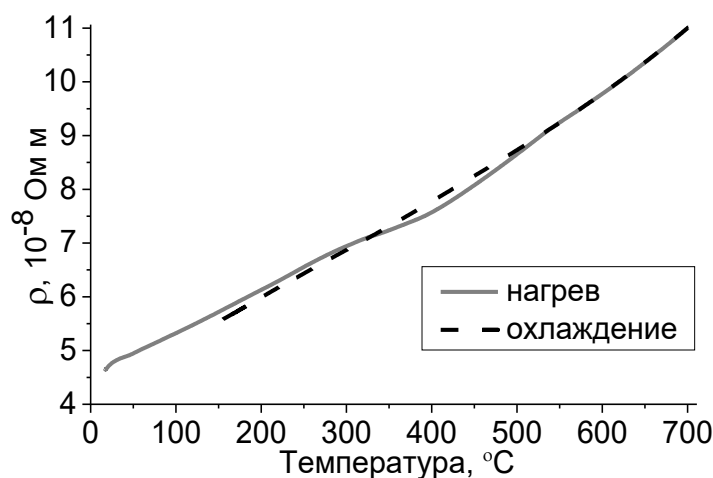
Температура рекристаллизации сплава Cu–3Pd–3Ag может быть определена на рис. 3 как точка отклонения зависимости электросопротивления от линейного вида

при нагреве. Здесь надо иметь в виду, что температура рекристаллизации зависит от температурно-временных условий обработки [21]. Поэтому можно утверждать, что при нагреве со скоростью 120 град/ч вызванное рекристаллизацией снижение удельного электросопротивления исследуемого сплава начинается при нагреве выше 300 °С.

При комнатной температуре удельное электросопротивление закаленного сплава Cu–3Pd–3Ag составляет  $\rho = 4,5 \cdot 10^{-8}$  Ом·м (т. е. электропроводность сплава – 39 % IACS). Электросопротивление деформированного сплава Cu–3Pd–3Ag несколько выше (это также следует из хода кривых «нагрев – охлаждение» на рис. 3).

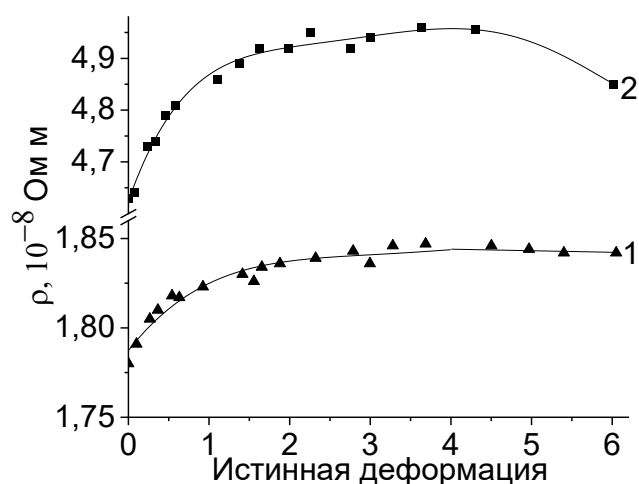
Эволюция микроструктуры под влиянием деформации хорошо выявляется по изменению удельного электросопротивления. Для сравнения на рис. 4 приведены зависимости удельного электросопротивления от истинной деформации образцов чистой меди и сплава Cu–3Pd–3Ag. В ходе пластической деформации электросопротивление меди (рис. 4, кривая 1) увеличивается на ~4 % из-за роста дефектности структуры, максимальная величина электросопротивления соответствует истинной деформации  $\epsilon \approx 3,5$ . Дальнейшая деформация меди не приводит к увеличению ее электросопротивления, так как наступает динамическое равновесие между генерацией дефектов и их аннигиляцией вследствие процессов возврата/рекристаллизации. Именно поэтому зависимость удельного электросопротивления меди при больших деформациях выглядит как плато (кривая 1 на рис. 4).

На рис. 4 (кривая 2) хорошо видно, что в ходе пластической деформации электросопротивление сплава Cu–3Pd–3Ag повышается приблизительно на 7 %, максимальная величина электросопротивления соответствует истинной деформации  $\epsilon \approx 4,3$ . Дальнейшая деформация приводит к снижению удельного электросопротивления тройного сплава. Таким образом, механизмы перестройки структуры в ходе деформации у чистой меди (кривая 1) и сплава Cu–3Pd–3Ag (2) различны.



**Рис. 3.** Изменение электросопротивления при нагреве и охлаждении со скоростью 120 град/ч образца сплава Cu–3Pd–3Ag, деформированного волочением при комнатной температуре ( $\epsilon \approx 7,1$ )

**Fig. 3.** Change in electrical resistivity at heating and cooling at a rate of 120 deg./h of the Cu–3Pd–3Ag alloy specimen drawing-deformed at room temperature ( $\epsilon \approx 7.1$ )



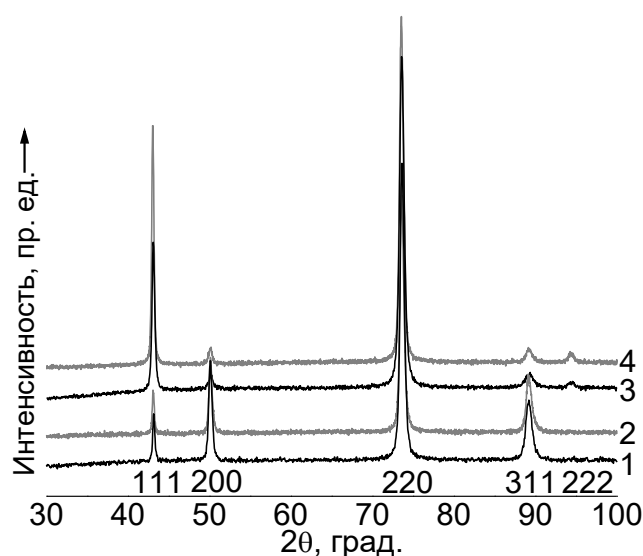
**Рис. 4.** Зависимости удельного электрического сопротивления от истинной деформации чистой меди (1) и сплава Cu-3Pd-3Ag (2)  
**Fig. 4.** The dependences of specific electrical resistivity on true strain of pure copper (1) and Cu-3Pd-3Ag alloy (2)

Дифрактограммы образцов сплава Cu-3Pd-3Ag, деформированных на  $e \approx 3,5$  при комнатной и криогенной температурах и затем отожженных при 250 °C в течение 1 ч, показаны на рис. 5.

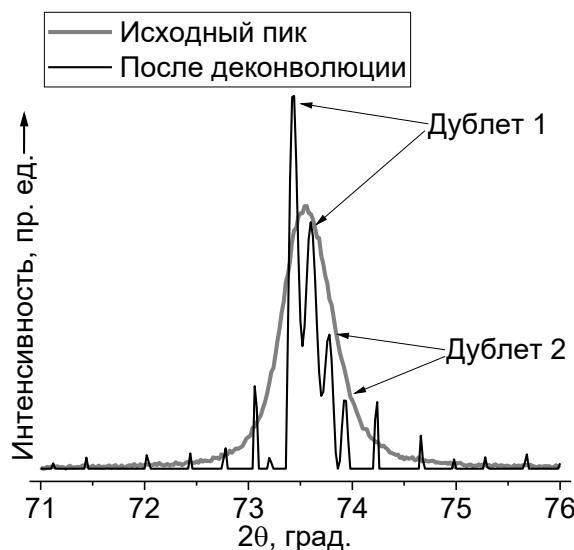
На всех дифрактограммах присутствуют линии только ГЦК-фазы, отражений от других фаз не обнаружено. Видно, что снижение температуры деформационной обработки вызывает дополнительное уширение рентгеновских пиков (дифрактограммы 1 и 3). Очевидно, что для выявления возможных слабых линий второй фазы требуется применение методов математической обработки рентгеновских пиков.

Приведем результаты такой обработки одного из пиков. После деконволюции пика (220) сплава Cu-

3Pd-3Ag (криодеформация ( $e \approx 3,5$ ) + 250 °C, 1 ч, охлаждение в воде) видно (рис. 6), что он четко разделяется на два компонента, каждый из которых представляет собой дублет Cu-K $\alpha_1$  и Cu-K $\alpha_2$ . Все остальные пики на рис. 6 неинформативны и являются либо шумами, либо следствием приближенного характера решения обратных задач методом регуляризации. Для сравнения проведена такая же математическая обработка пика (220) чистой меди и сплава Cu-3Pd: в отличие от пика (220) тройного сплава, после деконволюции они разделяются только на дублет Cu-K $\alpha_1$  и Cu-K $\alpha_2$ , не обнаруживая признаков наличия второго компонента.



**Рис. 5.** Дифрактограммы образцов сплава Cu-3Pd-3Ag:  
 1 – деформация при комнатной температуре ( $e \approx 3,5$ ); 2 – обработка (1) + 250 °C, 1 ч, охлаждение в воде;  
 3 – криодеформация ( $e \approx 3,5$ ); 4 – обработка (3) + 250 °C, 1 ч, охлаждение в воде  
**Fig. 5.** Diffraction patterns of the Cu-3Pd-3Ag alloy specimens:  
 1 – deformation at room temperature ( $e \approx 3.5$ ); 2 – treatment (1) + 250 °C, 1 h, cooling in water;  
 3 – cryodeformation ( $e \approx 3.5$ ); 4 – treatment (3) + 250 °C, 1 h, cooling in water



**Рис. 6.** Исходный пик (220) и после деконволюции на дифрактограмме сплава Cu-3Pd-3Ag криодеформация ( $\epsilon \approx 3,5$ ) + 250 °C, 1 ч, охлаждение в воде  
**Fig. 6.** The initial peak (220) and peak after deconvolution on the diffraction pattern of the Cu-3Pd-3Ag alloy, cryodeformation ( $\epsilon \approx 3.5$ ) + 250 °C, 1 h, cooling in water

Для фазы 1 (левый дублет, более интенсивный) параметр решетки составил  $a_1 = 0,3646$  нм. Для фазы 2 (правый дублет, менее интенсивный)  $a_2 = 0,3632$  нм. Как и ожидалось, оба параметра превышают параметр кристаллической решетки чистой меди  $a = 0,3619$  нм.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее интересным результатом, полученным в ходе проведенного исследования, является обнаружение температурной аномалии предела текучести при отжиге сплава Cu-3Pd-3Ag. Как правило, при отжиге исходно деформированного материала можно ожидать снижения прочностных свойств. Однако из рис. 2 а следует, что отжиг тройного сплава при температуре 200 °C «включает» какой-то дополнительный механизм упрочнения по сравнению с бинарным сплавом. Действительно, в сплаве Cu-3Pd какого-либо увеличения прочности в результате отжига не происходит (рис. 2 а, на кривой 3 наблюдается плато). В свою очередь, отжиг сплава Cu-3Pd-3Ag при 200 °C после деформации при комнатной температуре увеличивает его предел текучести на ~40 МПа, в то время как криодеформация увеличивает предел текучести на ~100 МПа (можно сравнить кривые 4 и 5 на рис. 2 а). После такой термомеханической обработки предел текучести малолегированного сплава на основе меди Cu-3Pd-3Ag ( $\sigma_{0,2} = 720$  МПа) становится в 2 раза выше предела текучести сильно деформированной чистой меди ( $\sigma_{0,2} = 350$  МПа).

Эффект аномального повышения предела текучести, обнаруженный нами в ходе механических испытаний на растяжение (рис. 2), также наблюдается при измерении микротвердости сплава Cu-3Pd-3Ag [22]. Микротвердость тройного сплава увеличивается после отжига при 150 °C, достигает максимума при 250 °C и затем начинает снижаться. Отметим, что на кривых микротвердости эффект упрочнения в результате отжига про-

является более четко. Вероятно, это связано с различием в степенях предварительной деформации образцов. Действительно, предварительная деформация пластин для измерений микротвердости составляла  $\epsilon \approx 3,5$ , а истинная деформация проволоки для испытаний на растяжение не превышала  $\epsilon \approx 2,3$ .

Аномальный рост прочностных свойств в результате отжигов уже наблюдали ранее, к примеру, на криодеформированных образцах сплавов Cu-Ag, Cu-Al-Zn и Mg-Al-Zn [23; 24]. Этот эффект объясняли сегрегацией атомов выделяющегося компонента на различного рода дефектах (дислокациях, границах зерен и т. п.). Таким образом, увеличение дефектности структуры в ходе криодеформации должно приводить к более явному проявлению температурной аномалии, что соответствует нашим результатам, полученным на сплаве Cu-3Pd-3Ag (рис. 2).

По результатам математической обработки РСА-данных можно предположить, что основной объем исследуемого сплава представляет собой твердый раствор палладия в меди. В соответствии с [25], изменение параметра ГЦК-решетки при легировании меди палладием полностью удовлетворяет закону Vegarda. Таким образом, в полном соответствии с полученными результатами параметр кристаллической решетки Cu-Pd-матрицы должен несколько превышать параметр решетки чистой меди.

В сплаве Cu-5Ag (мас. %) после старения при температуре 450 °C наблюдали сетку из выделений серебра вдоль границ зерен [26]. В сплаве Cu-8Ag (мас. %) после отжига при температуре 500 °C в течение 710 ч более крупные выделения серебра находились по границам зерен и на тройных стыках, мелкие выделения – внутри зерен [27]. Принимая во внимание результаты [26; 27], а также низкую растворимость Ag в Cu, можно предположить, что сегрегация атомов серебра происходит по границам зерен Cu-Pd-матрицы, а также внутри

них, на дислокациях. Выделение фазы на основе серебра неоднократно наблюдалось ранее в сплавах Cu–Pd–Ag с большим содержанием палладия и серебра. К примеру, методом полевой ионной микроскопии сплава Cu–50Pd–20Ag (ат. %) наблюдалось формирование частиц Pd–Ag в атомно-упорядоченной матрице Cu–Pd [28].

В рассматриваемом в данной работе малолегированном сплаве Cu–3Pd–3Ag какой-либо упорядоченной фазы не формируется. По-видимому, после криодеформации и отжига при температуре 250 °С в сплаве возникают две области, одна из которых обогащена серебром, а другая обеднена. Этому двухфазному состоянию и соответствуют компоненты дифракционного пика, которые мы наблюдаем после деконволюции.

В дальнейших исследованиях тройных сплавов Cu–Pd–Ag можно пойти по пути увеличения содержания палладия. Легирование серебром сплавов Cu–5Pd и Cu–10Pd, в которых можно ожидать формирования зародышей упорядоченной фазы Cu<sub>3</sub>Pd, приведет не только к твердорастворному упрочнению и дисперсионному твердению за счет выделения второй фазы, но и к дополнительному упрочнению за счет процессов атомного упорядочения. Возможно, это позволит заметно увеличить прочностные свойства таких сплавов, как это предлагалось для легированных упорядочивающихся сплавов на основе Cu–Au и Cu–Pd в работе [29].

Если сравнивать двойные сплавы Cu–Pd и тройные Cu–Pd–Ag, то нужно отметить, что малые добавки серебра незначительно влияют на электропроводность сплавов Cu–Pd, при одновременном существенном повышении прочностных свойств и температуры рекристаллизации. Например, предел текучести и предел прочности тройного сплава Cu–3Pd–3Ag выше, а его электропроводность соизмерима с характеристиками сплава Cu–3Pd.

Таким образом, с практической точки зрения сплавы меди с малыми добавками палладия и серебра представляют очевидный интерес, так как имеют повышенные прочностные свойства, удовлетворительную электропроводность и более высокую температуру рекристаллизации по сравнению с чистой медью.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Обнаружен аномальный эффект повышения прочностных свойств при отжиге деформированного сплава Cu–3Pd–3Ag; криодеформация заметно усиливает этот эффект.

2. Легирование малым количеством серебра сплавов меди с низким содержанием палладия приводит к повышению прочностных свойств и температуры рекристаллизации, наблюдаемое при этом снижение электропроводности незначительно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дерягина И.Л., Попова Е.Н., Валова-Захаревская Е.Г., Патраков Е.И. Структура и термическая стабильность высокопрочного нанокompозита Cu-18Nb в зависимости от степени деформации // *Физика металлов и металловедение*. 2018. Т. 119. № 1. С. 99–108. DOI: [10.7868/S0015323018010126](https://doi.org/10.7868/S0015323018010126).
- Чжиган Ч., Цзюньвэй Л., Шицян Л., Янни С., Юань М. Механизмы высокотемпературной деформации сплава Cu–Be в высокоупругом отожженном состоянии // *Физика металлов и металловедение*. 2018. Т. 119. № 1. С. 73–80. DOI: [10.7868/S0015323018010096](https://doi.org/10.7868/S0015323018010096).
- Valiev R.Z., Straumal B., Langdon T.G. Using severe plastic deformation to produce nanostructured materials with superior properties // *Annual Review of Materials Research*. 2022. Vol. 52. P. 357–382. DOI: [10.1146/annurev-matsci-081720-123248](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-081720-123248).
- Zhang Zh., Ru Ya., Zuo T.T., Xue J., Wu Y., Gao Z., Liu Y., Xiao L. Achieving High Strength and High Conductivity of Cu-6 wt%Ag Sheets by Controlling the Aging Cooling Rate // *Materials*. 2023. Vol. 16. № 10. Article number 3632. DOI: [10.3390/ma16103632](https://doi.org/10.3390/ma16103632).
- Gubicza J., Hegedus Z., Labar J.L., Kauffmann A., Freudenberger J., Subramanya Sarma V. Solute redistribution during annealing of a cold rolled Cu–Ag alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 623. P. 96–103. DOI: [10.1016/j.jallcom.2014.10.093](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.093).
- Bonvalet M., Sauvage X., Blavette D. Intragranular nucleation of tetrahedral precipitates and discontinuous precipitation in Cu-5wt%Ag // *Acta Materialia*. 2019. Vol. 164. P. 454–463. DOI: [10.1016/j.actamat.2018.10.055](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.055).
- Sitarama Raju K., Subramanya Sarma V., Kauffmann A., Hegedus Z., Gubicza J., Peterlechner M., Freudenberger J., Wilde G. High strength and ductile ultrafine grained Cu–Ag alloy through bimodal grain size, dislocation density and solute distribution // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61. № 1. P. 228–238. DOI: [10.1016/j.actamat.2012.09.053](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.053).
- Конькова Т.Н., Миронов С.Ю., Даниленко В.Н., Корзников А.В. Влияние низкотемпературной прокатки на структуру меди // *Физика металлов и металловедение*. 2010. Т. 110. № 4. С. 336–348. DOI: [10.1134/S0031918X10100029](https://doi.org/10.1134/S0031918X10100029).
- Guo S., Liu S., Liu J., Gao Z., Liu Z. Investigation on Strength, Ductility and Electrical Conductivity of Cu-4Ag Alloy Prepared by Cryorolling and Subsequent Annealing Process // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2019. Vol. 28. P. 6809–6815. DOI: [10.1007/s11665-019-04448-7](https://doi.org/10.1007/s11665-019-04448-7).
- Wu X., Wang R., Peng C., Zeng J. Ultrafine grained Cu–3Ag–xZr (x = 0.5, 1.0 wt%) alloys with high strength and good ductility fabricated through rapid solidification and cryorolling // *Materials Science and Engineering: A*. 2020. Vol. 778. Article number 139095. DOI: [10.1016/j.msea.2020.139095](https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139095).
- Wang W., Chen Z.-N., Guo E.-Y., Kang H.-J., Liu Y., Zou C.-L., Li R.-G., Yin G.-M., Wang T.-W. Influence of Cryorolling on the Precipitation of Cu–Ni–Si Alloys: An In Situ X-ray Diffraction Study // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2018. Vol. 31. P. 1089–1097. DOI: [10.1007/s40195-018-0781-x](https://doi.org/10.1007/s40195-018-0781-x).
- Kauffmann A., Geissler D., Freudenberger J. Thermal stability of electrical and mechanical properties of cryo-drawn Cu and CuZr wires // *Materials Science and Engineering: A*. 2016. Vol. 651. P. 567–573. DOI: [10.1016/j.msea.2015.10.119](https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.119).
- Strzepak P., Mamala A., Zasadzinska M., Franczak K., Jurkiewicz B. Research on the drawing process of Cu

- and CuZn wires obtained in the cryogenic conditions // *Cryogenics*. 2019. Vol. 100. P. 11–17. DOI: [10.1016/j.cryogenics.2019.03.007](https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2019.03.007).
14. Xu H., Qin I., Clauberg H., Chylak B., Acoff V.L. Behavior of palladium and its impact on intermetallic growth in palladium-coated Cu wire bonding // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61. № 1. P. 79–88. DOI: [10.1016/j.actamat.2012.09.030](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.030).
  15. Волков А.Ю., Новикова О.С., Костина А.Е., Антонов Б.Д. Изменение электрических и механических свойств меди при легировании палладием // *Физика металлов и металловедение*. 2016. Т. 117. № 9. С. 977–986. DOI: [10.7868/S0015323016070172](https://doi.org/10.7868/S0015323016070172).
  16. An B., Niu R., Xin Y., Starch W.L., Xiang Z., Su Y., Goddard R.E., Lu J., Siegrist T.M., Wang E., Han K. Suppression of discontinuous precipitation and strength improvement by Sc doping in Cu-6 wt%Ag alloys // *Journal of Materials Science and Technology*. 2022. Vol. 135. P. 80–96. DOI: [10.1016/j.jmst.2022.06.043](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.06.043).
  17. Iwamoto C., Adachi N., Watanabe F., Koitabash R. Microstructure Evolution in Cu-Pd-Ag Alloy Wires During Heat Treatment // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2018. Vol. 49. P. 4947–4955. DOI: [10.1007/s11661-018-4800-3](https://doi.org/10.1007/s11661-018-4800-3).
  18. Novikova O.S., Volkova E.G., Glukhov A.V., Antonova O.V., Kostina A.E., Antonov B.D., Volkov A.Yu. Evolution of the microstructure, electrical resistivity and microhardness during atomic ordering of cryogenically deformed Cu-47at.%Pd alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 838. Article number 155591. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.155591](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155591).
  19. Williamson G.K., Hall W.H. X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram // *Acta Metallurgica*. 1953. Vol. 1. № 1. P. 22–31. DOI: [10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6).
  20. Tikhonov A.N., Arsenin V.Y. Solution of Ill-Posed Problems. Washington: Harper and Brace, 1977. 258 p.
  21. Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Хомская И.В., Шорохов Е.В. Структурные превращения в меди при высокоскоростной деформации, происходящей при схождении массивной цилиндрической оболочки под действием взрыва // *Физика металлов и металловедение*. 2020. Т. 121. № 5. С. 494–500. DOI: [10.31857/S0015323020050150](https://doi.org/10.31857/S0015323020050150).
  22. Volkova E.G., Novikova O.S., Kostina A.E., Glukhov A.V., Volkov A.Yu. Structure and properties of Cu-based alloys diluted by Pd and Ag // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 1008. P. 12026–12030. DOI: [10.1088/1757-899X/1008/1/012026](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1008/1/012026).
  23. Gong Y.I., Ren S.Y., Zeng S.D., Zhy X.K. Unusual hardening behavior in heavily cryo-rolled Cu-Al-Zn alloys during annealing treatment // *Materials Science and Engineering: A*. 2016. Vol. 659. P. 165–171. DOI: [10.1016/j.msea.2016.02.060](https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.02.060).
  24. Xin Y., Zhou X., Chen H., Nie J.-F., Zhang H., Zhang Y., Liu Q. Annealing hardening in detwinning deformation of Mg–3Al–1Zn alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2014. Vol. 594. P. 287–291. DOI: [10.1016/j.msea.2013.11.080](https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.11.080).
  25. Subramanian P.R., Laughlin D.E. Cu-Pd (Copper-Palladium) // *Journal of Phase Equilibria*. 1991. Vol. 12. № 2. P. 231–243. DOI: [10.1007/BF02645723](https://doi.org/10.1007/BF02645723).
  26. Gong X., Wei B., Teng J., Wang Z., Li Yu. Regulating the oxidation resistance of Cu-5Ag alloy by heat treatment // *Corrosion Science*. 2021. Vol. 190. Article number 109686. DOI: [10.1016/j.corsci.2021.109686](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109686).
  27. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Baretzkyet B., Kogtenkova O.A., Straumal P.B., Litynska-Dobrzynska L., Chulist R., Korneva A., Zieva P. High pressure torsion of Cu-Ag and Cu-Sn alloys: Limits for solubility and dissolution // *Acta Materialia*. 2020. Vol. 195. P. 184–198. DOI: [10.1016/j.actamat.2020.05.055](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.05.055).
  28. Сюткин Н.Н., Ивченко В.А., Телегин А.Б., Волков А.Ю. Полевая эмиссионная микроскопия ранних стадий упорядочения и распада сплава палладий-медь-серебро // *Физика металлов и металловедение*. 1986. Т. 62. № 5. С. 965–969.
  29. Пашков О.Д., Сюткина В.И., Суханов В.Д. Зарождение выделяющейся фазы на периодических антифазных границах // *Физика металлов и металловедение*. 1976. Т. 41. № 6. С. 1280–1287.

## REFERENCES

1. Deryagina I.L., Popova E.N., Valova-Zaharevskaya E.G., Patrakov E.I. Structure and thermal stability of high-strength cu–18nb composite depending on the degree of deformation. *The Physics of Metals and Metallography*, 2018, vol. 119, no. 1, pp. 92–102. DOI: [10.1134/S0031918X18010088](https://doi.org/10.1134/S0031918X18010088).
2. Chzhigan Ch., Tszunvey L., Shitsyan L., Yanni S., Yuan M. Mechanisms of high-temperature deformation of the Cu-Be alloy in the high-elastic annealed state. *Fizika metallov i metallovedenie*, 2018, vol. 119, no. 1, pp. 73–80. DOI: [10.7868/S0015323018010096](https://doi.org/10.7868/S0015323018010096).
3. Valiev R.Z., Straumal B., Langdon T.G. Using severe plastic deformation to produce nanostructured materials with superior properties. *Annual Review of Materials Research*, 2022, vol. 52, pp. 357–382. DOI: [10.1146/annurev-matsci-081720-123248](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-081720-123248).
4. Zhang Zh., Ru Ya., Zuo T.T., Xue J., Wu Y., Gao Z., Liu Y., Xiao L. Achieving High Strength and High Conductivity of Cu-6 wt%Ag Sheets by Controlling the Aging Cooling Rate. *Materials*, 2023, vol. 16, no. 10, article number 3632. DOI: [10.3390/ma16103632](https://doi.org/10.3390/ma16103632).
5. Gubicza J., Hegedus Z., Labar J.L., Kauffmann A., Freudenberger J., Subramanya Sarma V. Solute redistribution during annealing of a cold rolled Cu–Ag alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 623, pp. 96–103. DOI: [10.1016/j.jallcom.2014.10.093](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.093).
6. Bonvalet M., Sauvage X., Blavette D. Intragranular nucleation of tetrahedral precipitates and discontinuous precipitation in Cu-5wt%Ag. *Acta Materialia*, 2019, vol. 164, pp. 454–463. DOI: [10.1016/j.actamat.2018.10.055](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.055).
7. Sitarama Raju K., Subramanya Sarma V., Kauffmann A., Hegedus Z., Gubicza J., Peterlechner M., Freudenberger J., Wilde G. High strength and ductile ultrafine grained Cu–Ag alloy through bimodal grain size, dislocation density and solute distribution. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, no. 1, pp. 228–238. DOI: [10.1016/j.actamat.2012.09.053](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.053).
8. Konkova T.N., Mironov S.Y., Danilenko V.N., Korznikov A.V. Effect of low-temperature rolling on

- the structure of copper. *The Physics of Metals and Metallography*, 2010, vol. 110, no. 4, pp. 318–330.
9. Guo S., Liu S., Liu J., Gao Z., Liu Z. Investigation on Strength, Ductility and Electrical Conductivity of Cu-4Ag Alloy Prepared by Cryorolling and Subsequent Annealing Process. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, vol. 28, pp. 6809–6815. DOI: [10.1007/s11665-019-04448-7](https://doi.org/10.1007/s11665-019-04448-7).
  10. Wu X., Wang R., Peng C., Zeng J. Ultrafine grained Cu-3Ag-xZr (x = 0.5, 1.0 wt%) alloys with high strength and good ductility fabricated through rapid solidification and cryorolling. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, vol. 778, article number 139095. DOI: [10.1016/j.msea.2020.139095](https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139095).
  11. Wang W., Chen Z.-N., Guo E.-Y., Kang H.-J., Liu Y., Zou C.-L., Li R.-G., Yin G.-M., Wang T.-W. Influence of Cryorolling on the Precipitation of Cu-Ni-Si Alloys: An In Situ X-ray Diffraction Study. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2018, vol. 31, pp. 1089–1097. DOI: [10.1007/s40195-018-0781-x](https://doi.org/10.1007/s40195-018-0781-x).
  12. Kauffmann A., Geissler D., Freudenberger J. Thermal stability of electrical and mechanical properties of cryo-drawn Cu and CuZr wires. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, vol. 651, pp. 567–573. DOI: [10.1016/j.msea.2015.10.119](https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.119).
  13. Strzepek P., Mamala A., Zasadzinska M., Franczak K., Jurkiewicz B. Research on the drawing process of Cu and CuZn wires obtained in the cryogenic conditions. *Cryogenics*, 2019, vol. 100, pp. 11–17. DOI: [10.1016/j.cryogenics.2019.03.007](https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2019.03.007).
  14. Xu H., Qin I., Clauberg H., Chylak B., Acoff V.L. Behavior of palladium and its impact on intermetallic growth in palladium-coated Cu wire bonding. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, no. 1, pp. 79–88. DOI: [10.1016/j.actamat.2012.09.030](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.030).
  15. Volkov A.Y., Novikova O.S., Kostina A.E., Antonov B.D. Effect of alloying with palladium on the electrical and mechanical properties of copper. *The Physics of Metals and Metallography*, 2016, vol. 117, no. 9, pp. 945–954. DOI: [10.1134/S0031918X16070176](https://doi.org/10.1134/S0031918X16070176).
  16. An B., Niu R., Xin Y., Starch W.L., Xiang Z., Su Y., Goddard R.E., Lu J., Siegrist T.M., Wang E., Han K. Suppression of discontinuous precipitation and strength improvement by Sc doping in Cu-6 wt%Ag alloys. *Journal of Materials Science and Technology*, 2022, vol. 135, pp. 80–96. DOI: [10.1016/j.jmst.2022.06.043](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.06.043).
  17. Iwamoto C., Adachi N., Watanabe F., Koitabash R. Microstructure Evolution in Cu-Pd-Ag Alloy Wires During Heat Treatment. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, vol. 49, pp. 4947–4955. DOI: [10.1007/s11661-018-4800-3](https://doi.org/10.1007/s11661-018-4800-3).
  18. Novikova O.S., Volkova E.G., Glukhov A.V., Antonova O.V., Kostina A.E., Antonov B.D., Volkov A.Yu. Evolution of the microstructure, electrical resistivity and microhardness during atomic ordering of cryogenically deformed Cu-47at.%Pd alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 838, article number 155591. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.155591](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155591).
  19. Williamson G.K., Hall W.H. X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1953, vol. 1, no. 1, pp. 22–31. DOI: [10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6).
  20. Tikhonov A.N., Arsenin V.Y. *Solution of Ill-Posed Problems*. Washington, Harper and Brace Publ., 1977. 258 p.
  21. Zeldovich V.I., Frolova N.Y., Kheifets A.E., Khomskaya I.V., Shorokhov E.V. Structural transformations in copper during high-speed deformation upon the convergence of a massive cylindrical shell under implosion. *The Physics of Metals and Metallography*, 2020, vol. 121, no. 5, pp. 446–451. DOI: [10.1134/S0031918X20050154](https://doi.org/10.1134/S0031918X20050154).
  22. Volkova E.G., Novikova O.S., Kostina A.E., Glukhov A.V., Volkov A.Yu. Structure and properties of Cu-based alloys diluted by Pd and Ag. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 1008, pp. 12026–12030. DOI: [10.1088/1757-899X/1008/1/012026](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1008/1/012026).
  23. Gong Y.I., Ren S.Y., Zeng S.D., Zhy X.K. Unusual hardening behavior in heavily cryo-rolled Cu-Al-Zn alloys during annealing treatment. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, vol. 659, pp. 165–171. DOI: [10.1016/j.msea.2016.02.060](https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.02.060).
  24. Xin Y., Zhou X., Chen H., Nie J.-F., Zhang H., Zhang Y., Liu Q. Annealing hardening in detwinning deformation of Mg-3Al-1Zn alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, vol. 594, pp. 287–291. DOI: [10.1016/j.msea.2013.11.080](https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.11.080).
  25. Subramanian P.R., Laughlin D.E. Cu-Pd (Copper-Palladium). *Journal of Phase Equilibria*, 1991, vol. 12, no. 2, pp. 231–243. DOI: [10.1007/BF02645723](https://doi.org/10.1007/BF02645723).
  26. Gong X., Wei B., Teng J., Wang Z., Li Yu. Regulating the oxidation resistance of Cu-5Ag alloy by heat treatment. *Corrosion Science*, 2021, vol. 190, article number 109686. DOI: [10.1016/j.corsci.2021.109686](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109686).
  27. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Baretzkyet B., Kogtenkova O.A., Straumal P.B., Litynska-Dobrzynska L., Chulist R., Korneva A., Zieva P. High pressure torsion of Cu-Ag and Cu-Sn alloys: Limits for solubility and dissolution. *Acta Materialia*, 2020, vol. 195, pp. 184–198. DOI: [10.1016/j.actamat.2020.05.055](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.05.055).
  28. Syutkin N.N., Ivchenko V.A., Telegin A.B., Volkov A.Yu. Field-ion emission microscopy of early stages of ordering and precipitation of palladium copper silver alloy. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1986, vol. 62, no. 5, pp. 965–969.
  29. Shashkov O.D., Syutkina V.I., Sukhanov V.D. Precipitating phase nucleation on periodical antiphase boundaries. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1976, vol. 41, no. 6, pp. 1280–1287.

## The influence of deformation at cryogenic or room temperature followed by annealing on the structure and properties of copper and its Cu–3Pd and Cu–3Pd–3Ag (at. %) alloys

© 2023

**Oksana S. Novikova**<sup>\*1,3</sup>, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher of the Strength Laboratory

**Alina E. Kostina**<sup>1</sup>, postgraduate student, junior researcher of the Strength Laboratory

**Yury A. Salamatov**<sup>1,4</sup>, PhD (Physics and Mathematics),

senior researcher of the Laboratory for Neutron-Synchrotron Research of Nanostructures

**Dmitry A. Zgibnev**<sup>1,2</sup>, student, laboratory assistant of the Strength Laboratory

**Aleksey Yu. Volkov**<sup>1,5</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), Head of the Strength Laboratory

<sup>1</sup>M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of RAS, Yekaterinburg (Russia)

<sup>2</sup>Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg (Russia)

\*E-mail: novikova@imp.uran.ru

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0474-8991>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3857-2392>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0636-6623>

Received 14.04.2023

Accepted 09.06.2023

**Abstract:** Due to low electrical resistivity, the Cu–Pd and Cu–Pd–Ag system alloys can be used as corrosion-resistant conductors of weak electrical signals. The paper deals with a comparison of the structure and physical-mechanical properties of Cu, Cu–3Pd and Cu–3Pd–3Ag (at. %) alloys after deformation at room or cryogenic temperature followed by annealing. The authors studied specimens in different initial states: quenched, deformed at room and cryogenic temperatures. To study the processes of structure rearrangement and the evolution of properties, annealing was carried out in the temperature range from 100 to 450 °C, followed by cooling in water. The duration of heat treatments was 1 h. The dependences of the yield strength and elongation to failure on the annealing temperature showed that cryodeformation significantly increases the thermal stability of the structure of both pure copper and the Cu–3Pd–3Ag ternary alloy. According to the temperature dependence of specific electrical resistivity of the deformed Cu–3Pd–3Ag alloy during heating at a rate of 120 deg./h, it was found that the decrease in electrical resistance caused by recrystallization begins at above 300 °C. The dependences of specific electrical resistivity on true strain showed that the structure rearrangement mechanisms during deformation are different for pure copper and the Cu–3Pd–3Ag alloy. The results of mathematical processing of the peaks in the diffraction patterns established that two phases appear in the Cu–3Pd–3Ag alloy after cryodeformation and annealing, one of which is silver-enriched, and the other is depleted. The study showed that during annealing of the deformed (especially after cryodeformation) Cu–3Pd–3Ag alloy, an anomalous increase in strength properties is observed. It was identified that alloying copper with palladium and silver leads to an increase in the recrystallization temperature. Thus, copper alloys with small palladium and silver additives are obviously attractive for practical applications, since they have improved strength properties, satisfactory electrical conductivity, and a higher recrystallization temperature compared to pure copper.

**Keywords:** Cu; Cu–Pd; Cu–3Pd–3Ag; copper alloy with small additives of palladium and silver; copper alloying with palladium and silver; cryodeformation; anomaly of strength properties; resistometry.

**Acknowledgements:** The work was carried out within the state assignment, on the topic “Pressure”, state registration No. 122021000032-5. X-ray structure analysis was performed using the equipment of the “Composition of Compounds” Shared Access Center of the IHTE UB RAS.

The paper was written on the reports of the participants of the XI International School of Physical Materials Science (SPM-2023), Togliatti, September 11–15, 2023.

**For citation:** Novikova O.S., Kostina A.E., Salamatov Yu.A., Zgibnev D.A., Volkov A.Yu. The influence of deformation at cryogenic or room temperature followed by annealing on the structure and properties of copper and its Cu–3Pd and Cu–3Pd–3Ag (at. %) alloys. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 2, pp. 77–87. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-6.





## Исследование структуры и свойств износостойкого газотермического покрытия с содержанием вольфрама

© 2023

*Плесовских Алексей Юрьевич\**, аспирант

*Крылова Светлана Евгеньевна<sup>1</sup>*, доктор технических наук, профессор

*Оренбургский государственный университет, Оренбург (Россия)*

\*E-mail: plesovskih@tehno-oren.ru

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5303-9780>

Поступила в редакцию 14.02.2023

Принята к публикации 18.05.2023

**Аннотация:** Представлены результаты реверс-инжиниринга, включающего металлографические, механические и инженерно-технические исследования отработанных штоков компрессора, изготовленного фирмой Dresser-Rand (Siemens, Германия). Установлено, что оригинальное изделие изготовлено из стали AISI 4140 с нанесенным рабочим покрытием на основе карбида вольфрама на глубину до 0,2 мм методом HVOF. Приведены результаты разработки импортозамещающего технологического процесса получения износостойкого порошкового покрытия системы Ni–Cr–B–WC, наносимого методом холодного газопламенного напыления на поверхность ответственного узла компрессорного оборудования нефтегазовой отрасли. Путем микроанализа установлено, что напыляемые частицы WC сферической формы равномерно распределяются в никелевой связке без образования свободных полостей на границе ламелей, сохраняют размер, идентичный исходной порошковой композиции, при скоростном соударении с подложкой, минимизируют уровень остаточных механических напряжений в поверхностном слое. Показано, что напыленное покрытие обладает высокой микротвердостью (основы – 700 HV<sub>0,1</sub>, WC – до 2000 HV<sub>0,1</sub>), что обеспечивает высокую износостойкость при эксплуатации штока в паре трения. Сравнительный анализ трибологических свойств покрытий показал, что при изменении формы, гранулометрического содержания и процентного соотношения карбида вольфрама с 20 до 70 % в никелевой матрице эквивалентно увеличивается общая износостойкость покрытия. Сделан вывод о возможности изготовления импортозамещающего изделия с использованием технологии газопламенного напыления металлургическими порошковыми композициями с содержанием вольфрама. Разработана промышленная технология нанесения износостойкого покрытия на рабочую поверхность штока из стали AISI 4140. Приведены результаты анализа напряженного состояния материала с покрытием, полученным по разработанной технологии, в сравнении с оригинальным изделием. У изделия, полученного по экспериментальной технологии, в процессе нанесения покрытия и последующей его механической обработки формируются равномерные остаточные механические напряжения, не превышающие значения разности главных механических напряжений. Представлены результаты исследования, полученные как на стандартных образцах, так и на пилотной детали.

**Ключевые слова:** реверс-инжиниринг; шток компрессора; холодное газопламенное напыление; износостойкое покрытие на основе вольфрама; трибологические свойства; остаточные механические напряжения.

**Для цитирования:** Плесовских А.Ю., Крылова С.Е. Исследование структуры и свойств износостойкого газотермического покрытия с содержанием вольфрама // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 2. С. 89–101. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-4.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большинство ответственных деталей насосного и компрессорного оборудования химической и нефтегазоперерабатывающей отрасли промышленности Российской Федерации выполнены по технологиям зарубежных производителей. С учетом сложившейся внешнеэкономической ситуации приобретение и эксплуатация комплектующих данного оборудования, в частности тяжело нагруженных штоков компрессорных установок, затруднительна, однако потребность в данных деталях весьма значительна и исчисляется 800–1500 тыс. шт. в год в пределах государства. Учитывая данный факт, предприятия сервисного обслуживания и ремонта объектов нефтегазовой отрасли вынуждены оперативно решать ряд научно-технических задач, связанных с выпуском импортозамещающей продукции.

Так, в условиях ремонтного машиностроительного предприятия ООО «Технология» в качестве научно-технического задания выполнены металловедческие исследования и реинжиниринг отработанных штоков компрессорного оборудования от зарубежного производителя немецкой фирмы Dresser-Rand Group (Siemens, Германия) с целью определения марки основного материала, а также технологии его поверхностного и объемного упрочнения.

На основании литературных данных, нормативной документации для деталей компрессорного оборудования и имеющегося опыта промышленной эксплуатации изделий технология нанесения защитных покрытий с применением газотермических процессов напыления представлялась наиболее вероятным способом поверхностного упрочнения [1]. В связи с этим актуальной задачей стало определение химического состава, гранулометрических размеров и геометрической формы

исходных оригинальных материалов для газотермического напыления, а также необходимый анализ свойств покрытий.

В работе [2] показано, что напыленные методом HVOF покрытия системы WC–12Ni, содержащие добавки карбидов Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, обладают более низкой пористостью, чем покрытия WC–10Ni в чистом виде, причем их механические свойства зависят не от скорости напыления и состава транспортирующего газа, а от процентного содержания дисперсных фаз на основе хрома. Немаловажное влияние на ударную вязкость и модуль упругости покрытий WC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–12Ni оказывает гранулометрическое соотношение мелкого (до 15 мкм) и грубого (100–150 мкм) зерна WC.

Авторы [3] считают, что, несмотря на коррозионную стойкость вольфрамовых покрытий с кобальтовой связкой, последнюю следует заменить на никелевую в целях защиты здоровья человека и окружающей среды, а также по экономическим причинам. При этом в качестве альтернативных покрытий предлагают порошковые смеси на основе WC в качестве твердой фазы с металлической матрицей на основе Fe и Ni (WC–NiMoCrFeCo, WC–FeNiCrMoCu, WC–FeCrAl), указывая на коррозионную стойкость таких покрытий в 3,5%-м растворе NaCl, низкую пористость и значения твердости ( $\approx 1200$  HV), сравнимые с обычным WC–CoCr-покрытием, что обеспечивает возможность их промышленного применения.

Напыляемые композиционные покрытия с содержанием вольфрама способны надежно защитить рабочую поверхность от изнашивания [4; 5]. Вольфрамсодержащие композиционные покрытия обладают повышенной контактной прочностью, твердостью, способностью сохранять стойкость и механические свойства при повышенных температурах, вплоть до 700–800 °С, стойкостью к коррозионным средам за счет добавления молибдена, а также формирования тесных межатомных связей с металлической основой кобальта или никеля [6; 7]. Это особенно актуально, так как детали нефтегазового и энергетического оборудования часто подвергаются термоциклированию, истиранию, эрозии и коррозии в присутствии изнашивающей и коррозионной среды.

Известно, что уменьшение размера зерен WC приводит к повышению твердости и снижению трещиностойкости покрытия [8–10]. В работе [11] проведено сравнение микроструктуры и механических свойств покрытия WC. Авторы отметили, что снижение размера зерен WC значительно увеличивает твердость покрытия за счет усиленного обезуглероживания зерен WC. В источниках [12; 13] анализируется влияние кинематических параметров напыления на толщину, пористость, остаточные напряжения и микротвердость. Показано, что параметры газотермического напыления изменяются взаимосвязанным образом, определяемым геометрией: расстоянием отвода, углом распыления и скоростью перемещения горелки. Изменения указанных технологических факторов, в свою очередь, влияют на условия столкновения частиц, что в значительной степени определяет свойства покрытия.

Анализ литературных источников показал, что термически напыленные покрытия с WC широко используются в промышленности, поскольку они предлагают

эффективный и экономичный метод защиты основного материала от воздействия окружающей среды и придают износостойкость без ущерба для других свойств компонента [14]. К настоящему времени разработан и выпускается широкий ассортимент материалов для нанесения покрытий данного типа. Создано современное технологическое оборудование, проведены многочисленные экспериментальные исследования, определяющие режимы нанесения покрытий, исследованы контактные взаимодействия нанесенных покрытий с поверхностью детали и друг с другом.

Однако задача формирования покрытия с прогнозируемой структурой до сих пор имеет ряд сложностей реализации, связанных с отсутствием объективного контроля прочности и пористости покрытия во время технологического процесса, что не позволяет вводить соответствующие корректировки параметров напыления. В каждом конкретном случае предложения по выбору материала и технологии напыления являются рекомендательными, поскольку даже в пределах одного химического состава покрытия существенно различаются по плотности, пористости, прилагаемым нагрузкам и другим субъективным факторам.

Контроль остаточных напряжений является основной проблемой в технологии нанесения покрытий [15; 16], что может быть особенно критичным в тех случаях, когда существует большое несоответствие между тепловыми, структурными и механическими свойствами слоев и подложек. Поэтому совокупное влияние строения и свойств напыляемого материала и параметров распыления на структуру и остаточные напряжения для каждого конкретного случая требует детального изучения.

Объект исследования – шток компрессора с рабочей поверхностью, упрочненной методом газопламенного напыления порошковой композицией, содержащей карбид вольфрама.

Предмет исследования – режимы газотермического напыления покрытий, обеспечивающие формирование требуемой структуры и эксплуатационных характеристик поверхностного слоя покрытия.

Цель исследования – разработка и апробация рациональной технологии получения вольфрамсодержащего поверхностного покрытия, обеспечивающего требуемое сочетание эксплуатационных свойств импортозаменяющего изделия «шток компрессорной установки» фирмы Dresser-Rand Group (Siemens, Германия).

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе в качестве упрочняющей карбидной фазы использовался карбид вольфрама сферического типа с фракцией 60–80 мкм, замешанный со связкой системы Ni–Cr–B. Одним из этапов планирования и реализации технологии газопламенного напыления была разработка и подготовка состава порошковой композиции с 20–80 %-м содержанием WC.

Газотермическое напыление проводили на технологической установке CastoDyn DS 8000 горючей газобразной смесью ацетилена C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и кислорода O<sub>2</sub> в соотношении 1:5 с установленным распыляющим модулем SSM 10, предназначенным для проведения работ по восстановлению и упрочнению деталей металлопорошковыми композициями. Газопламенное напыление

проводилось в режиме непрерывного линейного перемещения горелки относительно вращающейся детали.

Спектральный анализ химического состава испытуемых материалов выполняли на спектрометре PMI-MASTER 13L0059 в соответствии с ГОСТ 18895.

Электронно-микроскопические исследования выполняли методом РЭМ на микроскопе JEOL JCM-6000, оснащенный волновым и энергодисперсионным анализаторами, сканирование осуществляли при варьировании ускоряющего напряжения в интервале 5–15 кВ. Определение элементного состава покрытия выполняли методом микрорентгеноспектрального анализа множественных отдельных зон поверхностного слоя.

Микротвердость напыленного слоя (матрицы и карбидных включений) определяли по методу отпечатка на микротвердомере HVS-1000 согласно ГОСТ 9450-76 при нагрузке 0,968 Н. Замеры проводили на поперечных шлифах с шагом 0,05 мм. Погрешность измерений не превышала 1–3 %. Твердость материала подложки измеряли на твердомере МЕТОЛАБ 601 по методу Бриллюэля в соответствии с ГОСТ 9012-59.

Механические испытания основных материалов на растяжение осуществляли на испытательной машине УТС 111.2-100 при комнатной температуре в соответствии с ГОСТ 1497-84. Для испытаний на ударную вязкость использовали маятниковый копер Resil 300, испытания проводили по ГОСТ 9454-78 на образцах с U-образным концентратором напряжения.

Для анализа напряженного состояния материала с покрытием выполнили оценку распределения разности главных механических напряжений (РГМН) по напыленной поверхности, соответствующей по геометрии и протяженности рабочей зоне готового изделия. Для этого провели сравнительные исследования образцов с экспериментальным холодным газопламенным напылением разработанного состава на сталь AISI 4140, а также образцов, полученных из оригинального штока компрессора Dresser-Rand, выполненного из той же стали. Оценку напряженного состояния готового изделия проводили по полученным диаграммам напряжения в покрытии с помощью сканера механических напряжений STRESSVISION, работающего на основе магнитоанізотропного метода.

Схема измерения РГМН представлена на рис. 1. По данной схеме изготавливался шаблон и крепился на поверхность штока с напыленным покрытием.

Определение пористости покрытия выполняли по ASTM E2109-01 на металлографическом микроскопе Eclipse MA200 при 22,1 °С и влажности 55 %.

Испытания на адгезионную прочность покрытий проводили клеевым методом по ASTM C633-13, на универсальной разрывной машине SHIMADZU AGS-X при температуре 24,1 °С и влажности 54 %.

Для аргументированного предложения разработанного покрытия к эксплуатации необходимо было оценить его стойкость к изнашиванию. Износостойкость полученного покрытия оценивали в сравнении с поверхностным слоем оригинального изделия. С целью определения устойчивости покрытия системы Ni–Cr–B–WC к абразивному изнашиванию исследуемые образцы были подвергнуты испытаниям на трение в условиях сухого изнашивания при нагрузке 50 Н, скорости вращения 500 об/мин, температуре 22 °С и влажности 63 %. Испытания проводили на машине трения СМЦ-2 без смазочного материала с целью исключения модифицирующего действия на поверхности трения. В качестве контртела при испытании применяли диск из инструментальной стали 9ХС твердостью 60 HRC. Площадь контакта при испытании – 50 мм<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Согласно установленному химическому составу (таблица 1), оригинальное изделие «шток компрессора» изготовлено из стали AISI 4140.

Анализ микроструктуры темплетов оригинального изделия показал, что рабочая поверхность детали «шток компрессора» имеет поверхностный слой глубиной 150–200 мкм, принципиально отличающийся от материала основы и не имеющий переходной зоны термического влияния (рис. 2), что подтвердило предположение о нанесении покрытия методом высокоскоростного газопламенного напыления HVOF.

В связи с тем, что механизм получения покрытия предусматривает высокоскоростной удар расплавленных частиц о подготовленную подложку металла (обезжиривание, сушка, активация поверхности, подогрев до 120–150 °С), структура поверхностного слоя формируется за счет образования слоистых ламелей толщиной 5–7 мкм параллельно основе материала. Как правило, между ламелями кристаллизуются мелкие поры и окислы. Такая гетерогенная слоистая структура, несомненно, обладает меньшими прочностными характеристиками, чем исходный материал, однако имеет преимущества при трении, что и обеспечивает длительную эксплуатацию изделия в паре сопряжения «шток – сальниковое уплотнение».

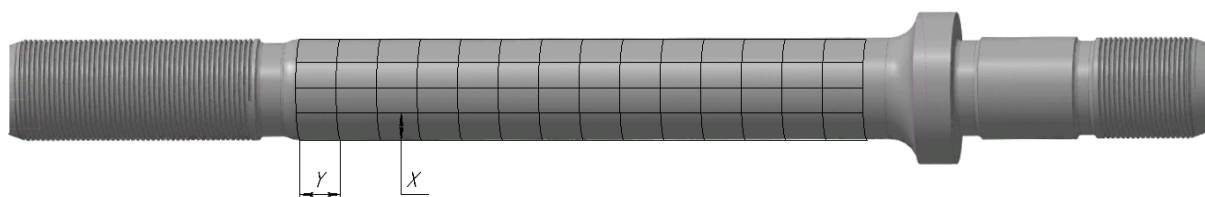


Рис. 1. Схема измерения РГМН:

X – длина измерительного участка, равная 52 мм; Y – ширина измерительного участка, равная 16 мм

Fig. 1. PMSD measurement diagram:

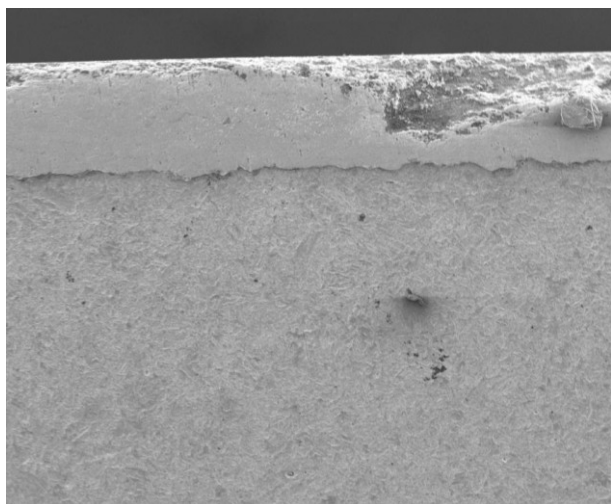
X – measuring section length equal to 52 mm; Y – measuring section width equal to 16 mm

**Таблица 1.** Химический состав основы изделия, % по массе  
**Table 1.** Chemical composition of the product base, % by weight

	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Fe
Среднее значение*	0,400	0,270	0,960	0,920	0,218	0,054	97,178
AISI 4140	0,430	0,300	1,000	1,100	0,250	–	96,920

\* Среднее значение получено по результатам не менее трех измерений.

\* The average value is obtained from the results of at least three measurements.



*a*



*b*

**Рис. 2.** Результаты металлографических исследований рабочей поверхности:  
*a* – общий вид поверхности ( $\times 100$ ); *b* – характер строения ( $\times 100$ )

**Fig. 2.** The results of metallographic studies of the working surface:  
*a* – surface general view ( $\times 100$ ); *b* – structure type ( $\times 100$ )

На рис. 3 представлен характерный фрагмент исследуемой области покрытия и состав спектра, соответствующий выделенной области. Химический состав области спектра приведен в таблице 2.

По результатам микрорентгеноспектрального анализа рабочий поверхностный слой содержит порядка 86 % вольфрама, в качестве связки присутствует кобальт в объеме 6–8 %, а наличие углерода, ванадия, хрома и железа позволяет прогнозировать дополнительное влияние карбидного и интерметаллидного механизма упрочнения в кобальтовой связке. Пористость оригинального покрытия равномерно распределена и составляет не более 2,1 % (рис. 4). Интенсивность проявления пористости по толщине покрытия увеличивается к основе материала.

Результаты сравнительных механических испытаний материала оригинального штока и подобранного аналога AISI 4140 после термической обработки представлены в таблице 3.

На основании данных реверс-инжиниринговых исследований определены основные технологические принципы изготовления штоков дожимных компрессорных станций зарубежной фирмой Dresser-Rand Group. Выявлено, что для безаварийной работы данных

изделий нефтегазового машиностроения при контактной нагрузке на шток 0,7 кг/мм<sup>2</sup>, давлении в пределах 68 кгс/см<sup>2</sup>, при температуре рабочей среды до 150 °С, составе попутных нефтесодержащих газов: H<sub>2</sub>S – 2 %, CO<sub>2</sub> – 2 %, водяной пар – до 1 %, рабочее покрытие должно иметь дисперсную карбидную структуру на основе вольфрама и адгезионную прочность покрытия не менее 50 МПа.

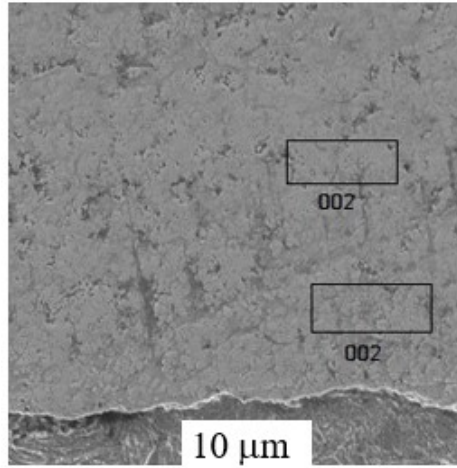
На рис. 5 представлены результаты металлографических исследований с изучением размерности WC в покрытии опытного образца с 20%-м содержанием упрочняющей карбидной фазы.

Из анализа структуры следует, что карбид вольфрама в покрытии представляет собой сферические гранулы, имеющие размер, идентичный исходной порошковой композиции. Это свидетельствует о том, что напыляемые частицы при скоростном соударении с подложкой не подвергаются серьезным механическим напряжениям, вследствие чего их форма и размеры остаются неизменными; они не препятствуют свободному формированию ламелей вязкой никелевой составляющей покрытия, равномерно распределяются в связке, не образуя свободных полостей на границе WC – связка на основе Ni–Cr–B. На рис. 6 и в таблице 4 представлены

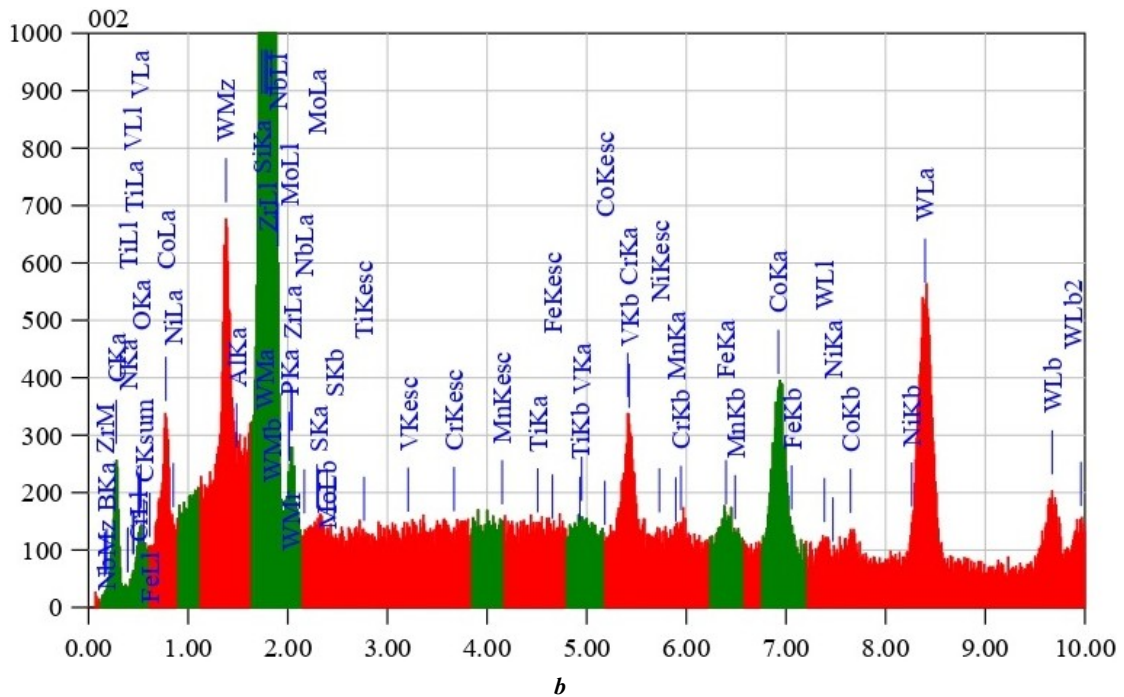
результаты спектрального анализа отдельно взятых карбидных включений WC.

На этапе отработки технологии напыления покрытия на основе вольфрама адгезионная прочность покрытия соответствовала значениям оригинала и варьировалась

в пределах 45–55 МПа. Зафиксирована пористость поверхностного слоя в пределах 6,1 % (при допустимом значении пор до 10 %) [17], микротвердость основы покрытия (Ni–Cr–B) составила порядка 700 HV<sub>0,1</sub>, а включений карбидов вольфрама – 2000 HV<sub>0,1</sub>.



a



b

Рис. 3. Элементный состав характерной области покрытия:

a – анализируемый фрагмент покрытия (спектр 002); b – спектрограмма соответствующей области анализа

Fig. 3. Elemental composition of the specific coating area:

a – an analyzed fragment of the coating (002 spectrum); b – a spectrogram of the respective analysis area

Таблица 2. Химический состав покрытия в области спектра 002, % по массе  
Table 2. Chemical composition of the coating in the 002 spectrum area, % by weight

C	V	Cr	Mn	Fe	Co	W
2,27	0,06	2,81	0,03	0,92	7,82	86,09

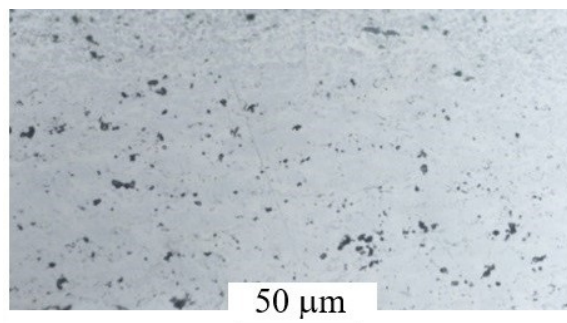


Рис. 4. Микрофотографии шлифа покрытия при измерении пористости  
 Fig. 4. Microphotographs of the coating section when measuring porosity

Таблица 3. Механические свойства основного материала изделия  
 Table 3. Mechanical properties of the base metal of the product

Характеристика	Оригинал	Материал – аналог AISI 4140
Предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа	347	563
Предел прочности $\sigma_b$ , МПа	728	784
Относительное удлинение $\delta_5$ , %	23,2	17,1
Относительное сужение $\psi$ , %	63,1	67,9
Ударная вязкость КСУ <sup>+20</sup> , Дж/см <sup>2</sup>	62,5	176
Твердость, НВ	215	226

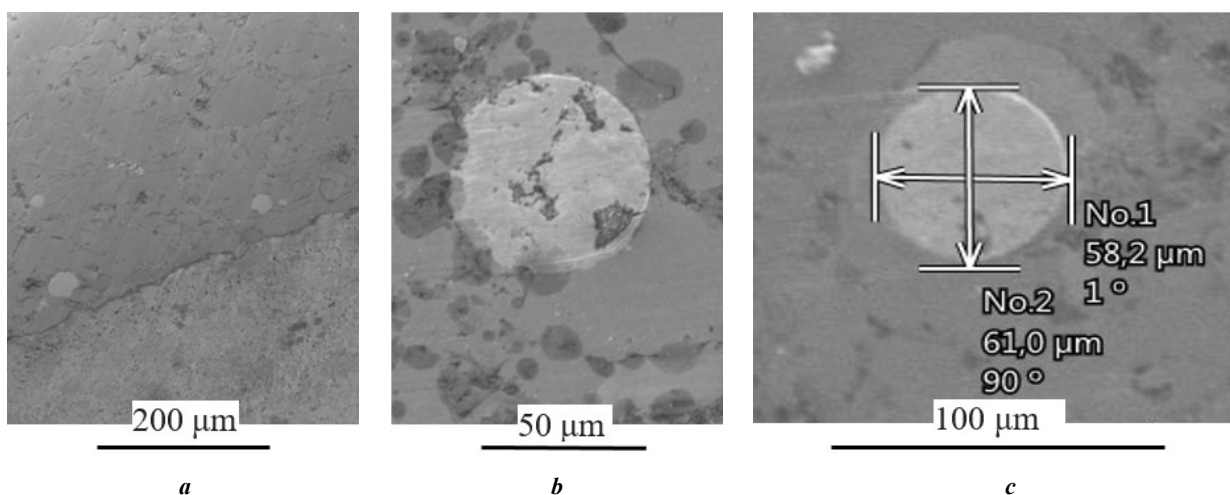
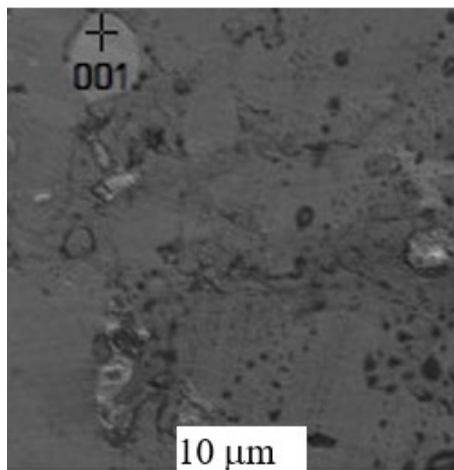


Рис. 5. Строение поверхностного слоя покрытия, полученного методом холодного газопламенного напыления:  
 a, b – общий вид структуры; c – размерность и форма частиц карбида вольфрама ( $\times 500$ )  
 Fig. 5. The structure of the coating surface layer produced by cold gas flame spraying:  
 a, b – structure general view; c – dimensions and shape of the tungsten carbide particles ( $\times 500$ )

При увеличении процентного соотношения карбида вольфрама с 20 до 70 % эквивалентно увеличивается и общая износостойкость покрытия (таблица 5).

Исходя из проведенных металлографических исследований и испытаний на износостойкость, оптималь-

ным составом для упрочнения поверхностного слоя детали «шток компрессора» является композиция Ni–Cr–B–WC с содержанием карбида вольфрама 70 %. Данное покрытие при меньшем содержании количества WC в объеме обеспечивает удовлетворительные



a

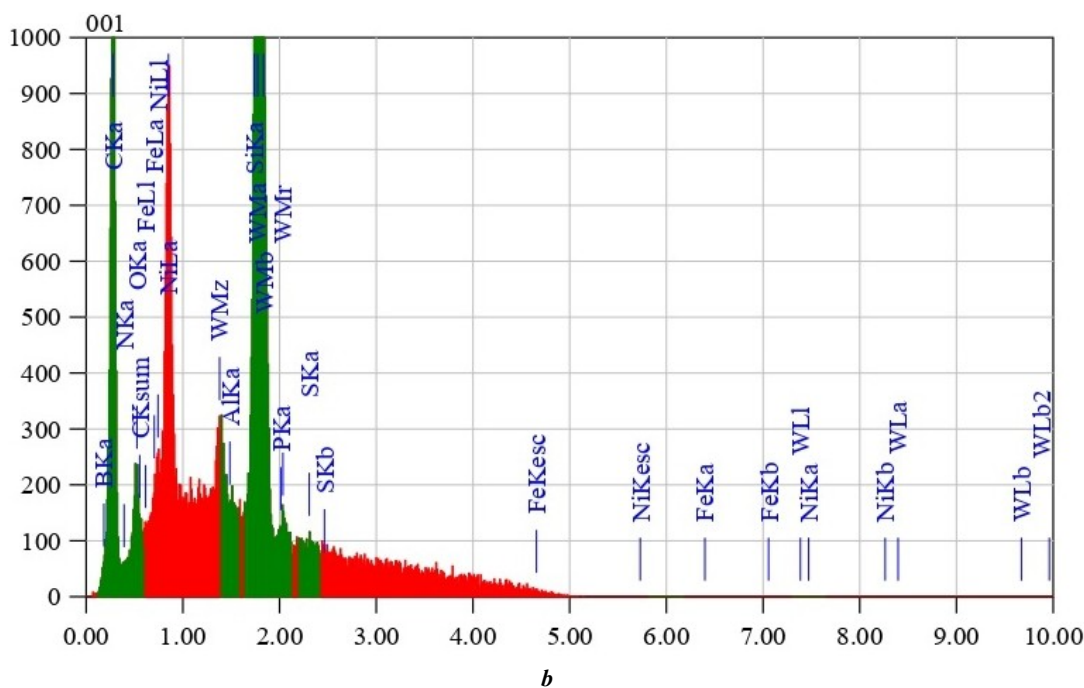


Рис. 6. Результаты микрорентгеноспектрального анализа сферического карбида вольфрама:

a – анализируемый фрагмент покрытия (спектр 001); b – спектрограмма анализируемого фрагмента покрытия (спектр 001)

Fig. 6. The results of X-ray microanalysis of spherical tungsten carbide:

a – an analyzed fragment of the coating (001 spectrum); b – a spectrogram of the analyzed fragment of the coating (001 spectrum)

Таблица 4. Химический состав WC в спектре 001, % по массе  
Table 4. WC chemical composition in the 001 spectrum, % by weight

C	B	Ni	O	W
32,23	2,54	1,05	1,40	62,78

Таблица 5. Зависимость величины изнашивания от количества карбидной фазы в покрытии  
 Table 5. The dependence of the wear value on the carbide phase amount in the coating

Количество карбида вольфрама в покрытии, %	Масса образца, г		Износ, г
	до испытаний	после испытаний	
<b>Опытное напыление</b>			
20	11,45	11,38	0,07
30	11,50	11,43	0,07
50	11,49	11,44	0,05
70	14,65	14,64	0,01
<b>Оригинальный шток</b>			
90	14,57	14,56	0,01

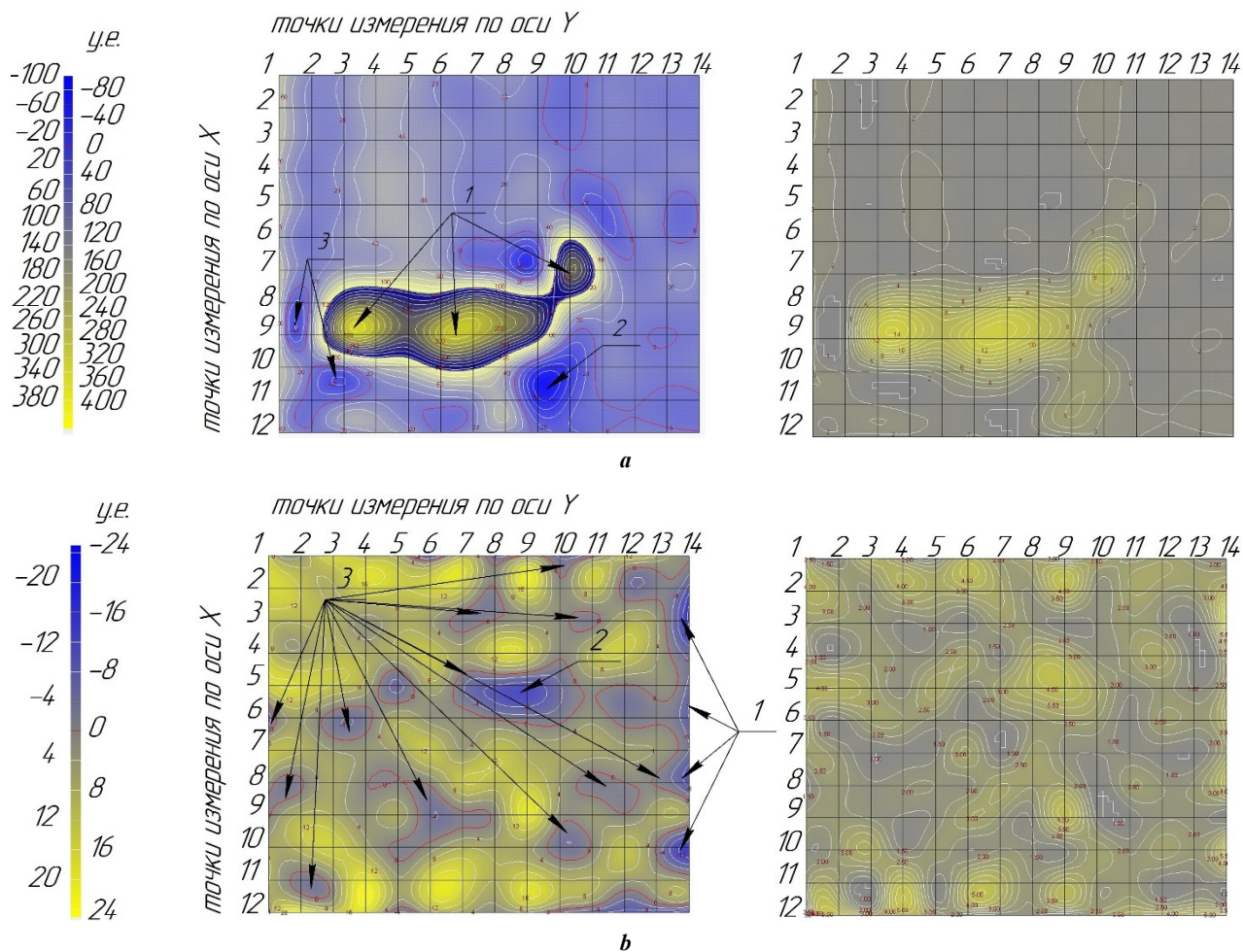


Рис. 7. Картограммы распределения РГМН:

**a** – экспериментального образца; **b** – оригинального штока компрессора:  
 1 – зона краевых дефектов, 2 – зона сжимающих напряжений, 3 – компенсационные зоны

Fig. 7. Cartograms of PMSD distribution:

**a** – of an experimental specimen; **b** – of an original compressor rod:  
 1 – edge defect zone, 2 – compressive stress zone, 3 – compensation zones



и сопоставимые с оригиналом значения микротвердости, не уступает по стойкости к изнашиванию рабочей поверхности за счет применения комбинированной металлической основы Ni–Cr–В вместо кобальтовой связки оригинала, что обеспечивает дополнительную привлекательность разработки с экономической точки зрения.

Результаты замеров РГМН, полученных с помощью сканера (индикатора) механических напряжений STRESSVISION, приведены на рис. 7.

Численные характеристики, полученные при математической обработке карт распределения РГМН в оригинальном штоке и опытном образце, сведены в таблицу 6.

Анализ картограмм распределения остаточных механических напряжений показал, что метод холодного газопламенного напыления, позволивший получить толщину разработанного покрытия, соответствующую оригинальному изделию (в пределах от 0,2 до 0,25 мм), является оптимальным с точки зрения внутренних напряжений на границе «металл – покрытие» (рис. 6). Численные характеристики, полученные при математической обработке карт распределения РГМН, представленные на рис. 8, отражают сравнительное распределение максимальных напряжений по зонам сканирования.

Из анализа данных (рис. 6, рис. 7) следует, что распределение РГМН по поверхности опытного напыленного образца после изготовления равномерное и не превышает 10 у. е. Данные анализа напряженного состояния с оригинального изделия получены на этапе реверс-инжиниринга, отработанного в течение 4 тыс. ч штока компрессора. Оригинальное изделие имеет две локальные зоны напряженного состояния: зону 8, максимальное значение РГМН в которой составляет

346,84 у. е., и зону 6, максимальное значение РГМН в которой равно 225,5 у. е. Однако средний фон распределения напряжений также стабилен и находится в пределах 10–20 у. е. Наличие зон с повышенными значениями РГМН объясняется накопительным эффектом напряжений в локальных зонах трения при эксплуатации. Полученные данные показывают, что у экспериментального образца с поверхностным упрочнением методом холодного газопламенного напыления в процессе нанесения покрытия и последующей его механической обработки формируются незначительные равномерные остаточные механические напряжения в зоне покрытия, не превышающие значения РГМН по сравнению с технологией зарубежного производителя. Это позволяет обоснованно рекомендовать разработанный состав покрытия и способ его нанесения к апробации на пилотной детали.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработка технологии изготовления импортозамещающей детали «шток компрессора» включала: разработку конструкторско-технологической документации, металлографические исследования, инженерно-технические эксперименты [18; 19].

В процессе формирования покрытия методом газопламенного напыления на этапе пластификации и деформирования тугоплавких частиц при скоростном ударе в зоне контакта ранее нанесенных слоев ламелей с поверхностью неминуемо образуются характерные дефекты и свободные полости. Их взаимодействие с атмосферой при оседании пылевидных фракций размером до 80 мкм, а также адсорбция газов на свежесформованных

Таблица 6. Распределение РГМН в оригинальном штоке и напыленном образце  
Table 6. PMSD distribution in the original rod and sprayed specimen

№ зоны	Минимальное значение РГМН		Максимальное значение РГМН		Среднее значение РГМН	
	оригинального штока	напыленного образца	оригинального штока	напыленного образца	оригинального штока	напыленного образца
1	–9	–3	21	16	6	6
2	–9	–16	32	12	12	–2
3	1	–10	60	15	31	3
4	–17	–5	65	16	24	6
5	–27	–11	61	13	17	1
6	–67	–6	225	11	79	3
7	–196	–5	–7	12	–102	3
8	–40	–3	347	18	154	7
9	–28	–2	215	13	94	6
10	–99	–11	60	14	–19	1
11	–36	–8	59	21	23	7

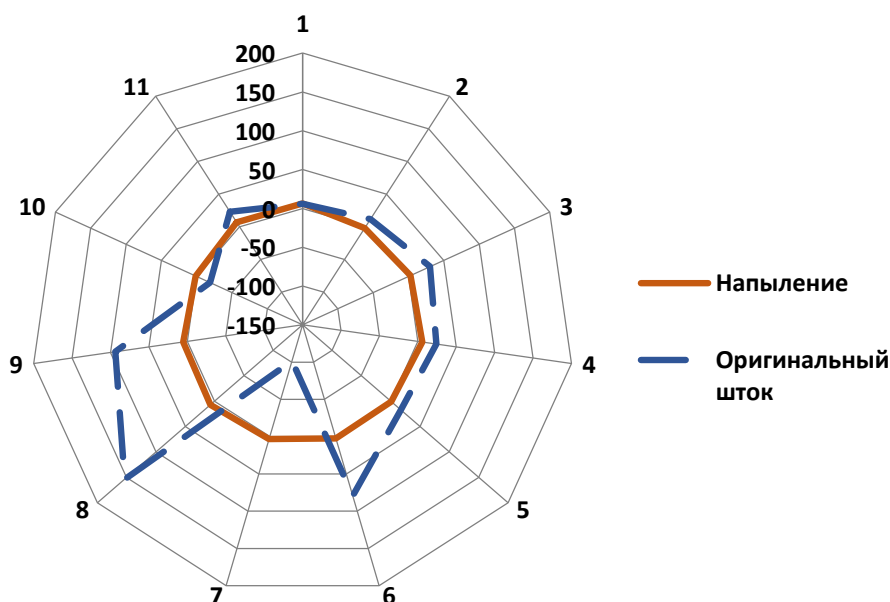


Рис. 8. Сравнительный анализ распределения средних остаточных напряжений в опытном образце и оригинальном изделии

Fig. 8. Comparative analysis of the distribution of average residual stresses in the test sample and the original product

слоях покрытия существенно ухудшают строение, а следовательно, и свойства межслойной зоны покрытия. Уменьшение размера напыляемых частиц позволяет значительно улучшить послойное заполнение покрытия за счет формирования более однородной структуры, повышения ее плотности при одновременном уменьшении объема микропустот. В этой связи выбор фракционного состава и формы порошковых частиц приобретает особое значение.

Так, порошковые композиции для формирования рабочих слоев насосно-компрессорного оборудования должны обеспечивать высокую адгезионную прочность (более 50 МПа), износостойкость и минимальную пористость покрытия. Указанные требования в полной мере можно обеспечить напылением порошковых композиций с включениями карбида вольфрама в рабочем слое. В наших ранних работах [18; 19] уделено внимание сравнению эффективности введения в никелевую матрицу различных по морфологии и гранулометрии частиц карбида вольфрама, показано преимущество введения дисперсных сферических частиц с позиции формирования монолитного поверхностного слоя, исключающего растрескивание, грубые поры и вырывы под нагрузкой. На основании проведенных исследований выявлено, что наилучший результат карбидного упрочнения обеспечивают частицы сферического карбида вольфрама (WC) размером до 50 мкм [17–19], содержащиеся в матрице в пределах 60–70 об. %, что подтверждено настоящими результатами.

Исследования показали, что наличие в напыленном слое никелевой матрицы в виде  $\gamma$ -твердого раствора способствует повышению вязкости разрушения и абразивной стойкости покрытия, а наличие в металлической основе дисперсных высокопрочных сферических карбидных фаз обеспечивает повышенную прочность и износостойкость покрытия в условиях граничного трения и трения без смазки. Сравнительные исследования износостойкости показали, что благодаря упруго-

пластическим свойствам композиционного материала покрытия скорость изнашивания понижается в 1,2–1,3 раза. Повышение износостойкости при постоянном коэффициенте трения связано с упрочнением за счет измельчения структуры и целенаправленного формирования в рабочем слое значительного числа упрочняющих фаз.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. По данным реверс-инжиниринговых исследований оригинального изделия фирмы Dresser-Rand Group (Siemens, Германия) в виде штока дожимной компрессорной станции определена марка основного материала – сталь AISI 4140 (химический состав, мас. %: 0,38–0,43 C; 0,15–0,30 Si; 0,75–1,0 Mn; 0,80–1,10 Cr; 0,15–0,25 Mo; 0,04 S; 0,035 P; остальное – Fe) и технологические особенности изготовления и упрочнения рабочей поверхности за счет нанесения износостойкого вольфрамсодержащего покрытия методом холодного газотермического напыления.

2. Разработан состав износостойкого порошкового покрытия на основе металлической системы Ni–Cr–W с включениями сферического карбида вольфрама (WC). Предложенная технология его нанесения методом холодного газотермического напыления позволила получить поверхностный износостойкий слой 0,2–0,25 мм, обладающий микротвердостью основы в пределах 700 HV<sub>0,1</sub> с равномерным распределением упрочняющих карбидных фаз микротвердостью до 2000 HV<sub>0,1</sub>.

3. Установлено, что карбидное упрочнение никелевой матрицы частицами дисперсного сферического карбида вольфрама WC в пределах 60–70 об. % позволяет улучшить послойное формирование lamellar структуры, повысить плотность и однородность структуры, уменьшить объем свободных микропустот на границе «WC – связка» с 10 до 6 %, согласно анализу пористости покрытия.

4. Предложенное покрытие Ni–Cr–B–WC не уступает по стойкости к изнашиванию оригинальному изделию, обладает определенной экономической привлекательностью, обеспечивая точные геометрические размеры и минимальный градиент напряженного состояния, не превышающий 10 МПа. Указанные технологические преимущества позволили приступить к внедрению технологии поверхностного упрочнения штоков компрессорного оборудования в условиях производства.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Барвинок В.А., Шитарев И.Л., Богданович В.И., Докукина И.А., Карасёв В.М. Срабатываемые, износостойкие и теплозащитные покрытия для деталей газового тракта турбины, компрессора и камеры сгорания ГТД // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С.П. Королёва. 2009. № 3-1. С. 11–28. EDN: [LADTXX](#).
- Yao H.-L., Yang Ch., Yi D.-L., Zhang M.-X., Wang H.-T., Chen Q.-Yu., Bai X.-B., Ji G.-Ch. Microstructure and mechanical property of high velocity oxy-fuel sprayed WC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni coatings // Surface and Coatings Technology. 2020. Vol. 397. Article number 126010. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2020.126010](#).
- Testa V., Morelli S., Bolelli G., Benedetti B., Puddu P., Sassatelli P., Lusvardi L. Alternative metallic matrices for WC-based HVOF coatings // Surface and Coatings Technology. 2020. Vol. 402. Article number 126308. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2020.126308](#).
- Рахадиллов Б.К., Муктанова Н., Журерова Л.Г. Применение технологии HVOF для получения износостойких покрытий на основе WC – обзор // Вестник НЯЦ РК. 2023. № 1. С. 4–14. DOI: [10.52676/1729-7885-2023-1-4-14](#).
- Pereira P., Vilhena L.M., Sacramento J., Senos A.M.R., Malheiros L.F., Ramalho A. Abrasive wear resistance of WC-based composites, produced with Co or Ni-rich binders // Wear. 2021. Vol. 482-483. Article number 203924. DOI: [10.1016/j.wear.2021.203924](#).
- Santos R.F., Ferro Rocha A.M., Bastos A.C., Cardoso J.P., Rodrigues F., Fernandes C.M., Sacramento J., Ferreira M.G.S., Senos A.M.R., Fonseca C., Vieira M.F., Malheiros L.F. The effect of Cr content on the corrosion resistance of WC-Ni-Cr-Mo composites // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2021. Vol. 95. Article number 105434. DOI: [10.1016/j.ijrmhm.2020.105434](#).
- Santos R.F., Ferro Rocha A.M., Bastos A.C., Cardoso J.P., Rodrigues F., Fernandes C.M., Sacramento J., Ferreira M.G.S., Senos A.M.R., Fonseca C., Vieira M.F., Malheiros Luís F. Microstructural characterization and corrosion resistance of WC-Ni-Cr-Mo composite – The effect of Mo // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2020. Vol. 86. Article number 105090. DOI: [10.1016/j.ijrmhm.2019.105090](#).
- Wang D., Zhang B., Jia Ch., Gao F., Yu Yu., Chu K., Zhang M., Zhao X. Influence of carbide grain size and crystal characteristics on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC-CoCr coatings // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2017. Vol. 69. P. 138–152. DOI: [10.1016/j.ijrmhm.2017.08.008](#).
- Chivavibul P., Watanabe M., Kuroda S., Shinoda K. Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC-Co coatings // Surface and Coatings Technology. 2007. Vol. 202. № 3. P. 509–521. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2007.06.026](#).
- Yuan J., Ma Ch., Yang Sh., Yu Zh., Li H. Improving the wear resistance of HVOF sprayed WC-Co coatings by adding submicron-sized WC particles at the splats' interfaces // Surface and Coatings Technology. 2016. Vol. 285. P. 17–23. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2015.11.017](#).
- Ma N., Guo L., Cheng Zh., Wu H., Ye F., Zhang K. Improvement on mechanical properties and wear resistance of HVOF sprayed WC-12Co coatings by optimizing feedstock structure // Applied Surface Science. 2014. Vol. 320. P. 364–371. DOI: [10.1016/j.apsusc.2014.09.081](#).
- Katranidis V., Gu S., Allcock B., Kamnis S. Experimental study of high velocity oxy-fuel sprayed WC-17Co coatings applied on complex geometries. Part A: Influence of kinematic spray parameters on thickness, porosity, residual stresses and microhardness // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 311. P. 206–215. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2017.01.015](#).
- La Barbera-Sosa J.G., Santana Y.Y., Moreno E., Cuadrado N., Caro J., Renault P.O., Le Bourhis E.Le., Staia M.H., Puchi-Cabrera E.S. Effect of spraying distance on the microstructure and mechanical properties of a Colmonoy 88 alloy deposited by HVOF thermal spraying // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 205. № 7. P. 1799–1806. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2010.01.017](#).
- Wang Q., Zhang Sh., Cheng Y., Xiang J., Zhao X., Yang G. Wear and corrosion performance of WC-10Co4Cr coatings deposited by different HVOF and HVAF spraying processes // Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 218. P. 127–136. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2012.12.041](#).
- Varis T., Suhonen T., Jokipii M., Vuoristo P. Influence of powder properties on residual stresses formed in high-pressure liquid fuel HVOF sprayed WC-CoCr coatings // Surface and Coatings Technology. 2020. Vol. 388. Article number 125604. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2020.125604](#).
- Santana Y.Y., La Barbera-Sosa J.G., Staia M.H., Lesage J., Puchi-Cabrera E.S., Chicot D., Bemporad E. Measurement of residual stress in thermal spray coatings by the incremental hole drilling method // Surface and Coatings Technology. Vol. 201. № 5. P. 2092–2098. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2006.04.056](#).
- Крылова С.Е., Плесовских А.Ю., Курносин И.А., Тавтилов И.Ш. Влияние термической обработки на структуру и свойства вольфрамсодержащего покрытия рабочей части нефтегазового оборудования // Черные металлы. 2022. № 12. С. 36–42. DOI: [10.17580/chm.2022.12.05](#).
- Плесовских А.Ю., Крылова С.Е., Оплеснин С.П. Импортзамещающая технология изготовления деталей нефтегазодобывающей отрасли с нанесением износостойких покрытий на основе вольфрама // Вестник современных технологий. 2019. № 2. С. 9–14. EDN: [WJOBJF](#).
- Plesovskikh A.Y., Krylova S.E., Oplesnin S.P., Kurnoskin I.A. Import-substituting technology for ma-

nufacturing parts of the oil and gas industry with the application of tungsten based wear-resistant coatings // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 38. Part 4. P. 1595–1598. DOI: [10.1016/j.matpr.2020.08.161](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.161).

## REFERENCES

- Barvinok V.A., Shitarev I.L., Bogdanovich V.I., Dokukina I.A., Karasev V.M. Wearability, wearproof and heat-shielding coverings for details of the gas path of the turbine, the compressor and the chamber of combustion of gas turbine engine. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo aerokosmicheskogo universiteta im. akademika S.P. Koroleva*, 2009, no. 3-1, pp. 11–28. EDN: [LADTXX](https://elibrary.ru/ladtxx).
- Yao H.-L., Yang Ch., Yi D.-L., Zhang M.-X., Wang H.-T., Chen Q.-Yu., Bai X.-B., Ji G.-Ch. Microstructure and mechanical property of high velocity oxy-fuel sprayed WC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 397, article number 126010. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2020.126010](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126010).
- Testa V., Morelli S., Bolelli G., Benedetti B., Puddu P., Sassatelli P., Lusvarghi L. Alternative metallic matrices for WC-based HVOF coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 402, article number 126308. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2020.126308](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126308).
- Rakhadilov B.K., Muktanova N., Zhurerova L.G. Application of HVOF technology for WC-based wear-resistant coatings – an overview. *Vestnik NYaTs RK*, 2023, no. 1, pp. 4–14. DOI: [10.52676/1729-7885-2023-1-4-14](https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-1-4-14).
- Pereira P., Vilhena L.M., Sacramento J., Senos A.M.R., Malheiros L.F., Ramalho A. Abrasive wear resistance of WC-based composites, produced with Co or Ni-rich binders. *Wear*, 2021, vol. 482-483, article number 203924. DOI: [10.1016/j.wear.2021.203924](https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203924).
- Santos R.F., Ferro Rocha A.M., Bastos A.C., Cardoso J.P., Rodrigues F., Fernandes C.M., Sacramento J., Ferreira M.G.S., Senos A.M.R., Fonseca C., Vieira M.F., Malheiros L.F. The effect of Cr content on the corrosion resistance of WC-Ni-Cr-Mo composites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2021, vol. 95, article number 105434. DOI: [10.1016/j.ijrmhm.2020.105434](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105434).
- Santos R.F., Ferro Rocha A.M., Bastos A.C., Cardoso J.P., Rodrigues F., Fernandes C.M., Sacramento J., Ferreira M.G.S., Senos A.M.R., Fonseca C., Vieira M.F., Malheiros Luís F. Microstructural characterization and corrosion resistance of WC-Ni-Cr-Mo composite – The effect of Mo. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, vol. 86, article number 105090. DOI: [10.1016/j.ijrmhm.2019.105090](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105090).
- Wang D., Zhang B., Jia Ch., Gao F., Yu Yu., Chu K., Zhang M., Zhao X. Influence of carbide grain size and crystal characteristics on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC-CoCr coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2017, vol. 69, pp. 138–152. DOI: [10.1016/j.ijrmhm.2017.08.008](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.08.008).
- Chivavibul P., Watanabe M., Kuroda S., Shinoda K. Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC-Co coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2007, vol. 202, no. 3, pp. 509–521. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2007.06.026](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.06.026).
- Yuan J., Ma Ch., Yang Sh., Yu Zh., Li H. Improving the wear resistance of HVOF sprayed WC-Co coatings by adding submicron-sized WC particles at the splats' interfaces. *Surface and Coatings Technology*, 2016, vol. 285, pp. 17–23. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2015.11.017](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.017).
- Ma N., Guo L., Cheng Zh., Wu H., Ye F., Zhang K. Improvement on mechanical properties and wear resistance of HVOF sprayed WC-12Co coatings by optimizing feedstock structure. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 320, pp. 364–371. DOI: [10.1016/j.apsusc.2014.09.081](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.081).
- Katranidis V., Gu S., Allcock B., Kamnis S. Experimental study of high velocity oxy-fuel sprayed WC-17Co coatings applied on complex geometries. Part A: Influence of kinematic spray parameters on thickness, porosity, residual stresses and microhardness. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 311, pp. 206–215. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2017.01.015](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.015).
- La Barbera-Sosa J.G., Santana Y.Y., Moreno E., Cuadrado N., Caro J., Renault P.O., Le Bourhis E.Le., Staia M.H., Puchi-Cabrera E.S. Effect of spraying distance on the microstructure and mechanical properties of a Colmonoy 88 alloy deposited by HVOF thermal spraying. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 205, no. 7, pp. 1799–1806. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2010.01.017](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.01.017).
- Wang Q., Zhang Sh., Cheng Y., Xiang J., Zhao X., Yang G. Wear and corrosion performance of WC-10Co4Cr coatings deposited by different HVOF and HVAF spraying processes. *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 218, pp. 127–136. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2012.12.041](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.12.041).
- Varis T., Suhonen T., Jokipii M., Vuoristo P. Influence of powder properties on residual stresses formed in high-pressure liquid fuel HVOF sprayed WC-CoCr coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 388, article number 125604. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2020.125604](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125604).
- Santana Y.Y., La Barbera-Sosa J.G., Staia M.H., Lesage J., Puchi-Cabrera E.S., Chicot D., Bemporad E. Measurement of residual stress in thermal spray coatings by the incremental hole drilling method. *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 5, pp. 2092–2098. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2006.04.056](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.04.056).
- Krylova S.E., Plesovskikh A.Yu., Kurnoskin I.A., Tavtilov I.Sh. Influence of heat treatment on the structure and properties of the tungsten-containing coating of the working part of oil and gas equipment. *Chernye metally*, 2022, no. 12, pp. 36–42. DOI: [10.17580/chm.2022.12.05](https://doi.org/10.17580/chm.2022.12.05).
- Plesovskikh A.Yu., Krylova S.E., Oplensin S.P. Import-substituting technology for manufacturing parts of the oil and gas industry with the application of wear-resistant coatings based on tungsten. *Vestnik sovremennykh tekhnologiy*, 2019, no. 2, pp. 9–14. EDN: [WJOBJF](https://elibrary.ru/wjobjf).
- Plesovskikh A.Y., Krylova S.E., Oplensin S.P., Kurnoskin I.A. Import-substituting technology for manufacturing parts of the oil and gas industry with the application of tungsten based wear-resistant coatings. *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 38, part 4, pp. 1595–1598. DOI: [10.1016/j.matpr.2020.08.161](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.161).

## The study of the structure and properties of a wear-resistant gas-thermal coating containing tungsten

© 2023

*Aleksey Yu. Plesovskikh\**, postgraduate student  
*Svetlana E. Krylova*<sup>1</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), Professor  
Orenburg State University, Orenburg (Russia)

\*E-mail: plesovskikh@tehnno-oren.ru

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5303-9780>

Received 14.02.2023

Accepted 08.05.2023

**Abstract:** The paper presents the results of reverse engineering including metallographic, mechanical, and engineering-technical studies of used rods of a compressor produced by the Dresser-Rand company (Siemens, Germany). The study established that the original product is made of AISI 4140 steel with a working coating based on tungsten carbide applied to a depth of 0.2 mm by the HVOF method. The paper contains the results of the development of an import-substituting technological process for producing a wear-resistant powder coating of the Ni–Cr–B–WC system applied by cold gas flame spraying on the surface of a critical unit of compressor equipment in the oil and gas industry. Microanalysis identified that the sprayed spherical WC particles are evenly distributed in the nickel bond without the formation of free cavities at the lamella boundary, retain the size identical to the original powder composition upon the high-speed collision with the substrate, and minimize the level of residual mechanical stresses in the surface layer. The study shows that the sprayed coating has a high microhardness (the bases – 700 HV<sub>0.1</sub>, WC – up to 2000 HV<sub>0.1</sub>), which ensures high wear resistance during operation of the rod in a friction pair. A comparative analysis of the tribological properties of the coatings showed that when changing the shape, particle size distribution, and percentage ratio of tungsten carbide from 20 to 70 % in the nickel matrix, the overall wear resistance of the coating equivalently increases. The authors concluded on the possibility of manufacturing an import-substituting product using the gas flame spraying technology with metallurgical powder compositions containing tungsten. The authors developed an industrial technology for applying a wear-resistant coating on the working surface of a rod made of AISI 4140 steel. The paper presents the results of the analysis of the stress state of a material with a coating produced using the developed technology in comparison with the original product. In the product obtained by the experimental technology, in the process of applying the coating and its subsequent mechanical processing, uniform residual mechanical stresses are formed that do not exceed the value of the difference in the principal mechanical stresses. The paper presents the results of the study obtained both on standard samples and on a pilot part.

**Keywords:** reverse engineering; compressor rod; cold gas flame spraying; wear-resistant tungsten-based coating; tribological properties; residual mechanical stresses.

**For citation:** Plesovskikh A.Yu., Krylova S.E. The study of the structure and properties of a wear-resistant gas-thermal coating containing tungsten. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 2, pp. 89–101. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-4.



## Циклические закономерности проявления акустической эмиссии при плазменно-электролитическом оксидировании Al–Mg сплава в биполярном режиме

© 2023

*Растегаев Игорь Анатольевич*<sup>1</sup>, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий

*Шафеев Марат Равилович*<sup>2</sup>, младший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий

*Растегаева Инна Ивановна*<sup>3</sup>, старший преподаватель кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

*Полунин Антон Викторович*<sup>4</sup>, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий

*Криштал Михаил Михайлович*<sup>5</sup>, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий

Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

\*E-mail: RastIgaev@yandex.ru,  
I.Rastegaev@tltsu.ru

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3807-8105>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4490-6547>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7634-2328>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8484-2456>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7189-0002>

Поступила в редакцию 03.05.2023

Принята к публикации 13.06.2023

**Аннотация:** Проанализированы особенности проявления сигналов акустической эмиссии (АЭ) при плазменно-электролитическом оксидировании (ПЭО) алюминиевого сплава AlMg6 в биполярном (анодно-катодном) импульсном режиме внутри каждого цикла приложения напряжения. Исследован диапазон режимов ПЭО, который практически полностью перекрывает все типовые технологические режимы обработки алюминиевых сплавов по плотностям тока (6–18 А/дм<sup>2</sup>) и токовому соотношению в полупериодах (0,7–1,3), что позволило зафиксировать и изучить АЭ, сопровождающую формирование оксидных слоев различного назначения. Впервые благодаря регистрации АЭ выявлена новая стадия ПЭО, на которой отсутствует микродуговой пробой до подложки, но которая сопровождается приростом толщины слоя и природа которой пока не выяснена. По известным признакам стадий оксидирования систематизированы повторяющиеся формы проявления АЭ в циклах воздействия и установлено пять их типов и три подтипа. Показано, что используемый сегодня подход установления стадий ПЭО по параметру «амплитуда акустической эмиссии» обладает большой погрешностью, так как не учитывает форму сигналов и полупериод их регистрации. Поэтому разработан и апробирован подход анализа кадров АЭ синхронно с циклами изменения формовочного напряжения при ПЭО и предложен новый параметр «акустико-эмиссионная медиана», позволяющий выявить основные типы и подтипы сигналов, сопровождающих стадии оксидирования. Выполнено экспериментальное исследование предложенного параметра оценки АЭ для обнаружения названных стадий ПЭО, которое подтвердило работоспособность, большую точность и чувствительность предложенного параметра к подтипам сигналов АЭ, регистрируемых на катодной стадии «мягкого искрения». Последнее представляет особый интерес, так как является средством исследования данной стадии оксидирования с разрешающей способностью, равной циклу воздействия.

**Ключевые слова:** алюминиевый сплав; плазменно-электролитическое оксидирование; акустическая эмиссия; микродуговые разряды.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10262, <https://rscf.ru/project/20-79-10262/>).

**Для цитирования:** Растегаев И.А., Шафеев М.Р., Растегаева И.И., Полунин А.В., Криштал М.М. Циклические закономерности проявления акустической эмиссии при плазменно-электролитическом оксидировании Al–Mg сплава в биполярном режиме // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 2. С. 103–116. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-8.

### ВВЕДЕНИЕ

Сегодня одним из актуальных вопросов технологии плазменно-электрического, или микродугового, оксидирования (ПЭО или МДО) поверхности изделий из металлов вентильной группы (Al, Mg, Ti, Zr, Nb и др.) является обеспечение мониторинга процесса формирования многофункционального оксидного «покрытия»

(оксидного слоя). Под многофункциональностью покрытий, согласно [1], понимается возможность их применения в разных областях науки и техники при условиях, резко отличающихся по основным повреждающим факторам (механико-химическим, химико-тепловым, механо-электрическим и т. д.). Известно [2], что способность сопротивляться воздействию внешних и внутренних повреждающих факторов обеспечивают

физико-химические свойства оксидных слоев (адгезия, твердость, износостойкость и др.), которые, в свою очередь, определяются комплексом характеристик и факторов – структурных (толщиной, пористостью, остаточными микронапряжениями и др.), фазовых (качественным и количественным составом), морфологией самого слоя и его дефектностью [2]. Многими авторами показано, что однородность свойств оксидных слоев по толщине (подслоям) зависит от параметров процесса ПЭО, а именно частоты формовочных импульсов и плотности тока [3], наличия катодной составляющей тока [4; 5] и ее мощностного соотношения с анодной составляющей [6], состава электролита [7] и его качества [8], которые в совокупности определяют типы формирующихся разрядов и их мощность [9]. В частности, в [3] установлено, что применение повышенных плотностей тока ( $70\text{--}90\text{ А/дм}^2$ ) в сочетании с высокими частотами формовочных импульсов (вплоть до  $900\text{ Гц}$ ) приводит к снижению пористости и неоднородности оксидных слоев за счет снижения поверхностной плотности микроразрядов. В [4; 5] авторы установили, что повышение катодной составляющей при ПЭО алюминиевого сплава и переход в режим «мягкого искрения» (“soft sparking”) может приводить к возникновению развитой наноразмерной пористости в сочетании с уплотнением барьерного слоя на границе раздела «металлическая подложка – оксидный слой» [4], что наблюдается и при ПЭО магниевого сплава [6]. В [5] было обнаружено, что катодный полупериод (отрицательная поляризация) при ПЭО алюминиевого сплава приводит к дополнительному образованию гидроксида алюминия со снижением сопротивления микродуговому пробое барьерного слоя и последующему образованию устойчивых модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в результате дегидратации  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в анодном полупериоде и к уплотнению барьерного слоя, что в итоге улучшает однородность и защитные свойства оксидных слоев. Таким образом, возможность *in situ* мониторинга процесса ПЭО, распознавания его стадии, типа микродугового пробоя и возникающего микродугового разряда (МДР) позволяет установить механизм окисления поверхности и формирования оксидного слоя в данный момент времени, а значит, на этапе отработки режимов ПЭО организовать обратную связь для управления энергией, выделяющейся в каналах пробоя МДР непосредственно в процессе окисления, т. е. управлять качеством и функциональными свойствами оксидных слоев.

В настоящее время уже предложено и апробировано несколько методов мониторинга процесса ПЭО: отслеживание электрических параметров в цепи ПЭО [10; 11], электрическая импедансная спектроскопия оксидных слоев [12], отслеживание интенсивности свечения с использованием высокоскоростной фотовидеофиксации [13; 14], регистрация фото-ЭДС [15], оптико-эмиссионная спектроскопия [16], инфракрасная термометрия [17], мониторинг толщины покрытия разными бесконтактными способами [18], акустическое излучение (АЭ в звуковом и ультразвуковом диапазонах). Звуковой диапазон используется редко по сравнению с ультразвуковым, так как обладает существенно более низкой помехозащищенностью [19], поэтому в настоящей работе рассматривается АЭ только в ультразвуковом диапазоне.

Отслеживание АЭ представляется одним из наиболее перспективных методов мониторинга ПЭО, так как упругие волны сопровождают процесс релаксации запасенной энергии при достаточно широком спектре известных физико-химических явлений [20]. Однако, насколько нам известно, в работах по исследованию АЭ при ПЭО пока удалось установить только первичную корреляцию стадий окисления с интегральными характеристиками акустического излучения без детализации особенностей регистрируемых АЭ сигналов на них. Так, в [21; 22] обсуждается связь акустического излучения с режимами ПЭО в категориях «увеличения» и «снижения» его уровня даже без уточнения параметров оценки сигналов АЭ. В [23] с помощью АЭ пороговым методом была показана корреляция сигналов АЭ с этапом развития формовочных разрядов (искрением, микродуговыми и дугowymi разрядами), а в [24] – корреляция трендов накопления счетов при АЭ и кинетики роста оксидных слоев на сплаве Д16. В [25] авторы показали, что с ростом толщины оксидного слоя наблюдается смещение акустического сигнала в более низкочастотную и высокоамплитудную область, что, по их мнению, свидетельствует о локализации и повышении мощности единичного МДР. В [26] акустико-эмиссионный мониторинг процесса ПЭО и критериальная оценка изменения амплитуды АЭ позволили повысить качество оксидных слоев и его воспроизводимость на сплаве Д16АТ. В [27; 28] на фоне отслеживания трендов изменения энергии АЭ сделана попытка разделения акустических сигналов на импульсный и непрерывный (резонансный) виды с последующим описанием их параметрами: амплитуда, энергия, время нарастания и частота при пике. В [29] представлены предварительные результаты записи сигналов АЭ, полученных при ПЭО образцов АМг6, и, в частности, установлена синхронность регистрации сигналов АЭ с циклом воздействия и показана корреляция их временного положения с визуальными наблюдениями и литературными данными оптических измерений с использованием фотовидеофиксации и фото-ЭДС, а также электрическими параметрами ПЭО. Однако выявление стадий протекания процесса ПЭО путем сопоставления их визуальных признаков с амплитудными признаками АЭ дает существенную ошибку в идентификации стадии и требует более детального понимания проявления АЭ внутри цикла воздействия.

Анализ обозначенных работ показал, что параметрические распределения использованных основных параметров оценки АЭ существенно перекрываются (накладываются), поэтому построение на них диагностических признаков стадий ПЭО имеет высокую вероятность ошибки в идентификации типа формирующихся МДР. Следовательно, для повышения чувствительности метода АЭ требуются другие подходы к оценке акустических сигналов.

Цель работы – выявление особенностей акустической эмиссии в цикле биполярного импульсного электрического воздействия на окислируемый материал (на примере алюминиевого сплава АМг6) при плазменно-электролитическом окислении (ПЭО) как основы разработки нового метода контроля ПЭО для сокращения времени подбора его оптимального режима за счет более точного выявления границ различных стадий процесса окисления.



## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Предметом исследований является АЭ, сопровождающая формирование оксидных слоев на Al–Mg сплаве AMg6 (зарубежный аналог – сплав 1560, химический состав, мас. %: 6,2 Mg; 0,65 Mn; 0,5 Ti; 0,4 Si; 0,3 Fe; 0,18 Zn; 0,087 Cu; Al – основа) при различных режимах биполярного анодно-катодного импульсного воздействия.

Образцы для исследований имели габаритные размеры  $(140 \times 20 \times 6)$  мм<sup>3</sup>, которые с целью установки датчика АЭ непосредственно на образец погружались в электролит не полностью. В результате при ПЭО оксидировалась только часть образца размерами  $(60 \times 20 \times 6)$  мм<sup>3</sup>. Оставшаяся часть образца изолировалась с помощью электроизоляционного лака и эпоксидной смолы, которая служила контактной средой и держателем датчика АЭ на образце.

ПЭО проводили на оригинальной исследовательской установке, изготовленной в Тольяттинском государственном университете, состоящей из: ванны из нержавеющей стали объемом 15 л, внешней системы охлаждения на базе теплообменника типа «жидкость/жидкость» и циркуляционного насоса для термостатирования электролита; импульсного инверторного источника тока питания пиковой мощностью 40 кВт с компьютерной системой управления режимами ПЭО по току и напряжению в специализированном программном обеспечении LabVIEW. В работе использовался биполярный (анодно-катодный) импульсный режим формирования оксидных слоев как наиболее эффективный и перспективный с точки зрения получения наилучшего качества и свойств оксидных слоев, а также позволяющий без учета катодной составляющей перенести полученные результаты анализа АЭ на анодный режим ПЭО.

Экспериментальными постоянными при всех режимах ПЭО являлись частота импульсов формовочного тока – 500 Гц, т. е. длительность цикла воздействия при ПЭО – 2 мс; коэффициент заполнения периода импульсов технологического тока – 65 %; соотношение длительностей катодного и анодного формовочных импульсов – 55 %/45 % соответственно; паузы между катодным и анодным импульсом – 50 %; состав электролита и его температура; длительность ПЭО – 180 мин.

Варьировали в эксперименте среднеквадратичную плотность тока  $j$ , А/дм<sup>2</sup> (6; 9; 12; 15 и 18 А/дм<sup>2</sup>) через образец и соотношение токов в катодном и анодном полупериодах  $C/A$  (0,70; 0,85; 1,00; 1,15 и 1,30), которые задавались при инициации процесса ПЭО и далее поддерживались постоянными системой управления установки. Итого АЭ регистрировали в 25 режимах ПЭО, которые практически полностью перекрывают известные и применяемые на сегодня режимы формирования оксидных слоев на алюминиевых сплавах и, следовательно, все стадии процесса ПЭО (анодную пассивацию, анодное искрение, анодно-катодное МДО и режимы мягкого искрения [30]) и типы МДР (анодное искрение, анодный микродуговой и катодный микродуговой разряды, анодный дуговой и катодный дуговой разряды, а также разряды типов А, В и С [31; 32]).

В качестве электролита применяли водный раствор на основе гидроксида калия КОН (3 г/л), пирофосфата натрия  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$  (8 г/л) и метасиликата натрия

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (12 г/л). Температура электролита в ходе ПЭО поддерживалась внешней системой охлаждения на уровне  $(285 \pm 3)$  К.

АЭ регистрировалась непосредственно с образца, что определяло минимальные коэффициенты искажения и затухания сигналов. Акустические сигналы преобразовывались в электрические с помощью пьезоэффекта датчиком П111-(0,02-0,3) (Россия) с полосой пропускания 20–800 кГц с основной чувствительностью в диапазоне частот до 300 кГц. Далее сигналы усиливались двухкаскадным широкополосным фильтром-усилителем MSAE-FA010 (Россия), оцифровывались и записывались кадрами длительностью 40 мс (20 полных циклов воздействия) через 1 мин с помощью 12-битной платы аналого-цифрового преобразования (АЦП) Advantech PCI-1714 (Тайвань) при частоте дискретизации 2 МГц, что обеспечивало частотный диапазон анализа АЭ до 1 МГц. Таким образом, в отличие от работ, использовавших пороговый способ регистрации АЭ, пропуск в записи изменения АЭ внутри зарегистрированных циклов воздействия в наших исследованиях был исключен. При этом на АЭ кадр записи равного цикла воздействия приходится 4000 отсчетов ( $4000 \text{ отсч.} / 2 \text{ МГц} = 2 \text{ мс}$ ). Синхронно с акустическими сигналами с помощью того же АЦП записывались кадры изменения напряжения и тока также по циклам ПЭО.

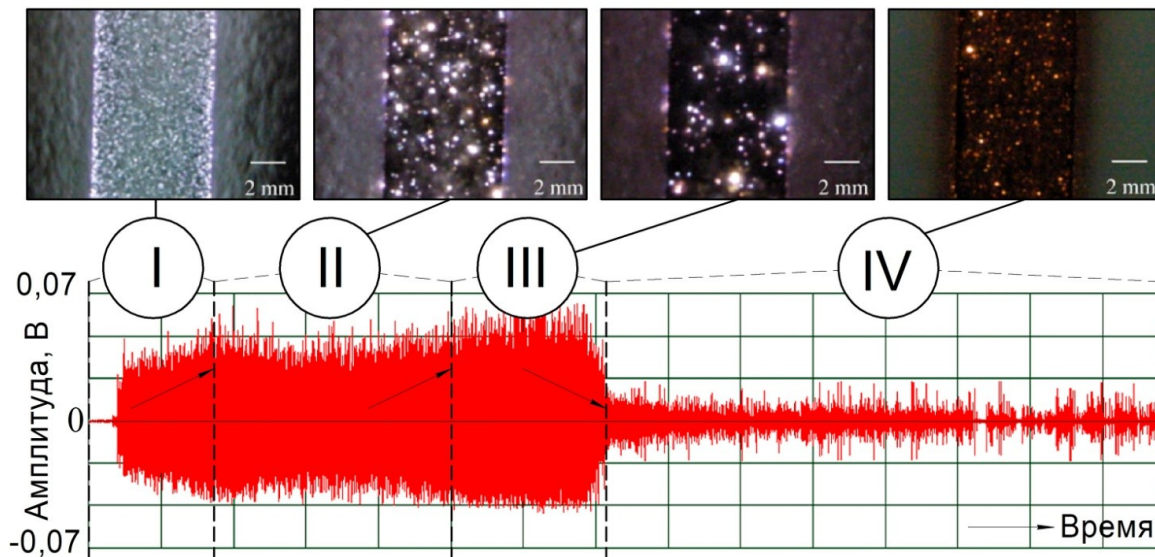
Подробно технические особенности и проблемы получения сигнала АЭ и защиты датчика в условиях нахождения оксидируемого образца в электролите описаны нами в работе [29].

Измерения толщин оксидных слоев проводили с помощью вихревого толщиномера Константа К6 (Россия) с датчиком-преобразователем ПД1, а также на поперечных металлографических шлифах с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JCM-6000 Neoscope II (Япония). Измерения микротвердости HV 0,1 проводили на поперечных шлифах в соответствии с ГОСТ Р 8.748-2011 на динамическом микротвердометре Shimadzu DUN-211S (Япония). Износостойкость (линейную интенсивность изнашивания) оценивали по методике ASTM G133 на трибометре Nanovea TRB-50N (США). Более подробно особенности измерения толщин, твердости и износостойкости полученных оксидных слоев по указанным методикам и полученные результаты описаны в [33; 34].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Амплитудно-временные особенности АЭ при ПЭО

Регистрация АЭ совместно с визуальным отслеживанием процесса ПЭО показала, что основным стадиям ПЭО присущи характерные признаки сигналов АЭ, которые эволюционируют синхронно с наблюдаемыми МДР (рис. 1). В начальный момент времени происходит пассивация поверхности анода и формирование «барьерного слоя» в результате химического анодирования и первичных микродуговых пробоев, что сопровождается возникновением и быстрым нарастанием амплитуды АЭ (рис. 1, стадия I). По мере «укрепления» барьерного слоя с одновременным образованием оксидного слоя МДР усиливаются, начинают объединяться в каскады



**Рис. 1.** АЭ признаки стадий ПЭО в эксперименте и визуальные признаки микродуговых разрядов на образце при ПЭО в схожих условиях [14]:

I – анодная пассивация и начало искрения; II – ПЭО с выраженными микродуговыми разрядами;  
III – стадия анодно-катодного ПЭО; IV – стадия «мягкого искрения» (“soft sparking”).

Длительность развертки записи по горизонтальной оси – 180 мин

**Fig. 1.** AE signs of PEO stages in the experiment and visual signs of microarc discharges on the sample during PEO under similar conditions [14]:

I – anodic passivation and the beginning of sparking; II – PEO with the pronounced microarc discharges;  
III – anode-cathode PEO stage; IV – “soft sparking” stage.

Record sweep duration along the OX (horizontal) axis – 180 minutes

и даже переходить в отдельные (точечные) дуговые разряды на стадиях II и III (рис. 1), что сопровождается сигналами АЭ практически постоянной (рис. 1, стадия II) и повышенной (рис. 1, стадия III) амплитуды. Затем для большинства исследованных режимов наступает стадия IV с резким падением амплитуды сигнала АЭ, что совпадает с практически полным визуальным исчезновением горящих МДР и переходом процесса ПЭО в режим «мягкого искрения» (“soft sparking”).

В процессе сопоставления разверток записей АЭ и временных меток стадий I–IV (рис. 1), полученных при визуальных наблюдениях изменения свечения образца в ходе ПЭО, были сформированы АЭ признаки границ стадий ПЭО (рис. 1). В качестве образцовых визуальных границ стадий ПЭО были приняты стоп-кадры скоростной видеозаписи, приведенные в [14] и аналогичные нашему эксперименту. Установлено, что за АЭ признак границы перехода от стадии I к стадии II ПЭО можно принять первый пик АЭ, наблюдаемый после начала оксидирования (рис. 1, стадия I). За АЭ признак границы перехода от стадии II к стадии III ПЭО – начало второго пика АЭ, сопоставимого с уровнем первого пика АЭ или превышающего его (рис. 1, стадия II). За АЭ признак границы перехода от стадии III к стадии IV ПЭО – начало участка записи с резким падением амплитуды АЭ (рис. 1, стадия III). Однако видно (рис. 1), что амплитудные «метки» и оценки течения ПЭО имеют временную неоднозначность и, соответственно, дают погрешность при in situ мони-

торинге процесса, поэтому их применение недопустимо в случае необходимости жесткого ограничения по переходу с одной стадии на другую для достижения именно нужного комплекса функциональных свойств слоя.

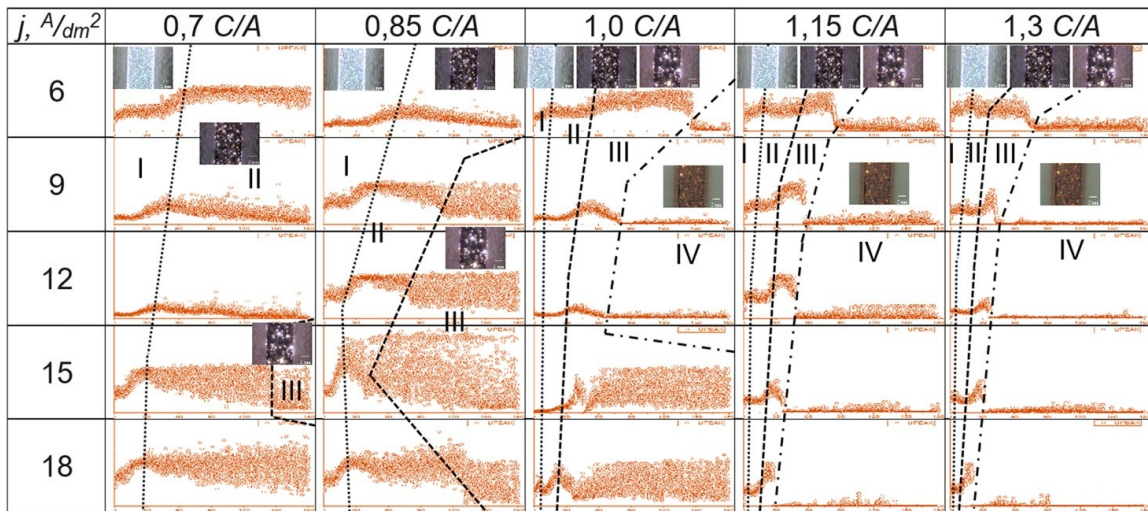
Результаты разделения исследованных вариантов ПЭО на стадии с использованием приведенных на рис. 1 амплитудных АЭ признаков представлены на рис. 2.

### Циклические закономерности проявления АЭ при ПЭО

Если синхронизировать запись АЭ с циклами изменения напряжения так, чтобы начало кадра записи АЭ приходилось на начало анодного полупериода импульса ПЭО, а длина кадра записи АЭ была равна полной длительности цикла воздействия, то все наблюдаемые на различных режимах ПЭО сигналы АЭ по местоположению в цикле воздействия можно разделить на анодные, анодно-катодные и катодные. При этом из-за того, что время записи АЭ больше длительности пакета сигналов, по форме они все становятся импульсного (дискретного) вида (рис. 3). Сигналы непрерывного вида при таком подходе записи и анализе АЭ не наблюдались. Отметим, что исчезновение сигнала АЭ наблюдается как при смене полярности формовочного импульса, так и во время самого импульса (рис. 3).

Все особенности внешнего вида сигналов, зарегистрированных на исследованных режимах ПЭО, можно свести к формам, представленным на рис. 3.

Отдельно отметим, что на рис. 3 в осцилляции на кривой формовочного напряжения  $V(t)$  (синяя линия)



**Рис. 2.** Общий характер изменения амплитуды АЭ в 25 режимах ПЭО, отличающихся плотностью тока  $j$ ,  $A/dm^2$  и соотношением токов в полупериодах  $C/A$ , при длительности окисления 180 мин с разделением на стадии согласно визуальным и амплитудным АЭ признакам, показанным на рис. 1.

Размер осей на графиках фиксированный: по оси  $Ox$  – 180 мин, по оси  $Oy$  – 0,15 В

**Fig. 2.** General nature of the change in the AE amplitude in 25 PEO modes, differing in current density  $j$ ,  $A/dm^2$  and the ratios of the positive to negative pulse currents  $C/A$ , at the oxidation duration of 180 minutes with a division into stages according to the visual and amplitude AE features shown in Fig. 1.

The sizes of the axes on the graphs are fixed: along the  $Ox$  (horizontal) axis – 180 minutes, along the  $Oy$  (vertical) axis – 0.15 V

связаны со схмотехническими особенностями источника питания и не наблюдались в проводимом эксперименте, что связано с конструкцией источника питания, отличной от применяемого в [15].

На стадии I ПЭО с визуальными признаками анодирования и начала анодного искрения (рис. 1 и 2) во всех исследованных режимах сигналы АЭ регистрируются только в анодном полупериоде ( $U_A$ ) (рис. 3 а). Сигналы АЭ представляют собой пачку перекрывающихся импульсных сигналов с приблизительно равной амплитудой, затухающей по мере снижения амплитудного напряжения формовочного импульса (рис. 3 а, I). Длительность пачки АЭ сигналов стадии I ПЭО занимает порядка 60 % длительности полупериода цикла, и ее начало смещено от начала цикла. Смещение начала и конца пачки АЭ сигналов от границ анодного полупериода свидетельствует о наличии минимального напряжения, необходимого для начала процесса окисления, а постепенное увеличение и уменьшение амплитуды в начале и конце пачки АЭ сигналов – о постепенном увеличении/уменьшении масштаба процессов или же его волнообразности, т. е. когда в рамках одного полупериода возникает несколько «волн», или каскадов, МДР.

АЭ сигналы данного вида сведены в таблицу 1 и параметрически в амплитудно-временной области для стадии I удовлетворяют условию (1) в этой таблице. АЭ признаки стадии I ПЭО (в зависимости от режима) наблюдаются до толщин оксидных слоев 0,4–14,0 мкм, а далее процесс переходит на стадию II.

На стадии II ПЭО с четкими визуальными признаками возникновения МДР, отличающихся большей яркостью и интенсивностью перемещения по аноду по сравнению со стадией I, также регистрируются сигналы АЭ только в анодном полупериоде ( $U_A$ ) (рис. 3 а, II). По виду они часто близки к форме сигналов стадии I ПЭО, но имеют явно выраженные высокоамплитудные им-

пульсы (рис. 3 а, II). По длительности пачки АЭ сигналы на стадии II ПЭО занимают от 60 до 100 % длительности анодного полупериода (полупериода), и их начало также смещено от начала цикла. При этом высокоамплитудные АЭ импульсы (выбросы) регистрируются в разных частях пачки АЭ сигналов. Параметрически в амплитудно-временной области АЭ сигналы стадии II ПЭО удовлетворяют условию (2) в таблице 1.

На стадии III ПЭО (рис. 3 а, III) АЭ имеет различные пачки сигналов в анодном ( $U_A$ ) и катодном ( $U_{C0}$ ) полупериодах цикла воздействия, т. е. с помощью АЭ фиксируются зажигающиеся МДР в обоих полупериодах. Основным АЭ признаком этой стадии является то, что суммарная энергия (мощность) сигналов в анодном полупериоде выше, чем в катодном (рис. 3 а, III), поэтому параметрически в амплитудно-временной области АЭ сигналы данного вида удовлетворяют условию (3) в таблице 1. Так же, как и в анодной части, в катодном полупериоде сигналы АЭ ( $U_{C0}$ ) не имеют циклической повторяемости по времени и могут находиться в любой части катодного полупериода (импульс  $U_{C0}$  на рис. 3). Данное поведение можно объяснить необходимостью достижения заданного тока в катодном полупериоде, которое не может быть обеспечено только процессом течения электронов через микропористые каналы в образце. Как следствие, при достижении некоторой толщины оксидного слоя (порядка 20–50 мкм) в катодном полупериоде амплитудные напряжения достигают 200–250 В, что достаточно для пробоя барьерного слоя и приводит к зажиганию МДР с сопутствующим резким увеличением тока [32]. АЭ признаки стадии III ПЭО в зависимости от режима ПЭО в проведенном эксперименте начинают проявляться на толщинах покрытий 2,7–51,5 мкм, что существенно уточняет момент зажигания катодных МДР при ПЭО алюминиевого сплава относительно данных работы [32].

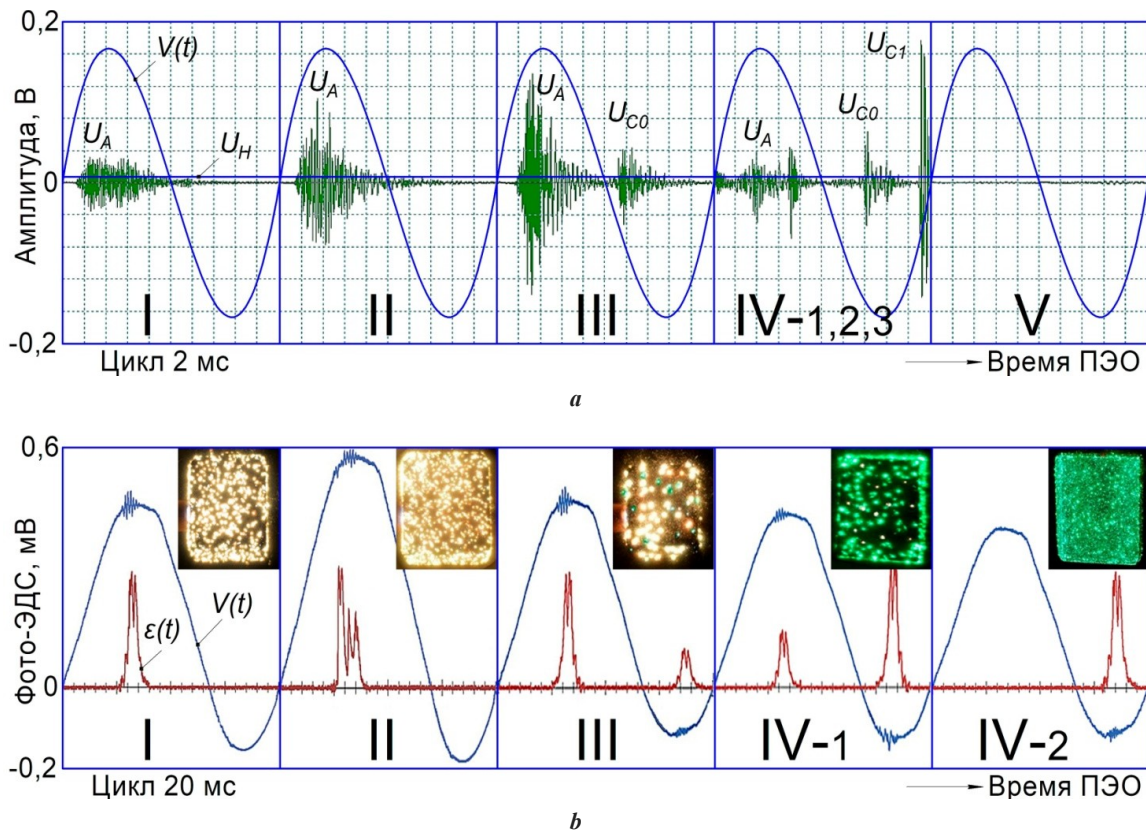


Рис. 3. Основные формы проявления АЭ, наблюдаемой на стадиях ПЭО I–V (а), и сравнение с данными [15] по регистрации фото-ЭДС  $\epsilon(t)$  с видеокдрами стадий ПЭО при схожих условиях (б).

I–V – установленные по АЭ признакам стадии режима ПЭО;

$U_A$  и  $U_{C1}$  – амплитуда сигнала АЭ в анодном и катодном полуциклах;

$U_N$  – среднеквадратичное значение шума;

$U_H$  или черная линия – среднеквадратичное значение сигналов АЭ на начало ПЭО;

$V(t)$  или синяя линия – кривая изменения формовочного напряжения, показывающая анодную и катодную часть цикла воздействия.

$U_A$ ,  $U_{C1}$ ,  $U_H$  и  $U_N$  отсчитываются в В или дБ относительно 1 мкВ в соответствии с ГОСТ 55045-2022.

В последнем случае те же величины обозначаются как  $L_{U_A}$ ,  $L_{U_{C1}}$ ,  $L_{U_H}$  и  $L_{U_N}$

Fig. 3. The main forms of AE signals observed at I–V PEO stages (a) and the comparison with the data [15] on recording photo-EMF  $\epsilon(t)$  with video frames of PEO stages under similar conditions (b).

I–V – PEO mode stages discovered by AE features;

$U_A$  and  $U_{C1}$  – the AE signal amplitude in the anode and cathode half cycles;

$U_N$  – noise RMS value;

$U_H$  or the black line – RMS value of AE signals at the beginning of PEO;

$V(t)$  or the blue line – the voltage change curve showing the anode and cathode parts of the exposure cycle.

$U_A$ ,  $U_{C1}$ ,  $U_H$  and  $U_N$  are measured in V or dB of reference 1 mV in accordance with

Russian National Standard GOST 55045-2022. In the latter case, the same magnitudes are marked as  $L_{U_A}$ ,  $L_{U_{C1}}$ ,  $L_{U_H}$  and  $L_{U_N}$

Главным отличием стадии IV ПЭО («мягкое искрение» / “soft sparking” [14; 22]) от предыдущих является то, что АЭ имеет энергию (мощность) сигналов в катодном полупериоде выше, чем в анодном (рис. 3 а, IV). Учитывая это общее условие сигналов типа IV, здесь выявлены следующие подтипы: IV-1 – АЭ фиксируется в анодном и катодном полупериодах и удовлетворяет условию (4) (таблица 1); IV-2 – АЭ присутствует только в катодном полупериоде, т. е. выполняется условие (5) (таблица 1); IV-3 – фиксируются АЭ сигналы типа IV-2, в которых помимо катодных сигналов  $U_{C0}$  с описанными выше признаками на стадиях III и IV ПЭО наблюдается сигнал  $U_{C1}$  (рис. 3 а, IV). Физическая природа сигналов  $U_{C1}$  пока не вполне понятна и требует дополни-

тельных исследований, но по времени они регистрируются всегда в конце катодного полупериода. Параметрически в амплитудно-временной области АЭ сигналы типа IV-3 удовлетворяют условию (6) (таблица 1).

Известно [4; 32], что МДР в катодном полупериоде возникает при толщине покрытия более 40÷50 мкм, что согласуется со временем появления АЭ сигналов стадии IV с нашими измерениями толщины покрытий [29; 34], но только на режимах 0,7 С/А и 0,85 С/А при плотностях тока 9÷18 А/дм<sup>2</sup>. На остальных режимах (С/А=1,0; 1,15 и 1,3), где есть стадия IV ПЭО, АЭ сигналы данного типа начинают регистрироваться при толщинах покрытия от 8,8÷36,9 мкм, т. е. на них стадия «мягкого искрения» начинает возникать существенно раньше.

Таблица 1. Стадии ПЭО и параметрические условия сигналов АЭ в них  
Table 1. PEO stages and parametric conditions of AE signals in them

Стадия ПЭО	Тип АЭ	Параметрические условия идентификации стадий ПЭО в амплитудно-временной области АЭ
I	I	$L_{U_H} > L_{U_N} + 3\text{дБ}; L_{U_A} < L_{U_H} + 6\text{дБ}; L_{U_{C0}} \text{ и } L_{U_{C1}} \leq L_{U_N} + 3\text{дБ}$ (1)
II	II	$L_{U_H} > L_{U_N} + 3\text{дБ}; L_{U_A} > L_{U_H} + 6\text{дБ}; L_{U_{C0}} \text{ и } L_{U_{C1}} \leq L_{U_N} + 3\text{дБ}$ (2)
III	III	$L_{U_A} > L_{U_N} + 3\text{дБ}; L_{U_{C0}} > L_{U_N} + 3\text{дБ}; L_{U_{C0}} < L_{U_A}; L_{U_{C1}} \leq L_{U_N} + 3\text{дБ}$ (3)
IV	IV-1	$L_{U_A} > L_{U_N} + 3\text{дБ}; L_{U_{C0}} > L_{U_N} + 3\text{дБ}; L_{U_{C0}} \geq L_{U_A}; L_{U_{C1}} \leq L_{U_N} + 3\text{дБ}$ (4)
	IV-2	$L_{U_A} \leq L_{U_N} + 3\text{дБ}; L_{U_{C0}} > L_{U_N} + 3\text{дБ}; L_{U_{C1}} \leq L_{U_N} + 3\text{дБ}$ (5)
	IV-3	$L_{U_A} \leq L_{U_N} + 3\text{дБ}; L_{U_{C0}} > L_{U_N} + 3\text{дБ}$ или $L_{U_{C0}} \leq L_{U_N} + 3\text{дБ}; L_{U_{C1}} > L_{U_N} + 3\text{дБ}$ (6)
V	V	$L_{U_A} = L_{U_{C0}} = L_{U_{C1}} \leq L_{U_N} + 3\text{дБ}$ (7)

Примечание.  $L_{U_A}$ ,  $L_{U_{C0}}$  и  $L_{U_{C1}}$ ,  $L_{U_H}$  и  $L_{U_N}$  – уровни сигналов  $U_A$ ,  $U_{C0}$  и  $U_{C1}$ ,  $U_H$  и  $U_N$  (рис. 3), пересчитываемые в дБ относительно 1 мкВ.

Note.  $L_{U_A}$ ,  $L_{U_{C0}}$  and  $L_{U_{C1}}$ ,  $L_{U_H}$  and  $L_{U_N}$  – the levels of  $U_A$ ,  $U_{C0}$  and  $U_{C1}$ ,  $U_H$  and  $U_N$  signals (Fig. 3), measured in dB relative to 1 mkV.

Впервые выявлена стадия V ПЭО – на ней отсутствуют отличимые от фонового шума акустические сигналы в анодном и катодном полупериодах (рис. 3 а, V), поэтому условие для идентификации АЭ данного вида принимает вид выражения (7) (таблица 1). Стадия V ПЭО наблюдалась, как правило, только на режимах с наибольшими плотностями тока (12–18 А/дм<sup>2</sup>) при C/A 1,15 и 1,30 и после наблюдения признаков стадий I–IV, т. е. она приходится на окончание процесса ПЭО. Измерения показали, что на временном интервале стадии V продолжают расти толщина слоя с небольшой скоростью и изменения его свойств [34; 35], но визуально на данном этапе практически не фиксируются МДР и их свечение на образце, а сигнал АЭ, как было отмечено выше, не превышает шумового. В совокупности это не позволяет говорить о полном прекращении процесса ПЭО.

Из таблицы 1 видно, что во всех условиях (1)–(7) нормируется кратность изменения АЭ относительно уровней  $L_{U_H}$  и  $L_{U_N}$ , которые не могут быть заданы в абсолютных величинах. Последнее связано с тем, что данные величины зависят: от чувствительности используемого преобразователя АЭ; типа и количества контактной среды; места и погрешности установки преобразователя АЭ и других факторов, влияющих на трансформацию и затухание АЭ волн и окружающий шум. В связи с этим величины  $L_{U_H}$  и  $L_{U_N}$  должны опреде-

ляться перед ПЭО на конкретном режиме и с учетом особенностей используемой АЭ аппаратуры и ПЭО-установки.

#### АЭ критерий идентификации стадии процесса ПЭО

Можно заключить, что, исходя из установленных закономерностей проявления АЭ за период импульсного воздействия, ключевыми признаками разделения форм циклического проявления АЭ на виды являются временное положение сигналов (в катодной и/или анодной части) и соотношение мощности (энергии) между ними. Следовательно, их отслеживание позволит идентифицировать и классифицировать стадию реализации процесса ПЭО. С этой целью предложен новый параметр-критерий «АЭ медиана» –  $t_{AEm}$  (рис. 4). АЭ медиана представляет собой временную метку в цикле воздействия, которая делит площадь под кривой, описывающей характер измерения АЭ за цикл воздействия ( $S$ ), на две равные части ( $S=S_1+S_2$ ,  $S_1=S_2$ , рис. 4).

В качестве параметра, характеризующего особенности изменения формы АЭ, использовано среднее квадратичное значение сигнала ( $RMS$ ). С учетом этого и приведенного выше определения, условие нахождения  $t_{AEm}$  записывается как

$$S_1 = \int_0^{t_{AEm}} RMS(t) dt = \int_{t_{AEm}}^{t_C} RMS(t) dt = S_2, \quad (8)$$

где  $t_C$  – время цикла в отсчетах или секундах, которое задает размерность и диапазон изменения  $t_{AEm}$ .

В настоящей работе кривые  $RMS(t)$  получали по кадрам записи АЭ (рис. 1) с помощью скользящего ок-

на, равного 10 отсчетам (5 мкс) с шагом сдвига 1 отсчет.

На рис. 5 приведены результаты разделения АЭ, зарегистрированной при сопровождении исследованных режимов ПЭО, на описанные стадии с применением определенных выше признаков изменения формы АЭ и условий (1)–(7) с отображением предложенного параметр  $t_{AEm}$ , в виде пиктограмм.

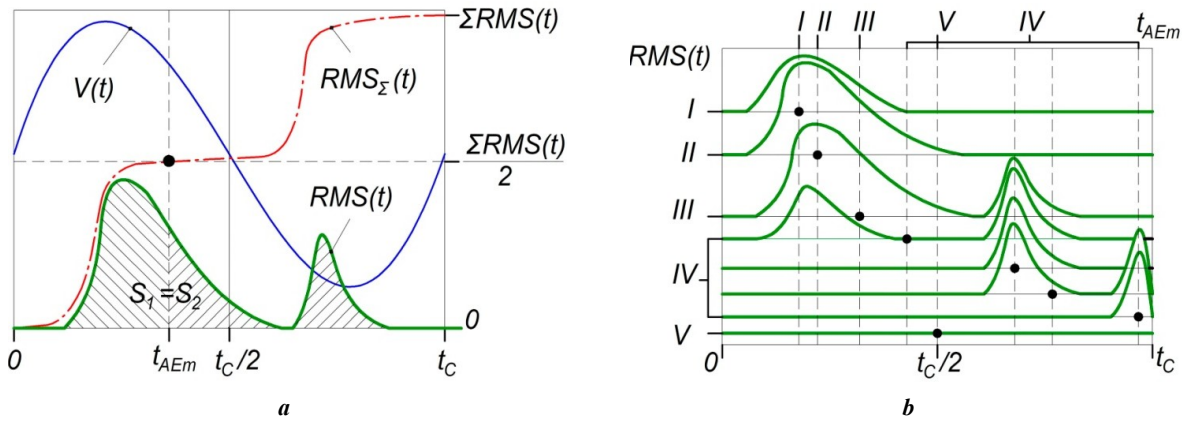


Рис. 4. Поясняющие схемы к способу расчета параметра-критерия  $t_{AEm}$  (а) и направления его изменения при регистрации форм сигналов АЭ I–V, указанных на рис. 3 а (b)

Fig. 4. Explanatory diagrams for the method calculating of the  $t_{AEm}$  parameter-criterion (a) and the directions of its change when registering AE I–V waveforms indicated in Fig. 3 a (b)

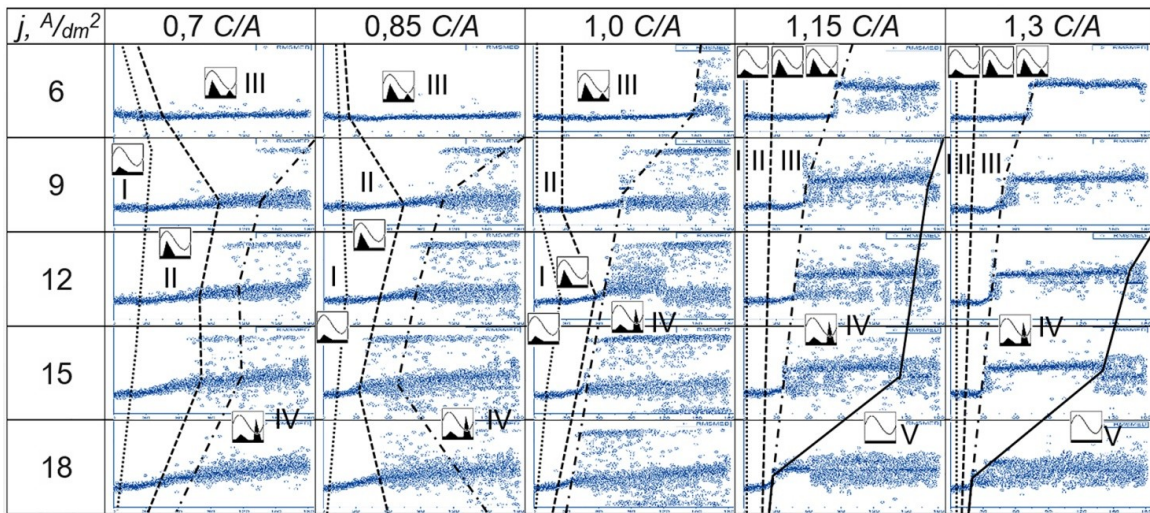


Рис. 5. Общий характер изменения АЭ медианы в 25 режимах ПЭО, отличающихся плотностью тока  $j, A/dm^2$  и соотношением токов в полупериодах C/A, при длительности оксидирования 180 мин с разделением на стадии по условиям (1)–(7).

Размер осей на графиках фиксированный: по оси OX – 180 мин, по оси OY – 4000 отсчетов (экв. 2 мс).

Тип сигнала АЭ, наблюдаемой на каждой стадии, обозначен пиктограммой, соответствующей типу сигнала по рис. 4 б

Fig. 5. General nature of the change in the AE median in 25 PEO modes, differing in current density  $j, A/dm^2$  the ratios of the positive to negative pulse currents C/A, at the oxidation duration of 180 minutes, divided into stages according to the conditions (1)–(7).

The sizes of the axes on the graphs are fixed: along the OX axis – 180 minutes, along the OY axis – 4000 readings (eq. 2 ms). The AE signal type observed at each stage is indicated by a pictogram corresponding to the type of signal in Fig. 4 b

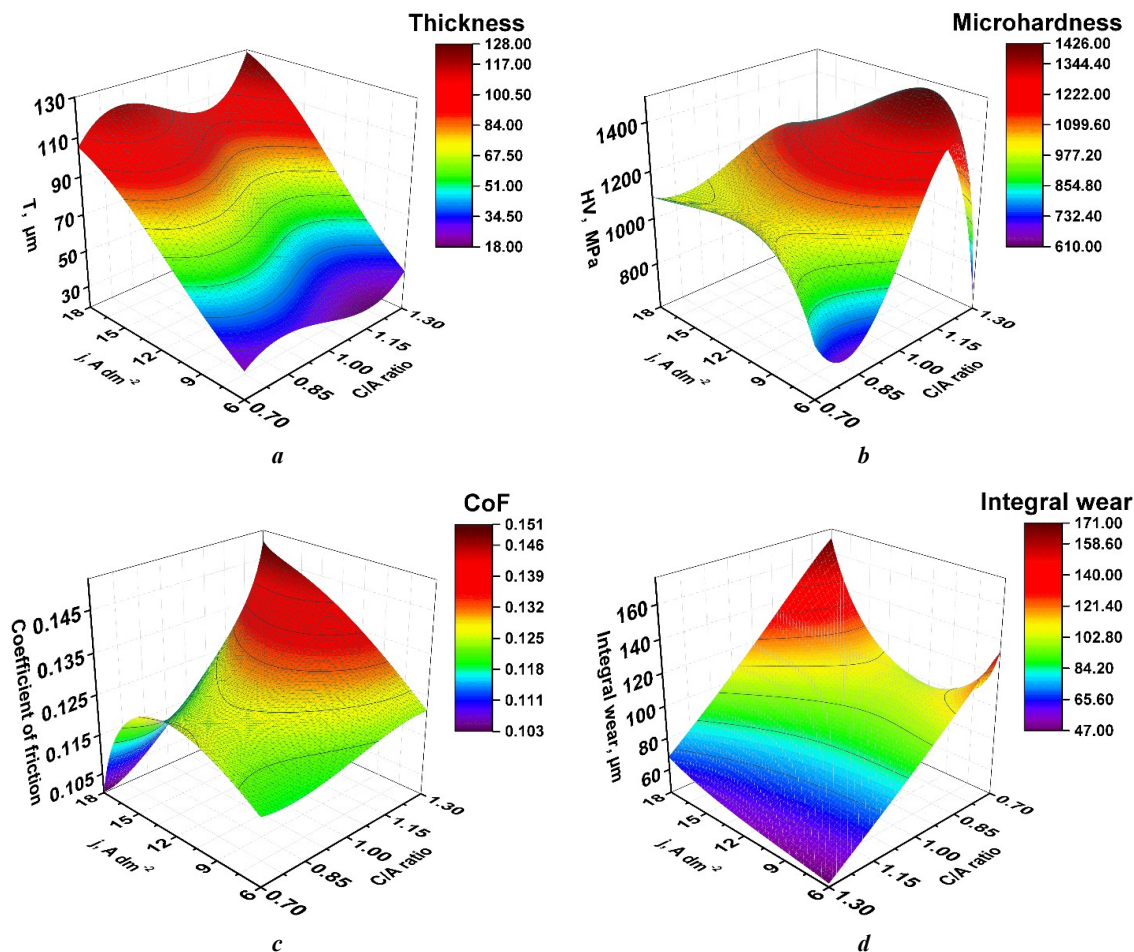
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из анализа рис. 2 и 5, видно, что разделение режима ПЭО на стадии по визуальным признакам и амплитуде сигналов АЭ (рис. 1 и 2) позволяет выделить стадии I и II, но обладает высокой погрешностью на стадиях III и IV, а также не позволяет выявить стадию V. Предлагаемый параметр «АЭ медиана»  $t_{AEm}$  (рис. 4 и 5), наоборот, обладает сравнительно невысокой «чувствительностью» к стадиям I и II ПЭО, но позволяет установить в АЭ записи присутствие катодных МДР, что дает возможность четко идентифицировать стадии III–V процесса и детализировать стадию IV на подтипы. Универсальными являются условия (1)–(7), но их использование требует предварительных исследований и отслеживания нескольких указанных выше амплитудных параметров в пределах их временных меток проявления в каждом цикле воздействия, что не является тривиальной задачей.

Таким образом, расчет амплитуды и АЭ медианы по циклам воздействия в совокупности позволяет описать основные признаки всех стадий всего двумя числами, а идентификация стадий ПЭО в их двухпараметрическом пространстве представляется наиболее перспективной для применения в направлении мониторинга процесса ПЭО. При этом, поскольку погрешности

предлагаемых параметров при выявлении стадий ПЭО имеют антибатный характер, их совместное применение должно повышать вероятность обнаружения стадий ПЭО. Однако если речь идет только о выделении и отслеживании стадий ПЭО III–V, то параметр «АЭ медиана» является самодостаточным.

Действительно, благодаря разработанному параметру удалось установить, что режимы ПЭО с наибольшей плотностью тока  $18 \text{ A/dm}^2$  при токовом соотношении  $C/A$  1,15 и 1,30 переходят из стадии III сразу в стадию V (рис. 5), что сопровождается некоторым ростом толщины (рис. 6 а), снижением твердости (рис. 6 б), повышением коэффициента трения в паре и снижением износостойкости оксидных слоев (рис. 6 d). Переход ПЭО в стадию V и рост ее длительности (рис. 5) приводит к резкому росту коэффициента трения для пары «оксидный слой – стальной шар» (рис. 6 с), что не вполне понятно на данном этапе и требует дополнительных исследований. Можно также заметить, что по мере увеличения длительности стадии IV ПЭО (рис. 5) наблюдается снижение интенсивности изнашивания пары трения (рис. 6 d), в то время как появление стадии V и увеличение ее длительности приводит к росту интенсивности изнашивания пары в 1,5–2,5 раза.



**Рис. 6.** Зависимости средней толщины  $T$ ,  $\mu\text{м}$  (а), микротвердости  $HV$  0,1, МПа (б), коэффициента трения (с) и линейного приведенного износа (д) пары трения «оксидный слой – стальной шар» от токовых параметров режима ПЭО  
**Fig. 6.** The dependences of the average thickness  $T$ ,  $\mu\text{m}$  (a), microhardness  $HV$  0.1, MPa (b), friction coefficient (c), and linear reduced wear (d) of the “oxide layer – steel ball” friction pair on the current parameters of the PEO mode

Из совместного анализа рис. 5 и 6 следует, что возниновение катодных МДР, близких по мощности к анодным микродугам или превышающих их, и переход ПЭО в стадию IV процесса приводит к небольшому снижению толщины формируемых оксидных слоев (рис. 6 а), но при этом их средняя микротвердость достигает наибольших значений (рис. 6 б). Таким образом, введенный параметр «АЭ медиана», обладающий повышенной чувствительностью к финальным стадиям ПЭО, позволяет отслеживать их длительность. На основе этого возможен переход к АЭ регулированию процесса оксидирования путем подтверждения достижения заданных стадий на каждом режиме ПЭО и контроля соответствия времени выдержки на каждой из них, что технологически должно обеспечивать получение требуемого комплекса свойств покрытий. Последнее является предметом дальнейших экспериментальных исследований.

Отметим, что поскольку полученные данные проявления сигналов АЭ в анодном и катодном полупериодах (полупериодах) коррелируют со световыми вспышками при ПЭО [15] (рис. 3 а и 3 б), то предложенный параметр деления режимов ПЭО на стадии будет применим и при обработке результатов наблюдения при фотовидеофиксации и регистрации фото-ЭДС, где вместо изменения АЭ может отслеживаться, например, медиана интенсивности свечения в анодном и катодном циклах воздействия.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Установлены возможные формы изменения сигнала акустической эмиссии (АЭ) за цикл воздействия при ПЭО Al–Mg сплава АМг6 в биполярном импульсном режиме, которые сведены к пяти основным типам и трем подтипам, а также границы (временные точки) их смены в широком диапазоне промышленных режимов ПЭО. При этом три подтипа форм изменения АЭ представляют особый интерес, так как относятся к режиму «мягкого искрения» (“soft sparking”).

2. Впервые выявлена ранее неизвестная стадия V процесса ПЭО, при которой практически отсутствует микродуговой пробой парогозовой фазы до металлической подложки и генерируемая им АЭ.

3. Показано, что подход к установлению стадий ПЭО с применением стандартного параметра «амплитуда АЭ» обладает большей погрешностью, так как не учитывает форму сигналов и полупериод их регистрации. Учесть обозначенные признаки при разделении режимов ПЭО на стадии по АЭ позволяет предложенный новый параметр-критерий «акустико-эмиссионная медиана» (АЭ медиана), позволяющий выделить установленные в работе циклические особенности проявления АЭ. Экспериментально показано, что предложенный параметр работоспособен, обладает хорошей точностью и чувствительностью к подтипам сигналов АЭ, особенно регистрируемых в режиме «мягкого искрения» (“soft sparking”).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mardare C.C., Hassel A.W. Review on the Versatility of Tungsten Oxide Coatings // *Physica Status Solidi A*.

2019. Vol. 216. № 12. Article number 1900047. DOI: [10.1002/pssa.201900047](https://doi.org/10.1002/pssa.201900047).

2. Simchen F., Sieber M., Kopp A., Lampke T. Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation—An Overview of the Process and Applications // *Coatings*. 2020. Vol. 10. № 7. Article number 628. DOI: [10.3390/coatings10070628](https://doi.org/10.3390/coatings10070628).
3. Martin J., Melhem A., Shchedrina I., Duchanoy T., Nominé A., Henrion G., Czerwiec T., Belmonte T. Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 221. P. 70–76. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2013.01.029](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.029).
4. Rogov A.B., Yerokhin A., Matthews A. The role of cathodic current in plasma electrolytic oxidation of aluminum: Phenomenological concepts of the “soft sparking” mode // *Langmuir*. 2017. Vol. 33. № 41. P. 11059–11069. DOI: [10.1021/acs.langmuir.7b02284](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02284).
5. Rogov A.B., Matthews A., Yerokhin A. Relaxation Kinetics of Plasma Electrolytic Oxidation Coated Al Electrode: Insight into the Role of Negative Current // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020. Vol. 124. № 43. P. 23784–23797. DOI: [10.1021/acs.jpcc.0c07714](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07714).
6. Rahmati M., Raeissi K., Toroghinejad M.R., Hakimizad A., Santamaria M. Effect of Pulse Current Mode on Microstructure, Composition and Corrosion Performance of the Coatings Produced by Plasma Electrolytic Oxidation on AZ31 Mg Alloy // *Coatings*. 2019. Vol. 9. № 10. Article number 688. DOI: [10.3390/coatings9100688](https://doi.org/10.3390/coatings9100688).
7. Бутягин П.И., Хохряков Е.В., Мамаев А.И. Влияние состава электролита на износостойкость МДО-покрытий // *Технология металлов*. 2005. № 1. С. 36–40. EDN: [KVFECPL](https://www.edn.ru/kvfecpl/).
8. Кучмин И.Б., Нечаев Г.Г., Соловьева Н.Д. О характере изменений физико-химических свойств двухкомпонентного силикатно-щелочного электролита для микродугового оксидирования в ходе серийного производства // *Вестник Саратовского государственного технического университета*. 2013. Т. 4. № 1. С. 57–62. EDN: [SEFXLX](https://www.edn.ru/sefxlx/).
9. Hussein R.O., Northwood D.O., Nie X. Processing Microstructure Relationships in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coating of a Magnesium Alloy // *Materials Sciences and Applications*. 2014. Vol. 5. № 3. P. 124–139. DOI: [10.4236/msa.2014.53017](https://doi.org/10.4236/msa.2014.53017).
10. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 122. № 2-3. P. 73–93. DOI: [10.1016/S0257-8972\(99\)00441-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00441-7).
11. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Т. 2. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
12. Golubkov P.E., Pecherskaya E.A., Kozlov G.V., Zinchenko T.O., Melnikov O.A., Shepeleva J.V. Application of impedance spectroscopy for research of the micro-arc oxidation process // *Proceedings – 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2020)*. Tomsk: Publishing House of IAO SB RAS, 2020. P. 773–777.
13. Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P., Thompson G.E. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys // *Surface and Coatings Technology*.



2009. Vol. 203. № 16. P. 2207–2220. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2009.02.011](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.02.011).
14. Clyne T.W., Troughton S.Ch. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals // *International Materials Reviews*. 2019. Vol. 64. № 3. P. 127–162. DOI: [10.1080/09506608.2018.1466492](https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1466492).
  15. Rakoch A.G., Gladkova A.A., Linn Z., Strekalina D.M. The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 269. P. 138–144. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2015.02.026](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.026).
  16. Wang L., Chen L., Yan Z., Fu W. Optical emission spectroscopy studies of discharge mechanism and plasma characteristics during plasma electrolytic oxidation of magnesium in different electrolytes // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 205. № 6. P. 1651–1658. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2010.10.022](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.022).
  17. Jin F.-Y., Wang K., Zhu M., Shen L.-R., Li J., Hong H.-H., Chu P.K. Infrared reflection by alumina films produced on aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. Vol. 114. № 1. P. 398–401. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2008.09.060](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.060).
  18. Голубков П.Е. Анализ применимости методов измерения толщины диэлектрических слоев при управляемом синтезе защитных покрытий методом микродугового окисления // *Измерение. Мониторинг. Управление. Контроль*. 2020. № 1. С. 81–92. DOI: [10.21685/2307-5538-2020-1-11](https://doi.org/10.21685/2307-5538-2020-1-11).
  19. Растегаева И.И., Растегаев И.А., Викарчук А.А., Мерсон Д.Л., Селезнев М.Н., Виноградов А.Ю. Оптимизация режимов обработки жидких сред в роторных устройствах на основе метода акустической эмиссии с системой обратной связи // *Приборы и системы. Управление, Контроль, Диагностика*. 2012. № 5. С. 25–31. EDN: [SMJGQD](https://www.edn.ru/SMJGQD/).
  20. Darband G.B., Aliofkhaezai M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2017. Vol. 5. № 1. P. 74–132. DOI: [10.1016/j.jma.2017.02.004](https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.02.004).
  21. Tjiang F., Ye L., Huang Y.-J., Chou C.-C., Tsai D.-S. Effect of processing parameters on soft regime behavior of plasma electrolytic oxidation of magnesium // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. № 1. P. S567–S572. DOI: [10.1016/j.ceramint.2017.05.179](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.179).
  22. Tsai D.-S., Chou C.-C. Review of the Soft Sparking Issues in Plasma Electrolytic Oxidation // *Metals*. 2018. Vol. 8. № 2. Article number 105. DOI: [10.3390/met8020105](https://doi.org/10.3390/met8020105).
  23. Беспалова Ж.И., Паненко И.Н., Дубовсков В.В., Козаченко П.Н., Кудрявцев Ю.Д. Исследование процесса формирования оптически черных оксидно-керамических покрытий на поверхности алюминиевого сплава 1160 // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки*. 2012. № 5. С. 63–66. EDN: [PFATGJ](https://www.edn.ru/PFATGJ/).
  24. Мукаева В.Р., Горбатков М.В., Фаррахов Р.Г., Парфенов Е.В. Исследование акустических характеристик процесса плазменно-электрического окисления алюминия // *Электротехнические и информационные комплексы и системы*. 2018. Т. 14. № 3. С. 60–65. EDN: [YSAZNZ](https://www.edn.ru/YSAZNZ/).
  25. Бао Ф., Башков О.В., Чжан Д., Люй Л., Башкова Т.И. Исследование влияния режимов микродугового окисления на морфологию и параметры оксидного покрытия, наносимого на алюминиевый сплав Д16АТ // *Frontier Materials & Technologies*. 2023. № 1. С. 7–21. DOI: [10.18323/2782-4039-2023-1-7-21](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2023-1-7-21).
  26. Boinet M., Verdier S., Maximovitch S., Dalard F. Plasma electrolytic oxidation of AM60 magnesium alloy: Monitoring by acoustic emission technique. Electrochemical properties of coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2005. Vol. 199. № 2-3. P. 141–149. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2004.10.145](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.145).
  27. Boinet M., Verdier S., Maximovitch S., Dalard F. Application of acoustic emission technique for in situ study of plasma anodising // *NDT & E International*. 2004. Vol. 37. № 3. P. 213–219. DOI: [10.1016/j.ndteint.2003.09.011](https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2003.09.011).
  28. Rastegaev I.A., Polunin A.V. Regularities and features of acoustic emission under plasma electrolytic oxidation of wrought Al-Mg alloy // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 2144. Article number 012020. DOI: [10.1088/1742-6596/2144/1/012020](https://doi.org/10.1088/1742-6596/2144/1/012020).
  29. Kaseem M., Fatimah S., Nashrah N., Ko Y.G. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance // *Progress in Materials Science*. 2021. Vol. 117. Article number 100735. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2020.100735](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100735).
  30. Cheng Y.-L., Xue Z., Wang Q., Wu X.-Q., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al-Cu-Li alloy // *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 107. P. 358–378. DOI: [10.1016/j.electacta.2013.06.022](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.022).
  31. Troughton S.C., Clyne T.W. Cathodic discharges during high frequency plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 352. P. 591–599. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2018.08.049](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.049).
  32. Polunin A.V., Denisova A.G., Cheretaeva A.O., Shafeev M.R., Borgardt E.D., Rastegaev I.A., Katsman A.V. The effect of process current parameters on the properties of oxide layers under plasma electrolytic oxidation of AMg6 alloy // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 2144. Article number 012018. DOI: [10.1088/1742-6596/2144/1/012018](https://doi.org/10.1088/1742-6596/2144/1/012018).
  33. Polunin A.V., Cheretaeva A.O., Shafeev M.R., Denisova A.G., Borgardt E.D., Rastegaev I.A., Katsman A.V., Krishtal M.M. Mechanical and anticorrosive properties of oxide layers formed by PEO on wrought 1560 Al-Mg alloy: The effect of electric current parameters // *AIP Conference Proceedings*. 2022. Vol. 2533. Article number 020029. DOI: [10.1063/5.0098844](https://doi.org/10.1063/5.0098844).

## REFERENCES

1. Mardare C.C., Hassel A.W. Review on the Versatility of Tungsten Oxide Coatings. *Physica Status Solidi A*, 2019, vol. 216, no. 12, article number 1900047. DOI: [10.1002/pssa.201900047](https://doi.org/10.1002/pssa.201900047).
2. Simchen F., Sieber M., Kopp A., Lampke T. Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation—An Overview of

- the Process and Applications. *Coatings*, 2020, vol. 10, no. 7, article number 628. DOI: [10.3390/coatings10070628](https://doi.org/10.3390/coatings10070628).
3. Martin J., Melhem A., Shchedrina I., Duchanoy T., Nominé A., Henrion G., Czerwicz T., Belmonte T. Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 221, pp. 70–76. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2013.01.029](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.029).
  4. Rogov A.B., Yerokhin A., Matthews A. The role of cathodic current in plasma electrolytic oxidation of aluminum: Phenomenological concepts of the “soft sparking” mode. *Langmuir*, 2017, vol. 33, no. 41, pp. 11059–11069. DOI: [10.1021/acs.langmuir.7b02284](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02284).
  5. Rogov A.B., Matthews A., Yerokhin A. Relaxation Kinetics of Plasma Electrolytic Oxidation Coated Al Electrode: Insight into the Role of Negative Current. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, vol. 124, no. 43, pp. 23784–23797. DOI: [10.1021/acs.jpcc.0c07714](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07714).
  6. Rahmati M., Raecissi K., Toroghinejad M.R., Hakimizad A., Santamaria M. Effect of Pulse Current Mode on Microstructure, Composition and Corrosion Performance of the Coatings Produced by Plasma Electrolytic Oxidation on AZ31 Mg Alloy. *Coatings*, 2019, vol. 9, no. 10, article number 688. DOI: [10.3390/coatings9100688](https://doi.org/10.3390/coatings9100688).
  7. Butyagin P.I., Khokhryakov E.V., Mamaev A.I. Effect of Electrolyte Composition on the Wear Resistance of MAO Coatings. *Tekhnologiya metallov*, 2005, no. 1, pp. 36–40. EDN: [KVFCPL](https://www.edn.ru/KVFCPL).
  8. Kuchmin I.B., Nechaev G.G., Soloveva N.D. Changes in the character of physical and chemical properties of two-silicate alkaline electrolyte for microarc oxidation over the production process. *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2013, vol. 4, no. 1, pp. 57–62. EDN: [SEFXLX](https://www.edn.ru/SEFXLX).
  9. Hussein R.O., Northwood D.O., Nie X. Processing Microstructure Relationships in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coating of a Magnesium Alloy. *Materials Sciences and Applications*, 2014, vol. 5, no. 3, pp. 124–139. DOI: [10.4236/msa.2014.53017](https://doi.org/10.4236/msa.2014.53017).
  10. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Doney S.J. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, 1999, vol. 122, no. 2-3, pp. 73–93. DOI: [10.1016/S0257-8972\(99\)00441-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00441-7).
  11. Suminov I.V., Belkin P.N., Epelfeld A.V., Lyudin V.B., Krit B.L., Borisov A.M. *Plazmenno-elektroliticheskoe modifitsirovanie poverkhnosti metallov i splavov* [Plasma-electrolytic surface modification of metals and alloys]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2011. Vol. 2, 512 p.
  12. Golubkov P.E., Pecherskaya E.A., Kozlov G.V., Zinchenko T.O., Melnikov O.A., Shepeleva J.V. Application of impedance spectroscopy for research of the micro-arc oxidation process. *Proceedings – 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2020)*. Tomsk, Publishing House of IAO SB RAS, 2020, pp. 773–777.
  13. Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P., Thompson G.E. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 203, no. 16, pp. 2207–2220. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2009.02.011](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.02.011).
  14. Clyne T.W., Troughton S.Ch. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International Materials Reviews*, 2019, vol. 64, no. 3, pp. 127–162. DOI: [10.1080/09506608.2018.1466492](https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1466492).
  15. Rakoch A.G., Gladkova A.A., Linn Z., Strekalina D.M. The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 2015, vol. 269, pp. 138–144. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2015.02.026](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.026).
  16. Wang L., Chen L., Yan Z., Fu W. Optical emission spectroscopy studies of discharge mechanism and plasma characteristics during plasma electrolytic oxidation of magnesium in different electrolytes. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 205, no. 6, pp. 1651–1658. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2010.10.022](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.022).
  17. Jin F.-Y., Wang K., Zhu M., Shen L.-R., Li J., Hong H.-H., Chu P.K. Infrared reflection by alumina films produced on aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, vol. 114, no. 1, pp. 398–401. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2008.09.060](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.060).
  18. Golubkov P.E. Analysis of the applicability of thickness measurement methods dielectric layers in controlled synthesis protective coatings by micro-arc method oxygenating. *Izmerenie. Monitoring. Upravlenie. Kontrol*, 2020, no. 1, pp. 81–92. DOI: [10.21685/2307-5538-2020-1-11](https://doi.org/10.21685/2307-5538-2020-1-11).
  19. Rastegaeva I.I., Rastegaev I.A., Vikarchuk A.A., Merson D.L., Seleznev M.N., Vinogradov A.Yu. Acoustic emission-based feedback system for optimization of liquid processing in rotor devices. *Pribory i sistemy. Upravlenie, Kontrol, Diagnostika*, 2012, no. 5, pp. 25–31. EDN: [SMJGQD](https://www.edn.ru/SMJGQD).
  20. Darband G.B., Aliofkhaezai M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2017, vol. 5, no. 1, pp. 74–132. DOI: [10.1016/j.jma.2017.02.004](https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.02.004).
  21. Tjiang F., Ye L., Huang Y.-J., Chou C.-C., Tsai D.-S. Effect of processing parameters on soft regime behavior of plasma electrolytic oxidation of magnesium. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, no. 1, pp. S567–S572. DOI: [10.1016/j.ceramint.2017.05.179](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.179).
  22. Tsai D.-S., Chou C.-C. Review of the Soft Sparking Issues in Plasma Electrolytic Oxidation. *Metals*, 2018, vol. 8, no. 2, article number 105. DOI: [10.3390/met8020105](https://doi.org/10.3390/met8020105).
  23. Bespalova Zh.I., Panenko I.N., Dubovskov V.V., Kozachenko P.N., Kudryavtsev Yu.D. Investigation of the formation of optical black oxide-ceramic coatings on the surface of aluminum alloy 1160. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Severo-Kavkazskiy region. Seriya: Estestvennyye nauki*, 2012, no. 5, pp. 63–66. EDN: [PFATGJ](https://www.edn.ru/PFATGJ).
  24. Mukaeva V.R., Gorbatkov M.V., Farrakhov R.G., Parfenov E.V. A study of the acoustic characteristics of plasma electrolytic oxidation of aluminum. *Elektrotekhnicheskie i informatsionnye komplekсы i sistemy*, 2018, vol. 14, no. 3, pp. 60–65. EDN: [YSANZ](https://www.edn.ru/YSANZ).

25. Bao F., Bashkov O.V., Chzhan D., Lyuy L., Bashkova T.I. The study of the influence of micro-arc oxidation modes on the morphology and parameters of an oxide coating on the D16AT aluminum alloy. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 1, pp. 7–21. DOI: [10.18323/2782-4039-2023-1-7-21](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2023-1-7-21).
26. Boinet M., Verdier S., Maximovitch S., Dalard F. Plasma electrolytic oxidation of AM60 magnesium alloy: Monitoring by acoustic emission technique. Electrochemical properties of coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 199, no. 2-3, pp. 141–149. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2004.10.145](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.145).
27. Boinet M., Verdier S., Maximovitch S., Dalard F. Application of acoustic emission technique for in situ study of plasma anodizing. *NDT & E International*, 2004, vol. 37, no. 3, pp. 213–219. DOI: [10.1016/j.ndteint.2003.09.011](https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2003.09.011).
28. Rastegaev I.A., Polunin A.V. Regularities and features of acoustic emission under plasma electrolytic oxidation of wrought Al-Mg alloy. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2144, article number 012020. DOI: [10.1088/1742-6596/2144/1/012020](https://doi.org/10.1088/1742-6596/2144/1/012020).
29. Kaseem M., Fatimah S., Nashrah N., Ko Y.G. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance. *Progress in Materials Science*, 2021, vol. 117, article number 100735. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2020.100735](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100735).
30. Cheng Y.-L., Xue Z., Wang Q., Wu X.-Q., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al-Cu-Li alloy. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 107, pp. 358–378. DOI: [10.1016/j.electacta.2013.06.022](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.022).
31. Troughton S.C., Clyne T.W. Cathodic discharges during high frequency plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 2018, vol. 352, pp. 591–599. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2018.08.049](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.049).
32. Polunin A.V., Denisova A.G., Cheretaeva A.O., Shafeev M.R., Borgardt E.D., Rastegaev I.A., Katsman A.V. The effect of process current parameters on the properties of oxide layers under plasma electrolytic oxidation of AMg6 alloy. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2144, article number 012018. DOI: [10.1088/1742-6596/2144/1/012018](https://doi.org/10.1088/1742-6596/2144/1/012018).
33. Polunin A.V., Cheretaeva A.O., Shafeev M.R., Denisova A.G., Borgardt E.D., Rastegaev I.A., Katsman A.V., Krishtal M.M. Mechanical and anticorrosive properties of oxide layers formed by PEO on wrought 1560 Al-Mg alloy: The effect of electric current parameters. *AIP Conference Proceedings*, 2022, vol. 2533, article number 020029. DOI: [10.1063/5.0098844](https://doi.org/10.1063/5.0098844).

## Cyclic regularities of the acoustic emission generation during plasma-electrolytic oxidation of an Al–Mg alloy in the bipolar mode

© 2023

**Igor A. Rastegaev**<sup>\*1</sup>, PhD (Physics and Mathematics),

senior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

**Marat R. Shafeev**<sup>2</sup>, junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

**Inna I. Rastegaeva**<sup>3</sup>, senior lecturer of Chair “Nanotechnologies, Materials Science and Mechanics”

**Anton V. Polunin**<sup>4</sup>, PhD (Engineering), leading researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

**Mikhail M. Krishtal**<sup>5</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,  
chief researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

\*E-mail: [RastIgaev@yandex.ru](mailto:RastIgaev@yandex.ru),  
[I.Rastegaev@tlttsu.ru](mailto:I.Rastegaev@tlttsu.ru)

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3807-8105>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4490-6547>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7634-2328>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8484-2456>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7189-0002>

Received 03.05.2023

Accepted 13.06.2023

**Abstract:** The paper analyzes the features of the acoustic emission (AE) signal generation during plasma-electrolytic oxidation (PEO) of the AMg6 aluminum alloy in a bipolar (anode-cathode) pulsed mode within each cycle of voltage application. The authors studied the range of PEO modes that almost completely covers all standard technological modes for processing aluminum alloys by the current densities (6–18 A/dm<sup>2</sup>) and current ratio in half-cycles (0.7–1.3), which allowed fixing and studying the AE accompanying the formation of oxide layers for various purposes. For the first time, due to AE registration, a new PEO stage was identified, in which there was no microarc breakdown to the substrate, but which was accompanied by an increase in the layer thickness, and the nature of which has not yet been determined. According to the known features of the oxidation stages, the authors systematized the repetitive forms of AE manifestation in the cycles of exposure and identified their five types and three subtypes. The study shows that the approach used to establish the PEO stages by the “acoustic emission amplitude” parameter has poor accuracy, since it does not take into account the form of signals and the half-period of their registration. Therefore, the authors developed and tested a new approach for analyzing AE frames synchronously with the cycles of change in the forming voltage during PEO, and proposed a new “acoustic-emission median” parameter, which allows identifying the main types and subtypes of signals accompanying the oxidation stages. An experimental study of the proposed AE parameter was carried out to identify these PEO stages, which confirmed the operability, high accuracy and sensitivity of the proposed parameter to the subtypes of AE signals recorded at

the cathode stage of “soft sparking”. The latter is of particular interest, since it is a means of studying a given oxidation stage with a resolution equal to the exposure cycle.

**Keywords:** aluminum alloy; plasma electrolytic oxidation; acoustic emission; microarc discharges.

**Acknowledgments:** This work was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 20-79-10262, <https://rscf.ru/project/20-79-10262/>).

**For citation:** Rastegaev I.A., Shafeev M.R., Rastegaeva I.I., Polunin A.V., Krishtal M.M. Cyclic regularities of the acoustic emission generation during plasma-electrolytic oxidation of an Al–Mg alloy in the bipolar mode. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 2, pp. 103–116. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-8.

## Микроструктура и свойства сплава Zn–1%Li–2%Mg, подвергнутого интенсивной пластической деформации

© 2023

*Ситдиков Виль Даянович*<sup>\*1,2,4</sup>, доктор физико-математических наук, эксперт  
*Хафизова Эльвира Динифовна*<sup>2,3,5</sup>, кандидат технических наук,  
доцент кафедры материаловедения и физики металлов,  
старший научный сотрудник НИЛ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях»  
*Поленок Милена Владиславовна*<sup>2,3,6</sup>, магистрант,  
лаборант НИЛ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях»

<sup>1</sup>ООО «РН-БашНИПИнефть», Уфа (Россия)

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

<sup>3</sup>Уфимский университет науки и технологий, Уфа (Россия)

\*E-mail: SitdikovVD@bnipi.rosneft.ru

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

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4618-412X>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9774-1689>

Поступила в редакцию 29.05.2023

Принята к публикации 13.06.2023

**Аннотация:** В данной работе рассматриваются механизмы формирования высокопрочных состояний в сплаве Zn–1%Li–2%Mg в результате его обработки методом интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК). Впервые показано, что методом ИПДК-обработки в результате варьирования степени деформации при комнатной температуре можно повысить значение предела прочности цинкового сплава со 155 до 383 МПа (с повышением предела текучести со 149 до 306 МПа), не теряя при этом его пластичности. Для объяснения причин повышения механических свойств цинкового сплава проведен анализ его микроструктуры методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноструктурного анализа (РСА) и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Впервые методом РФА установлено, что в цинковом сплаве при ИПДК-обработке реализуются  $Zn_{(эвтектика)} + \beta\text{-LiZn}_4_{(эвтектика)} \rightarrow \sim\text{LiZn}_3 + Zn_{(фаза)} + Zn_{(выделение)}$  и  $MgZn_2 \rightarrow Mg_2Zn_{11}$  фазовые превращения. Методом РЭМ показано, что на начальных этапах ИПДК-обработки в  $\beta\text{-LiZn}_3$  фазе выпадают частицы Zn цилиндрической формы диаметром 330 нм и длиной до 950 нм. При этом методом МУРР показано, что в фазе Zn выпадают частицы  $\text{LiZn}_4$  игольчатой формы диаметром 9 нм и длиной 28 нм. Установлено, что при больших степенях ИПДК-обработки выделения Zn и  $\text{LiZn}_4$  выпадают только сферической формы. Прецизионный анализ микроструктуры цинкового сплава показал, что ИПДК-обработка приводит к измельчению зерен, повышению величины микроискажения кристаллической решетки, росту плотности дислокаций, относящихся преимущественно к краевому типу. В результате анализа механизмов упрочнения сделан вывод о том, что повышение прочностных характеристик цинкового сплава в основном происходит за счет зернограничного, дислокационного и дисперсионного упрочнений.

**Ключевые слова:** сплав Zn–1%Li–2%Mg; фазовые переходы в цинковом сплаве; интенсивная пластическая деформация; методы рентгеновского рассеяния; прочность и пластичность; механизмы деформации.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00667, <https://rscf.ru/project/23-29-00667>.

Статья подготовлена по материалам докладов участников XI Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023), Тольятти, 11–15 сентября 2023 года.

**Для цитирования:** Ситдиков В.Д., Хафизова Э.Д., Поленок М.В. Микроструктура и свойства сплава Zn–1%Li–2%Mg, подвергнутого интенсивной пластической деформации // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 2. С. 117–130. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-7.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время цинк и его сплавы демонстрируют высокий потенциал промышленного применения в медицине благодаря своим высоким показателям биосовместимости и коррозионной стойкости [1–3]. Как известно [4], чистый Zn является достаточно хрупким материалом с низкими прочностными свойствами (предел текучести – ~29 МПа, предел прочности – ~34 МПа, пластичность – ~1 %). В связи с этим он нуждается в значительном упрочнении, чтобы соответствовать

клиническим требованиям для биоразлагаемых металлических стентов (предел текучести – >200 МПа, предел прочности – >300 МПа, пластичность – >15–18 %) [5]. Для повышения физико-механических свойств цинка и расширения области его применения в медицине его необходимо легировать определенными биоразлагаемыми примесями (литий, магний, кальций и др.) и провести термомеханическую обработку по различным схемам и режимам.

Среди различных классов цинковых сплавов особый интерес представляет система Zn–Li–Mg, поскольку

она, с одной стороны, способна к старению, а с другой – имеет близкие к чистому цинку показатели коррозионной стойкости и биосовместимости [3; 6; 7]. При традиционных режимах термомеханической обработки (прокатка + отжиг) упрочнение в сплавах системы Zn–Li происходит за счет выпадения частиц  $\text{LiZn}_4$  в фазе Zn и частиц Zn в первичной  $\beta\text{-LiZn}_4$  фазе преимущественно игольчатой морфологии, которые, переплетаясь, формируют пространственную сетку [3; 6; 7]. Такой тип двухфазного выпадения частиц при тепловой прокатке позволяет повысить предел прочности данного сплава с 230 до 360 МПа [6]. В недавней работе [8] были изучены механические свойства сплавов Zn–0,8%Li, Zn–0,8%Li–0,2%Mg и Zn–0,8%Li–0,2%Ag. Было показано, что сплав системы Zn–Li–Ag обладает высокой пластичностью, а сплав системы Zn–Li–Mg имеет самый высокий предел текучести и предел прочности [8]. В то же время авторы [1], увеличив содержание Mg в сплаве Zn–0,8%Li–0,4%Mg и проведя горячую экструзию, показали, что в нем достигается предел прочности ~647 МПа, что является максимальным значением в настоящее время.

Несмотря на относительно высокие показатели прочности сплавов системы Zn–Li–Mg, в настоящее время все еще ведется активный поиск новых режимов и схем термомеханической обработки, направленных на дальнейшее повышение прочностных свойств данного сплава, поскольку этот вопрос остается очень актуальным. В недавних исследованиях было продемонстрировано, что повышение прочностных свойств в металлах и сплавах можно достичь путем измельчения зеренной структуры методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [9–11]. Стоит заметить, что измельчение зеренной структуры в цинковых сплавах имеет свои особенности, поскольку в термически упрочняемых цинковых сплавах наблюдаются процессы старения, ведущие к выделению нетипичных упрочняющих частиц вторых фаз [12]. Это создает дополнительные возможности для повышения прочностных свойств цинковых сплавов, однако требует оптимизации технологических режимов получения ультрамелкозернистых (УМЗ) образцов, сочетающих одновременно высокую биосовместимость, повышенную прочность и оптимальную скорость коррозии. Вместе с тем в УМЗ металлических материалах также могут быть задействованы новые механизмы упрочнения (сегрегации и нанокластеры), приводящие к повышению механических свойств металлов и сплавов. В связи с этим важно комплексное изучение микроструктуры сформированных УМЗ сплавов Zn–Li–Mg с привлечением различных методов рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноструктурного анализа (РСА), электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР).

Цель исследования – повышение прочностных характеристик цинкового сплава Zn–1%Li–2%Mg в результате ИПД, а также установление возможных механизмов упрочнения, объясняющих высокопрочные состояния.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследований был выбран биорастворимый сплав Zn–1,0 вес. % Li–2,0 вес. % Mg, изготовленный из высокочистых компонентов Zn

(99,95 мас. %), Mg (99,95 мас. %) и Li (99,95 мас. %). Для повышения прочностных характеристик и улучшения коррозионной стойкости данный сплав подвергали интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) при комнатной температуре с числом оборотов, равным 0,5, 1, 2, 3, 6, 8 и 10. Приложенное при ИПДК давление равнялось 6 ГПа, скорость вращения бойков – 1 об/мин. Механические испытания на растяжение сплава проводили с помощью специализированной испытательной машины для малых образцов, а микротвердостью материала измеряли методом Виккерса на универсальном твердомере Shimadzu HNV-G при нагрузке на индентор 100 г.

Для определения параметров микроструктуры методом РСА анализировали дифрактограммы, полученные на дифрактометре Bruker D8 Advance (схема Брэгга – Brentano). Измерение дифрактограмм проводили в режиме непрерывной съемки со скоростью 1,5 °/мин в пределах угла рассеяния  $2\theta$  от 20° до 150° на  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  излучении, сгенерированном при напряжении 40 кВ и силе тока 40 мА. Определение периода решетки, распределения областей когерентного рассеяния по размерам, плотности дислокаций и долю дислокаций краевого типа проводили в программе PM2K [13]. Анализ дифрактограмм проводили путем уточнения таких параметров, как смещение образца по глубине и угловому положению, период решетки  $a$ , плотность дислокаций  $\rho$ , доля дислокаций краевого типа  $m_{\text{ixp}}$ , эффективный радиус дислокаций  $R_e$ , формы и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР)  $D$ .

Качественный рентгенофазовый анализ проводили с помощью базы дифрактометрических данных PDF-2 в программе EVAplus ([www.bruker.com](http://www.bruker.com)). Количественный рентгенофазовый анализ с определением соотношения выявленных фаз проводили методом Ритфелда [14] в программе TOPAS v. 4.2 ([www.bruker.com](http://www.bruker.com)). Кривые рассеяния, необходимые для анализа размера и формы выделений, получали на дифрактометре Bruker D8 Advance с малоугловой приставкой в режиме параллельного пучка. Кривые рассеяния измеряли в пределах изменения вектора  $q$  от 0,0 до 1,5  $\text{nm}^{-1}$ . Диаметр анализируемой поверхности был равен ~4 мм.

Анализ микроструктуры исследуемого сплава проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе FEI Thermo Scientific Q250. Основные характеристики съемки: ускоряющее напряжение электронов – 25 кВ, диаметр пучка – 2 мкм, фокусное расстояние – 10,0 мм, давление в камере –  $5 \times 10^{-4}$  Па.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Результаты измерений механических свойств

Результаты испытаний по измерению микротвердости и механических свойств цинкового сплава приведены в таблице 1. Анализ результатов испытаний образцов на растяжение показал, что в исходном состоянии сплав характеризуется относительно малыми значениями предела текучести, предела прочности и крайне низкой пластичностью, типичными для крупнокристаллических аналогов данного сплава [3; 6]. ИПДК-обработка приводит к ожидаемому росту прочностных

**Таблица 1.** Значения микротвердости и механических свойств сплава Zn–1%Li–2%Mg  
**Table 1.** The values of microhardness and mechanical properties of the Zn–1%Li–2%Mg alloy

Состояние		HV	$\sigma_T$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$e$ , %
Исходное		170,0±8,0	149	155	~0,4
ИПДК	1 об.	183,8±12,8	256	383	42
	2 об.	176,9±6,8	260	332	41
	3 об.	176,7±12,0	264	361	44
	6 об.	180,6±11,3	278	363	48
	8 об.	179±12,6	301	394	51
	10 об.	178,9±13,3	330	409	47

Примечание. HV – микротвердость по Виккерсу;  $\sigma_T$  – предел текучести;  $\sigma_B$  – предел прочности;  $e$  – относительное удлинение.

Note. HV – Vickers microhardness;  $\sigma_T$  – yield stress;  $\sigma_B$  – ultimate strength;  $e$  – percentage of elongation.

характеристик (таблица 1). В частности, уже на начальных этапах ИПДК-обработки (1–2 оборота) значение предела текучести возрастает в ~1,7 раза, а величина предела прочности повышается более чем в 2 раза по сравнению с исходным состоянием. При этом наблюдается резкий рост пластичности. Увеличение значений микротвердости сплава также согласуется с данными механических испытаний (таблица 1).

При увеличении числа оборотов ИПДК с 3 до 6 наблюдается дальнейшее, хотя и незначительное, повышение прочностных характеристик сплава. Наиболее интересными являются результаты после 10 оборотов ИПДК (таблица 1). В данном состоянии, по сравнению с исходным (литым) состоянием, величина микротвердости увеличивается более чем на 5 %, предел прочности возрастает более чем в 2 раза, а предел прочности повышается в ~2,6 раза.

#### Результаты исследований методом РЭМ

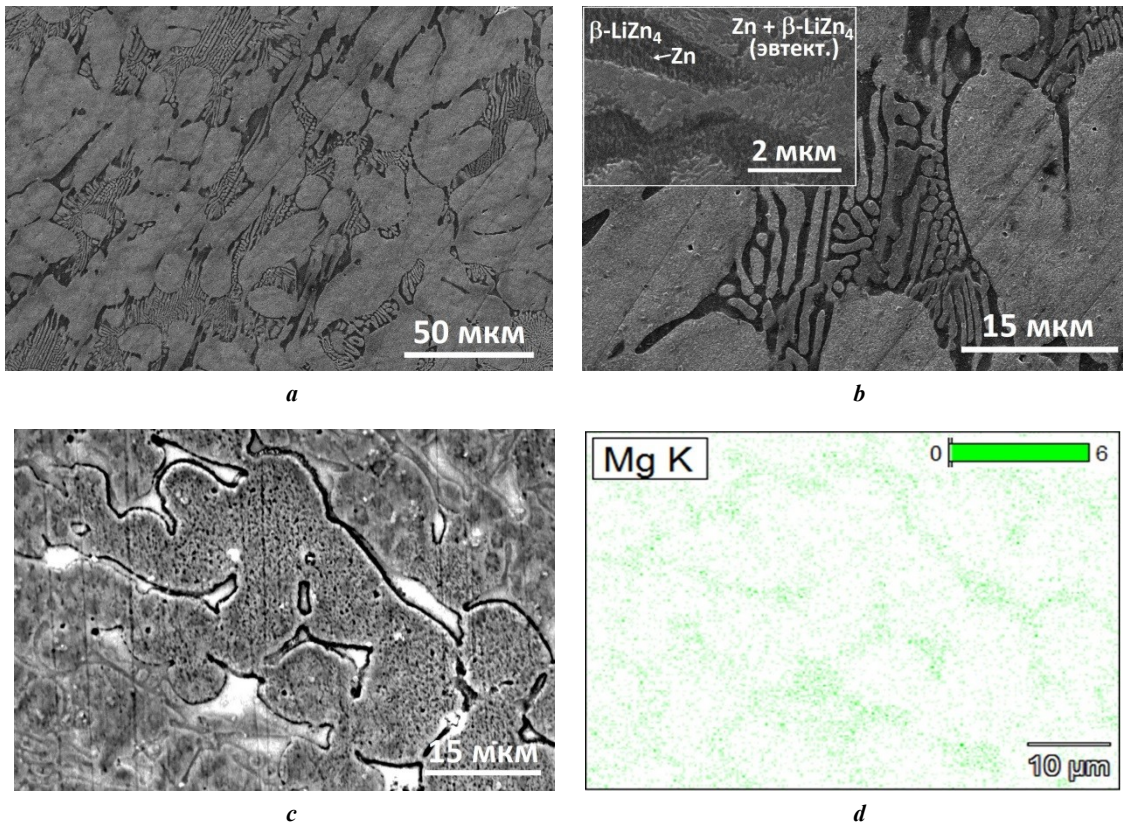
На рис. 1 представлены РЭМ-изображения микроструктуры сплава в исходном (литом) состоянии. Микроструктура цинкового сплава в литом состоянии характеризуется яркими и темными участками (рис. 1 а–с), при этом яркие участки выделяются двух типов (рис. 1 а). Первый тип преимущественно состоит из овальной формы со средним диаметром 18 мкм (рис. 1 а). Местами наблюдается объединение этих участков в достаточно большие области. Второй тип ярких участков имеет слоистую структуру разной длины (рис. 1 б). Средняя ширина слоя равна 800 нм, а их длина варьируется от одного до нескольких десятков мкм. Анализ площади светлых областей показал, что ее поверхностная доля составляет ~88 %. Как известно [3; 6], на фазовой диаграмме сплава Li–Zn при содержании Zn около 97 % можно ожидать формирование первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазы, а также фаз Zn и  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> эвтектики. Согласно [6] атомы лития имеют гораздо меньший задерживающий потенциал, в отличие от атомов цинка. Учитывая данный факт и фазовую диаграмму системы Li–Zn,

можно утверждать, что светлые (овальные + слоистые) области на РЭМ-снимках должны относиться к фазам Zn+ $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> эвтектики. В то же время темные участки с поверхностной долей ~12 % должны относиться к первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе.

Прецизионные области светлых и темных областей при больших увеличениях представлены на рис. 1 б и во вставке к нему. При детальном анализе микроструктуры можно увидеть, что в первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе (темные участки) наблюдаются многочисленные мелкие частицы преимущественно игольчатой формы (рис. 1 б, во вставке). Средний диаметр частиц составляет ~80 нм, а их длина варьируется в пределах 60–230 нм. Согласно литературным данным [3; 6; 7] в первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе при охлаждении сплава обычно выпадают частицы цинка (рис. 1 б, во вставке). С другой стороны, светлые участки, относящиеся к фазе Zn+ $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>, имеют пластинчатую структуру, типичную для эвтектики (рис. 1 б, во вставке). Поскольку темные участки больше подвергнуты процессам коррозии при травлении, в РЭМ-изображениях их можно идентифицировать как  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазы эвтектики (рис. 1 б).

На рис. 1 с показан нетипичный для сплава системы Zn–Li снимок со множеством ярких областей, расположенных преимущественно по границам Zn+ $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> эвтектики и первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазы. Для их идентификации провели поэлементное картирование, результат которого изображен на рис. 1 d. Сравнительный анализ изображений (рис. 1 с, 1 d) показал, что в обнаруженных ярких участках сосредоточены атомы Mg, которые, как показано ниже методом РФА, относятся к фазе MgZn<sub>2</sub>.

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения сплава после различных степеней ИПДК-обработки. Видно, что при реализации ИПДК-обработки даже на ранних этапах кручения (0,5 оборота) видны изменения в соотношении темных и ярких участков по сравнению с исходным (литым) состоянием (рис. 2 а). Видно, что в первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе (темные участки) интенсивно



**Рис. 1.** РЭМ-изображения микроструктуры цинкового сплава в состоянии после литья при различных увеличениях: *a* –  $\times 2000$ ; *b* –  $\times 8000$ , во вставке  $\times 80000$ ; *c* –  $\times 6000$ ; *d* – распределение атомов Mg на рис. 1 *c*

**Fig. 1.** SEM images of the zinc alloy microstructure in the post-cast state at various magnifications: *a* –  $\times 2000$ ; *b* –  $\times 8000$ , in the insert  $\times 80000$ ; *c* –  $\times 6000$ ; *d* – distribution of Mg atoms in Fig. 1 *c*

растут нитевидные выделения цинка с образованием своеобразной сетки выделений (рис. 2 а, во вставке). Анализ показал, что диаметр выделений цинка варьируется от  $\sim 90$  до  $\sim 785$  нм, а их длина изменяется в пределах от 110 нм до 10 мкм. Кроме того, на границе фазы  $Zn+Mg_2Zn_{11}$  (светлые участки, согласно данным РСА, представленным ниже) эвтектики, формируется фаза цинка толщиной  $\sim 2$  мкм (рис. 2 а, во вставке). Принадлежность данного слоя фазе цинка вытекает из того, что между данной фазой и выделениями цинка в первичной  $\beta-LiZn_4$  фазе нет четкой переходной границы. Данный факт подтверждает принадлежность этих структур одной и той же фазе.

При увеличении числа оборотов ИПДК (1 оборот) формируется полосовая (вытянутая) структура, ориентированная перпендикулярно радиусу ИПДК-заготовки (рис. 2 б). Кроме того, в первичной  $\beta-LiZn_4$  фазе видна определенная ориентация выделений цинка, которые иногда объединяются (рис. 2 б, во вставке). Из фотографий видно, что толщина пластин фазы  $Zn+Mg_2Zn_{11}$  еще больше уменьшается.

Отмечено, что при увеличении числа оборотов ИПДК-обработки доля темных участков возрастает, а доля светлых – понижается (рис. 2 с, 2 d). Для больших степеней ИПДК-обработки характерно эффективное измельчение  $Zn+\sim LiZn_3$  (фаза  $\sim LiZn_3$  подобна  $\beta-LiZn_4$ ) фазы, а также фаз  $Zn+Mg_2Zn_{11}$  и Zn (рис. 2 с, 2 d). В частности, видно, что средний размер зерен фазы цинка составляет  $\sim 230$  нм (рис. 2 с, во вставке), на которых присутствуют затемненные области, относя-

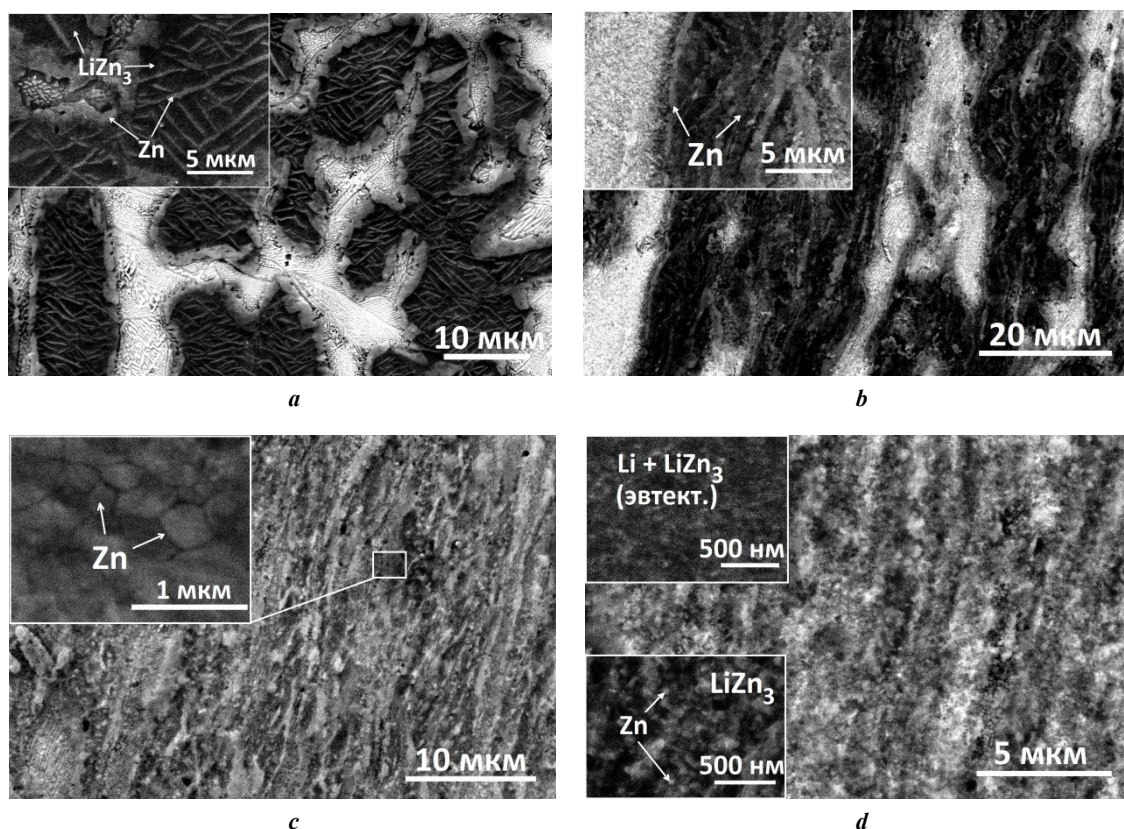
щиеся к выделениям  $LiZn_4$ . При этом сами выделения Zn в  $\sim LiZn_3$  фазе выпадают в сферической форме (рис. 2 d, во вставке). Обнаруженные методом микроскопии сведения свидетельствуют о протекании интенсивных фазовых переходов и изменениях, произошедших в тех или иных фазах. В частности, по увеличению доли темных областей и результатов РФА можно установить протекание  $Zn_{(эвтектика)}+\beta-LiZn_{4(эвтектика)}+MgZn_2 \rightarrow \sim LiZn_3+\sim Zn_{(фаза)}+Zn_{(выделение)}+Mg_2Zn_{11}+\beta-LiZn_4$  фазового перехода.

### Результаты исследований методом РСА

На рис. 3 изображены рентгеновские спектры изученных состояний и пример обработанного участка дифрактограммы цинкового сплава. Анализ общего вида дифрактограмм показал, что все рентгеновские спектры цинкового сплава характеризуются одинаковым набором интенсивных пиков (рис. 3 а). При этом качественный РФА показал, что выявленные рефлексы относятся к фазам Zn,  $\sim LiZn_3$ ,  $\beta-LiZn_4$ ,  $MgZn_2$  и  $Mg_2Zn_{11}$  (рис. 3 б). Анализ дифрактограмм показал, что рефлексы исходного сплава достаточно узкие, а ИПДК-обработка приводит не только к уширению рефлексов, но и к количественному изменению соотношения интенсивностей рефлексов (рис. 3).

Обнаруженные на дифрактограммах особенности свидетельствуют об изменениях в выявленных фазах и протекании в результате ИПДК-обработки различных фазовых переходов в исследуемом сплаве.





**Рис. 2.** РЭМ-изображения микроструктуры цинкового сплава в состояниях после ИПДК-обработки: **a** – 0,5 оборота, во вставке частицы Zn и фаза Zn; **b** – 1 оборот, во вставке частицы Zn; **c** – 6 оборотов, во вставке зерна Zn; **d** – 10 оборотов, во вставках частицы Zn  
**Fig. 2.** SEM images of the zinc alloy microstructure in the state after HPT treatment: **a** – 0.5 revolution, in the insert – Zn particles and Zn phase; **b** – 1 revolution, in the insert – Zn particles; **c** – 6 revolutions, in the insert – Zn grains; **d** – 10 revolutions, in the inserts – Zn particles

Для установления количественных характеристик фазовых переходов провели анализ дифрактограмм методом Ритфелда, реализованным в программе TOPAS. Пример обработки дифрактограммы сплава, измеренной после ИПДК (1 оборот), показан на рис. 3 б. Отметим, что во всех исследованных состояниях уточнение дифрактограмм проводили до тех пор, пока средне-взвешенный фактор отклонений  $R_w$  не достигал значения менее 5 %, а допустимый предел величины  $\chi^2$  установили равным 1,5 %. Результаты качественного и количественного фазовых анализов для выбранных состояний приведены в таблицах 2–4.

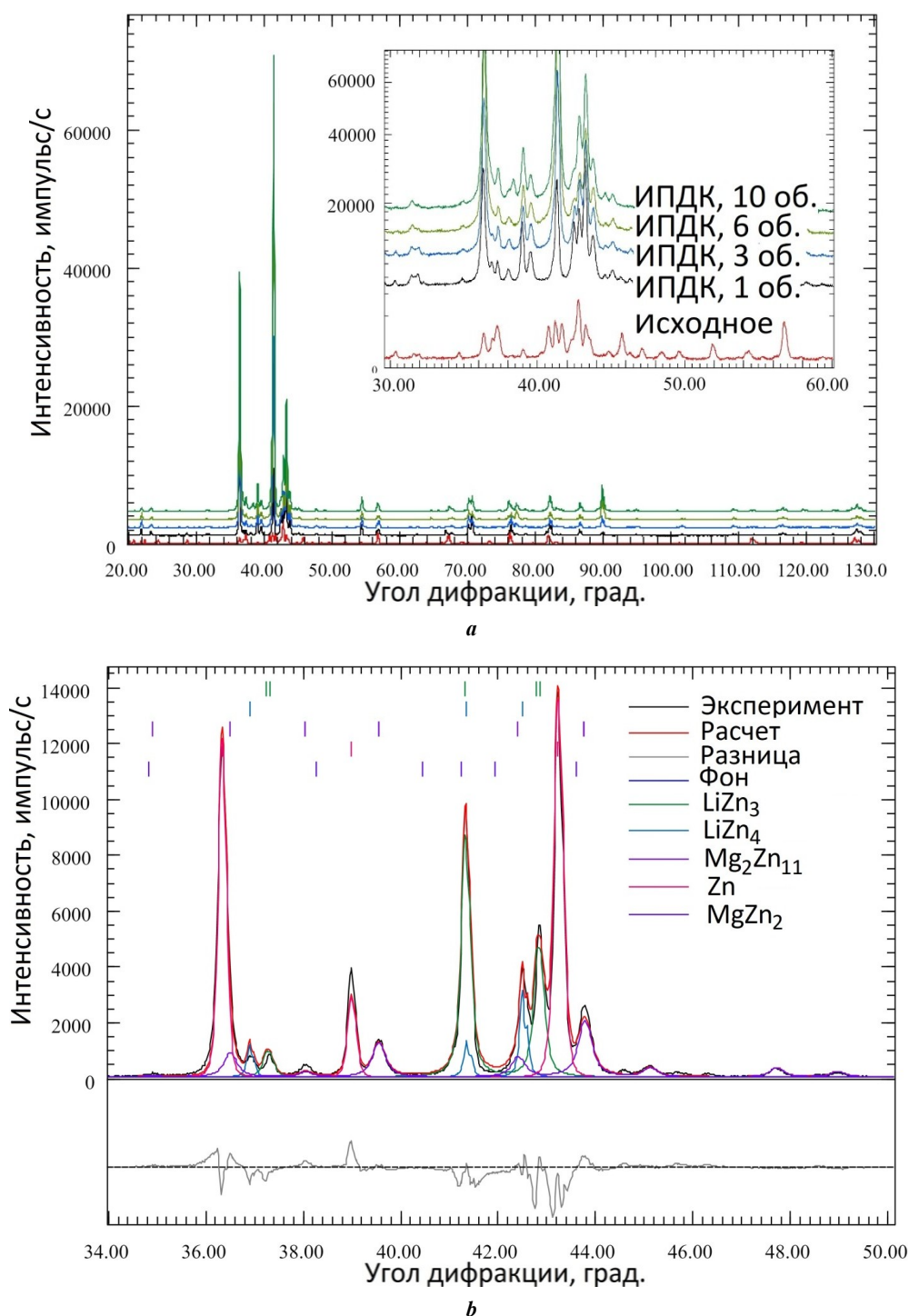
Анализ цинкового сплава в исходном (литом) состоянии показал, что в нем сформировались фазы  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>,  $\sim$ LiZn<sub>3</sub>, MgZn<sub>2</sub> и Zn. Их количественное соотношение приведено в таблице 2. В исходном состоянии сплава к основной фазе относится фаза  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>+Zn эвтектики (~76 %), т. е. светлые области, выявленные РЭМ. Для оценки правильности расчетов РФА обнаруженные фазы сначала разложили на элементарные составляющие по Zn, Li и Mg (таблица 2), а затем их суммарные значения сопоставили с данными литья (таблица 1, нижняя строка).

Полученные РФА результаты очень хорошо совпадают с данными, полученными при литье заготовок. Данный факт свидетельствует о правильности проведения РФА и получении корректных сведений о количе-

ственном соотношении фаз. В случае применения к сплаву ИПДК-обработки, массовые доли фаз  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>,  $\sim$ LiZn<sub>3</sub> и MgZn<sub>2</sub> понижаются, а доля цинка растет (таблица 3). В то же время ИПДК-обработка приводит к образованию нехарактерной для литого состояния фазы Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>, т. е. к протеканию MgZn<sub>2</sub>→Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> фазового перехода. Увеличение числа оборотов ИПДК-обработки приводит к дальнейшему закономерному росту фаз Zn и Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> (таблица 3). При этом наблюдается незначительное уменьшение содержания фаз  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>,  $\sim$ LiZn<sub>3</sub> и MgZn<sub>2</sub>.

Прецизионный анализ дифрактограмм показал, что, в отличие от дифрактограммы исходного состояния, измеренные рентгеновские спектры ИПДК-образцов характеризуются не только перераспределением интенсивности рефлексов, но и повышенной шириной дифракционных максимумов. Как правило, увеличение ширины рефлексов характеризует изменения, произошедшие в микроструктуре анализируемого материала, и прежде всего они связаны с уменьшением размера ОКР, ростом микроискажений кристаллической решетки и плотности внесенных дефектов.

Для оценки этих изменений провели полнопрофильный анализ дифрактограмм в программе PM2K. При их анализе основное внимание уделили фазе Zn, поскольку ее содержание при ИПДК-обработке является максимальной. Полученные в результате анализа



**Рис. 3.** Дифрактограммы сплава Zn-Li-Mg в исходном состоянии и в состояниях после ИПДК-обработки:

**a** – общий вид дифрактограмм, во вставке – прецизионный участок съемки от 30° до 60°;

**b** – участок дифрактограммы, обработанной методом Ритвелда

**Fig. 3.** Diffraction patterns of the Zn-Li-Mg alloy in the initial state and after HPT treatment:

**a** – general view of diffraction patterns, in the insert – precision surveying area from 30° to 60°;

**b** – a section of the diffraction pattern processed by the Rietveld method

дифрактограмм РСА данные о микроструктурных характеристиках сплава приведены таблице 4.

На рис. 4 приведены размерные распределения ОКР в фазе цинка в исходном состоянии и в состояниях после ИПДК-обработки. В исходном состоянии средний размер ОКР является типичным для крупнокристаллических металлических материалов (~370 нм).

Реализация 1 оборота ИПДК приводит к существенному уменьшению размера ОКР до 86 нм (рис. 4, таблица 5). При дальнейшем увеличении числа оборотов ИПДК наблюдается закономерное уменьшение размера ОКР до ~30 нм (рис. 4). При больших степенях ИПДК усредненный размер ОКР практически не изменяется.

**Таблица 2.** Обнаруженные фазы, их весовые доли и поэлементное содержание атомов Zn, Li, и Mg в каждой составляющей. Исходное (литое) состояние  
**Table 2.** The detected phases, their weight fractions and element-by-element content of Zn, Li, and Mg atoms in each component. Initial (as-cast) state

Фазы	Доля фаз, мас. %	Содержание элементов в фазе, мас. %		
		Li	Mg	Zn
$\beta$ -LiZn <sub>4</sub>	11,85	2,59	0,00	97,41
$\beta$ -LiZn <sub>4</sub> (эвт.)	44,98	1,30	0,00	98,70
Zn	31,31	0,35	0,45	99,20
MgZn <sub>2</sub>	11,86	0,00	15,67	84,33
Суммарная	100,00	1,00	2,00	97,00

**Таблица 3.** Обнаруженные фазы, их весовые доли и поэлементное содержание атомов Zn, Li, и Mg в каждой составляющей. ИПДК-обработка (1 оборот)  
**Table 3.** The detected phases, their weight fractions and element-by-element content of Zn, Li, and Mg atoms in each component. HPT treatment (1 revolution)

Фазы	Доля фаз, мас. %	Содержание элементов в фазе, мас. %		
		Li	Mg	Zn
$\beta$ -LiZn <sub>4</sub>	9,65	2,59	0,00	97,41
$\sim$ LiZn <sub>3</sub>	24,43	2,66	0,00	97,34
Mg <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	16,28	0,00	6,33	93,67
Zn	47,65	0,21	1,38	98,41
MgZn <sub>2</sub>	1,99	0,00	15,67	84,33
Суммарная	100,00	1,00	1,99	97,01

**Таблица 4.** Обнаруженные фазы, их весовые доли и поэлементное содержание атомов Zn, Li, и Mg в каждой составляющей. ИПДК-обработка (10 оборотов)  
**Table 4.** The detected phases, their weight fractions and element-by-element content of Zn, Li, and Mg atoms in each component. HPT treatment (10 revolutions)

Фазы	Доля фаз, мас. %	Содержание элементов в фазе, мас. %		
		Li	Mg	Zn
$\beta$ -LiZn <sub>4</sub>	7,23	2,59	0,00	97,41
$\sim$ LiZn <sub>3</sub>	21,66	3,47	0,00	96,53
Mg <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	18,24	0,00	6,33	93,67
Zn	52,39	0,12	1,47	98,41
MgZn <sub>2</sub>	0,48	0,00	15,67	84,33
Суммарная	100,00	1,00	1,99	97,01

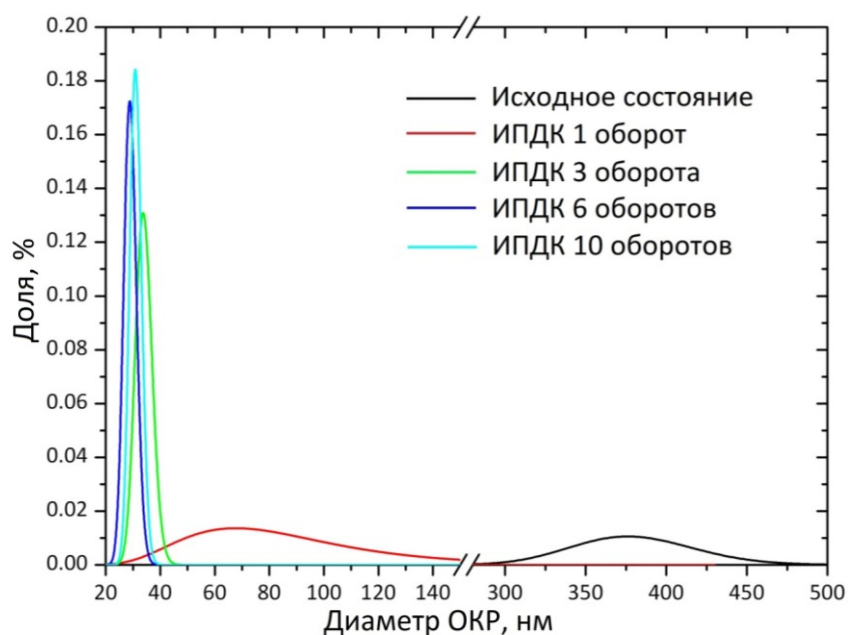


Рис. 4. Распределение ОКР по размерам в сплаве в исходном состоянии и после различной степени ИПДК-обработки  
 Fig. 4. CSD distribution by sizes in the alloy in the initial state and after different HPT treatment degrees

Таблица 5. Параметры микроструктуры цинкового сплава, полученные методом PCA  
 Table 5. Parameters of the zinc alloy microstructure obtained by the XRD method

Состояние	$a/c$ , нм	$D_{ave}$ , нм	$D_{SEM}$ , нм	$\varepsilon$ , %	$\rho$ , $10^{15} \text{ м}^{-2}$	$m_{ixp}$ , %
Исходное	0,266123 0,493885	370±80	60000	0,08±0,01	0,5±0,1	0,29±0,03
ИПДК, 1 об.	0,266604 0,494040	86±4	906	0,15±0,01	2,4±0,2	0,41±0,02
ИПДК, 3 об.	0,266578 0,494251	43±1	383	0,23±0,01	5,1±0,1	0,68±0,03
ИПДК, 6 об.	0,266595 0,494252	29±2	246	0,26±0,01	5,4±0,1	0,79±0,02
ИПДК, 10 об.	0,266588 0,494254	32±3	218	0,25±0,02	5,3±0,4	0,77±0,04

Примечание.  $a/c$  – период решетки, чистый цинк:  $a/c=0,26594/0,49368$  [15];

$D_{ave}$  – средний размер ОКР, полученный методом PCA;

$D_{SEM}$  – размер зерен, полученный методом РЭМ;

$\varepsilon$  – среднеквадратичное микроискажение кристаллической решетки;

$\rho$  – плотность дислокаций;

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

Note.  $a/c$  – lattice distance constant, pure zinc:  $a/c=0.26594/0.49368$  [15];

$D_{ave}$  – average dimension of coherent scattering domains (CSD) obtained by the XRD method;

$D_{SEM}$  – grain dimension obtained by SEM;

$\varepsilon$  – RMS crystal lattice microdistortion;

$\rho$  – density of dislocations;

$m_{ixp}$  – the fraction of edge-type dislocations.

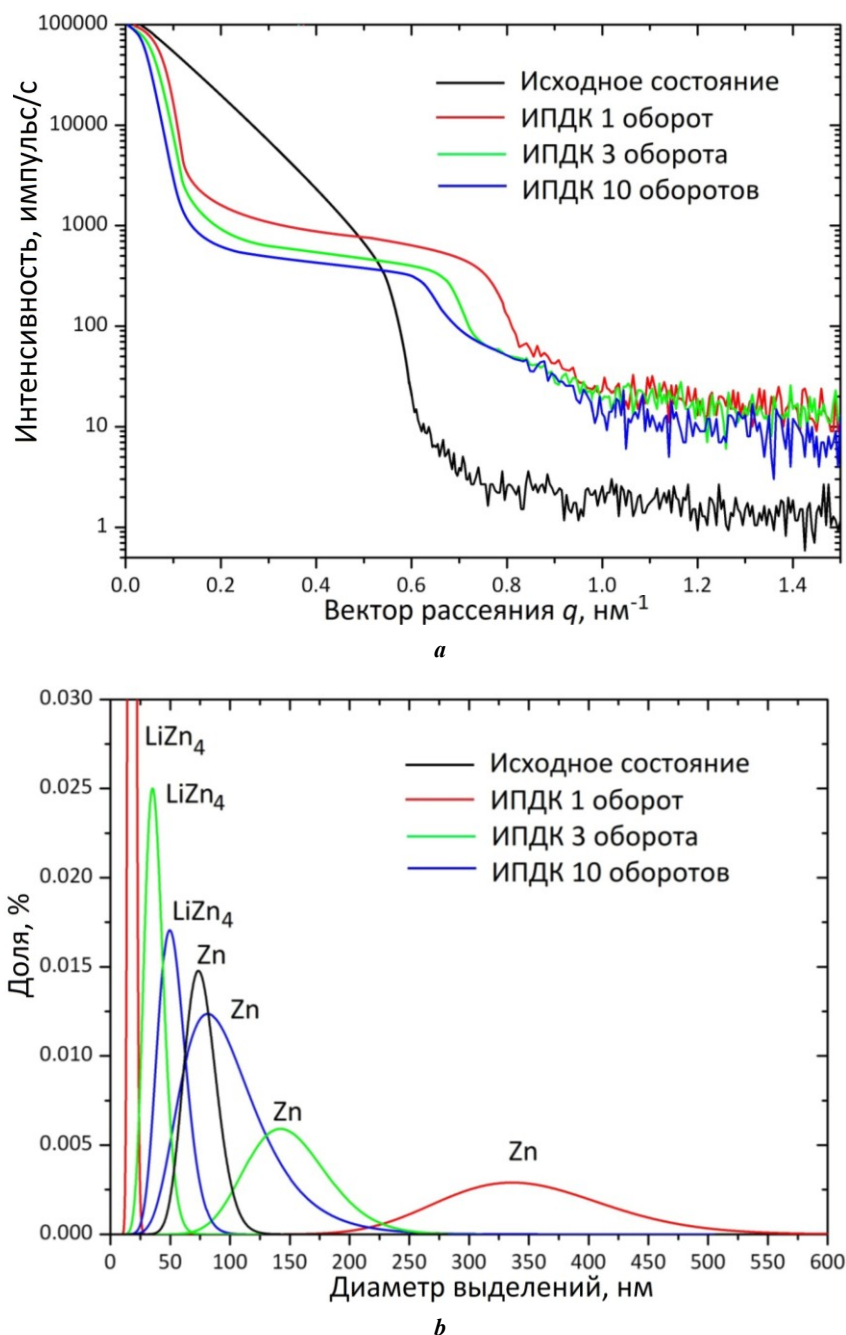


Рис. 5. Данные малоуглового рентгеновского рассеяния сплава в различных структурных состояниях:

*a* – кривые МУРР; *b* – распределение выделений

Fig. 5. Data of small-angle X-ray scattering (SAXS) of the alloy in different structural states:

*a* – SAXS curves; *b* – precipitation distribution

### Результаты исследований методом МУРР

На рис. 5 приведены кривые рассеяния, измеренные на тонких фольгах исходного сплава и сплава после ИПДК, а также результаты их обработки. МУРР-кривая исходного состояния характеризуется одним перегибом. После ИПДК-обработки кривые рассеяния имеют две точки перегиба, одна из которых сосредоточена в области малых значений вектора рассеяния  $q$ , а другая расположена в области больших значений  $q$  (рис. 5 а). Данный факт указывает на наличие выделений одного типа в исходном состоянии и двух типов (мелких

и крупных) выделений после ИПДК, т. е. на бимодальный характер распределения частиц.

Перегиб на кривой МУРР исходного состояния расположен в области от  $0,4$  до  $0,6 \text{ nm}^{-1}$ , а характер зависимости интенсивности убывает согласно  $I(1/q^3)$ . Это, согласно [16; 17], свидетельствует о выпадениях частиц цилиндрической формы. После ИПДК-обработки цинкового сплава общий вид кривой МУРР изменяется (рис. 5 а). В частности, после 1 оборота ИПДК на МУРР-кривой можно выделить два участка перегиба. Первый перегиб сосредоточен на участке до  $0,15 \text{ nm}^{-1}$ ,

и до перегиба интенсивность убывает согласно зависимости  $I(1/q^2)$  (рис. 5 а), что свидетельствует о выпадении относительно крупных выделений цилиндрической формы [16; 17]. Второй участок перегиба на МУРР-кривой находится в области от 0,75 до 0,85  $\text{nm}^{-1}$ , а интенсивность рентгеновских квантов уменьшается согласно зависимости  $I(1/q^4)$ . Такая зависимость на МУРР-кривой проявляется при выпадении частиц сферической формы [16; 17]. При увеличении числа оборотов ИПДК-обработки первая и вторая точки перегиба смещаются в сторону малых значений вектора  $q$  (рис. 5 а), что связано с ростом размеров выделений.

Анализ МУРР-кривых показал, что в исходном состоянии выделения Zn в  $\beta\text{-LiZn}_4$  фазе выпадают в игольчатой форме со средним диаметром 75 нм и длиной 150 нм (рис. 5 б). В результате ИПДК-обработки (1 оборот) в сплаве, помимо частиц Zn, выпадают также частицы  $\beta\text{-LiZn}_4$ , однако, в отличие от исходного состояния, они имеют разную форму и размеры. Крупные частицы после 1 оборота ИПДК, относящиеся к выделениям Zn, имеют цилиндрическую форму диаметром 330 нм и длиной до 900 нм. При этом мелкие частицы относятся к выделениям  $\text{LiZn}_4$  и формируются в сферической форме диаметром 17 нм (рис. 5 б).

При увеличении числа оборотов ИПДК наблюдаются закономерные изменения размера и морфологии частиц. В частности, после 10 оборотов ИПДК формируются выделения только сферической морфологии. При этом средний размер мелких частиц  $\text{LiZn}_4$  составляет 45 нм, а более крупные частицы Zn имеют средний диаметр 86 нм.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты испытаний образцов на растяжение действительно продемонстрировали значительное повышение механических свойств цинкового сплава при ИПДК-обработке. В частности, анализ результатов механических испытаний показал, что даже после 1 оборота ИПДК-обработки предел текучести увеличивается в ~1,7 раза, а предел прочности возрастает примерно в 2,5 раза (таблица 1). При дальнейшем увеличении степени ИПДК-обработки происходит закономерный рост механических свойств (таблица 1). После 10 оборотов ИПДК, реализованной при комнатной температуре, найдены максимальные для данного сплава значения предела текучести в 330 МПа и предела прочности в 409 МПа. Для объяснения полученных рекордных значений механических свойств и анализа возможных механизмов упрочнения проведен анализ микроструктуры сплава.

Проведенные исследования с привлечением методов микроскопии и рентгеноструктурного анализа показали, что в сплаве Zn-1%Li-2%Mg при реализации ИПДК-обработки происходит образование одинаковых по типу фаз с выпадением идентичных по типу выделений (рис. 1–2). Как известно [3; 6], при понижении температуры литья до комнатной, согласно фазовой диаграмме, растворимость атомов Zn в  $\beta\text{-LiZn}_4$  фазе уменьшается, следовательно, частицы Zn будут выпадать в фазе  $\beta\text{-LiZn}_4$ . С другой стороны, растворимость атомов Li в фазе Zn при охлаждении также резко уменьшается, что приводит к формированию выделе-

ний  $\beta\text{-LiZn}_4$  в фазе Zn. В исходном состоянии сплав цинка характеризуется наличием первичной  $\beta\text{-LiZn}_4$  фазы, фазы Zn+ $\beta\text{-LiZn}_4$  эвтектики и фазы  $\text{MgZn}_2$ . При этом, как показал анализ, частицы Zn цилиндрической морфологии выпадают в  $\beta\text{-LiZn}_4$  фазе. Для количественной характеристики обнаруженных фаз провели анализ дифрактограмм в рамках метода Ритвелда. Для проверки правильности результатов количественного РФА содержание каждой фазы разложили на элементные составляющие (таблица 2) и сопоставили с данными, взятыми при литье сплава.

Сопоставление суммарного содержания атомов Zn, Li и Mg с данными, заложенными при литье заготовок, показало очень хорошую сходимость между ними. Данный факт свидетельствует о достоверности полученных сведений в соотношении анализируемых фаз. В частности, РФА показал, что в исходном состоянии массовое содержание атомов Li в первичной  $\beta\text{-LiZn}_4$  фазе равняется 2,59 %, а содержание атомов Zn – 97,41 %, что соответствует равновесному состоянию данной составляющей. В то же время в фазе  $\text{LiZn}_4$  эвтектики выявили пониженное содержание атомов Li (1,30 %) по сравнению со стандартным значением 2,59 % в первичной  $\beta\text{-LiZn}_4$  фазе (таблица 2). Кроме того, в фазе чистого Zn обнаружили небольшое содержание атомов Li и Mg, наличие которых привело к повышению периода решетки Zn как вдоль ребра  $a$ , так и по оси  $c$  базиса ГПУ решетки (таблица 5). Суммарное массовое содержание атомов Li, Mg и Zn по всем взятым фазам в сплаве цинка равно 1 %, магния – ~2 %, цинка – ~97 % (таблица 1, нижняя строка), что соответствует данным, взятым при литье сплава.

Реализация ИПДК-обработки приводит к существенным изменениям количественных соотношений фаз  $\beta\text{-LiZn}_4$ ,  $\sim\text{LiZn}_3$ ,  $\text{MgZn}_2$  и Zn в сплаве. В частности, на начальных этапах ИПДК резко уменьшается содержание  $\sim\text{LiZn}_3$  фазы с ~45 до ~24 %. При этом содержание атомов Li в данной фазе выше, чем в первичной  $\beta\text{-LiZn}_4$  фазе, в связи с чем  $\beta\text{-LiZn}_4$  фаза была обозначена как  $\sim\text{LiZn}_3$  [18]. Для данного состояния характерен рост доли фазы Zn с ~31 до ~48 %. Наряду с этим в фазе Zn уменьшается доля атомов Li, а доля атомов Mg растет (таблица 3). Уменьшение атомов Li в фазе Zn, скорее всего, связано с выпадением частиц  $\text{LiZn}_4$ , а увеличение доли атомов Mg в фазе Zn приводит к повышению периода решетки Zn (таблица 5). В результате ИПДК также реализуется нетипичный для крупнокристаллического состояния фазовый переход  $\text{MgZn}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  (таблица 3). При дальнейшем увеличении степени ИПДК-обработки, с одной стороны, наблюдается дальнейшее уменьшение содержания фаз  $\beta\text{-LiZn}_4$ ,  $\sim\text{LiZn}_3$ ,  $\text{MgZn}_2$ , а с другой – увеличение доли фаз Zn и  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ . Кроме того, обнаружено, что содержание примесных атомов Li в фазе  $\sim\text{LiZn}_3$  увеличивается, а в фазе Zn доля атомов Mg растет, при этом доля атомов Li уменьшается. Данные факты, по-видимому, указывают на выпадение частиц Zn в фазе  $\sim\text{LiZn}_3$  и рост выделений  $\beta\text{-LiZn}_4$  в фазе Zn. Увеличение содержания атомов Mg в Zn приводит к дальнейшему росту периода решетки Zn (таблица 5).

Проведенные РЭМ-исследования действительно подтвердили протекание обнаруженных фазовых превращений. В частности, методом РЭМ в исходном

состоянии обнаружили светлые участки (овальные + + слоистые), относящиеся к фазе Zn+β-LiZn<sub>4</sub> эвтектики с поверхностной долей ~88 %, и темные участки с долей ~12 %, идентифицированные как первичная β-LiZn<sub>4</sub> фаза (рис. 1). При больших увеличениях в первичной β-LiZn<sub>4</sub> фазе идентифицировали многочисленные выделения Zn игольчатой формы диаметром ~80 нм и длиной от 60 до 230 нм. Размеры этих выделений согласуются с результатами МУРР-исследований (рис. 5 б). При ИПДК-обработке происходят существенные изменения в микроструктуре. На РЭМ-изображениях сплава (0,5 оборота ИПДК) выявляются преимущественно темные области (рис. 2 а). Данный факт связан с повышением содержания атомов Li в фазе ~LiZn<sub>3</sub> (таблица 3) и с учетом малого задерживающего потенциала Li (-3,04 В) по сравнению с Zn (-0,76 В). Фаза ~LiZn<sub>3</sub> больше подвергнута травлению, т. е. появлению темных областей. На ранних этапах ИПДК (0,5 оборота) выявили уменьшение толщины пластин фазы Zn+Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> до ~16 мкм. При этом установили образование фазы цинка вокруг фаз эвтектики (рис. 2 а). При увеличении числа оборотов ИПДК до 1 средняя толщина светлых пластин уменьшается до ~11 мкм, а после 10 оборотов ИПДК ее величина уменьшается до 1,7 мкм. В фазе LiZn<sub>4</sub> после 0,5 оборота формируются выделения Zn нитевидной формы, образующие сетку выделений. После 1 оборота ИПДК средний диаметр выделений Zn равен 350 нм, а средняя длина ~2 мкм. Кроме того, в данном состоянии формируется полосовая структура, в которой выделения Zn иногда объединяются (рис. 2 б, во вставке).

В целом, при увеличении степени ИПДК-обработки происходит эффективное измельчение структуры, а выделения Zn выпадают в сферической форме. Обнаруженные методом РЭМ размер и морфология выделений Zn хорошо коррелируют с результатами МУРР-исследований (рис. 5 б). В частности, по зависимости  $I(q)$  кривой рассеяния установлен бимодальный характер распределения выделений. На ранних этапах ИПДК выделения Zn имеют цилиндрическую форму диаметром 330 нм и длиной до 900 нм, а мелкие частицы LiZn<sub>4</sub> выпадают в сферической форме со средним диаметром 17 нм. При увеличении числа оборотов ИПДК до 10 диаметр сферических частиц LiZn<sub>4</sub> увеличивается до 45 нм, а выделения Zn сферической морфологии выпадают диаметром 88 нм.

Для оценки изменения параметров микроструктуры (размер ОКР, микроискажения кристаллической решетки, плотность и тип дислокаций) провели анализ дифрактограмм в программе РМ2К. Основное внимание уделили фазе Zn, поскольку она является главной фазой при ИПДК-обработке. Анализ показал, что применение ИПДК к сплаву приводит к дроблению ОКР (рис. 4, таблица 5). В частности, после 1 оборота усредненный размер ОКР уменьшается с 370 до 86 нм. При этом резко возрастают микроискажения решетки и плотность дислокаций (таблица 5). Увеличение степени ИПДК-обработки приводит к дальнейшему измельчению ОКР, росту микроискажений и плотности дефектов (таблица 5). Анализ показал, что дислокации при больших степенях ИПДК-обработки преимущественно относятся к краевому типу, поскольку величина  $m_{\text{кр}}$  близка к единице (таблица 5).

Проведенные исследования микроструктуры сплава позволяют качественно оценить основные механизмы, ответственные за его упрочнение. В качестве возможных механизмов упрочнения рассмотрели зернограничное упрочнение, твердорастворное упрочнение, дисперсионное упрочнение и дислокационное упрочнение. В частности, измельчение зеренной структуры (т. е. уменьшение ОКР) вызывает зернограничное упрочнение  $\sigma_{gb}$  сплава, которое можно определить по соотношению Холла – Петча [19]. Твердорастворное упрочнение  $\sigma_{ss}$  пересыщенного твердого раствора сплава будет определяться избыточным содержанием элементов Zn, Mg и Li в выявленных фазах [20]. Дисперсионное упрочнение  $\sigma_{pp}$  [21] определяется наличием выделений и их долей и определяется по соотношению Эшби – Орована, а величина дислокационного упрочнения  $\sigma_d$  прямо пропорциональна  $\sqrt{\rho}$  [22].

Полученные качественные результаты теоретических расчетов прочности приведены в таблице 6 и дают наглядное представление об ожидаемом вкладе каждого из механизмов упрочнения в результирующую прочность сплава. Видно, что в исходном состоянии прочность сплава в основном обеспечивается за счет механизмов дислокационного и твердорастворного упрочнения (таблица 6). При этом роль зернограничного и дисперсионного упрочнения низка, что объясняется достаточно большим размером зерен (около 60 мкм) и малой долей дисперсных частиц в структуре сплава.

Таблица 6. Вклад различных механизмов в упрочнение сплава  
Table 6. Contribution of different mechanisms to the alloy hardening

Состояние	$\sigma_o$	$\sigma_{gb}$	$\sigma_{pp}$	$\sigma_d$	$\sigma_{ss}$
Исходное	+	+	+	++	++
После ИПДК	+	+++	+++	+++	+

В случае реализации ИПДК-обработки существенно возрастает роль зернограничного и дислокационного механизмов упрочнения, а также активизируются механизмы дисперсионного упрочнения (таблица 6). Таким образом, в повышении прочностных характеристик цинкового сплава существенней вклад оказали измельчение зерен, повышение плотности внесенных дефектов, а также рост доли частиц вторичных фаз (Zn, LiZn<sub>4</sub>). В то же время рост пластичности сплава при ИПДК объясняется формированием уникальной микроструктуры, состоящей из фаз Zn и ~LiZn<sub>3</sub>, в которых одновременно выпадают различные по типу и форме выделения [3; 6].

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате обработки интенсивной пластической деформацией кручением в сплаве Zn-1%Li-2%Mg получено высокопрочное состояние, характеризующееся

значением предела текучести в 330 МПа и пределом прочности в 409 МПа. Впервые методом РФА установлено протекание фазовых превращений при ИПДК:  $Zn_{(эвтектика)} + \beta-LiZn_4_{(эвтектика)} \rightarrow \sim LiZn_3 + Zn_{(фаза)} + Zn_{(выделение)} + \beta-LiZn_4$  и  $MgZn_2 \rightarrow Mg_2Zn_{11}$ . Показано, что ИПДК-обработка приводит к образованию выделений Zn в  $\sim LiZn_3$  фазе, а также к формированию выделений  $\beta-LiZn_4$  в фазе Zn. По результатам МУРР-исследований установлено, что крупные выделения Zn на начальных этапах ИПДК выпадают в цилиндрической, а мелкие – в сферической форме. При увеличении степени ИПДК-обработки частицы цинка и  $LiZn_4$  выпадают только в сферической форме. На основе анализа дифрактограмм установлено, что ИПДК-обработка приводит к измельчению областей когерентного рассеяния (зерна), увеличению микроскажений кристаллической решетки, росту плотности дислокаций преимущественно краевого типа. Повышение прочностных характеристик сплава осуществляется за счет измельчения зерен, повышения плотности внесенных дефектов, а также роста доли выделений Zn и  $LiZn_4$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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).
- 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).
- Li Z., Shi Z.-Z., 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).
- Tong X., Zhang D., Zhang X. et al. Microstructure, mechanical properties, biocompatibility, and in vitro corrosion and degradation behavior of a new Zn-5Ge alloy for biodegradable implant materials // *Acta Biomaterialia*. 2018. Vol. 82. P. 197–204. DOI: [10.1016/j.actbio.2018.10.015](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.10.015).
- Bowen P.K., Drellich J., Goldman J. Zinc Exhibits Ideal Physiological Corrosion Behavior for Bioabsorbable Stents // *Advanced materials*. 2013. Vol. 25. P. 2577–2582. DOI: [10.1002/adma.201300226](https://doi.org/10.1002/adma.201300226).
- Li Z., Shi Z.-Z., Hao Y., Li H.-H., Zhang H.-J., Liu X.-F., 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).
- Ситдииков В.Д., Кулясова О.Б., Ситдикова Г.Ф., Исламгалиев Р.К., Юфенг Ж. Структурно-фазовые превращения в Zn-Li-Mg сплаве, подвергнутом интенсивной пластической деформации кручением // *Frontier Materials & Technologies*. 2022. Vol. 3-2. P. 44–55. DOI: [10.18323/2782-4039-2022-3-2-44-55](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-3-2-44-55).
- Zhang Y., Yan Y., Xu X., Lu Y., Chen L., Li D., Dai Y., Kang Y., Yu K. Investigation on the microstructure, mechanical properties, in vitro degradation behavior and biocompatibility of newly developed Zn-0.8%Li-(Mg, Ag) alloys for guided bone regeneration // *Materials Science and Engineering: C*. 2019. Vol. 99. P. 1021–1034. DOI: [10.1016/j.msec.2019.01.120](https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.120).
- Martynenko N., Anisimova N., Rybalchenko O. et al. Structure, Biodegradation, and In Vitro Bioactivity of Zn-1%Mg Alloy Strengthened by High-Pressure Torsion // *Materials*. 2022. Vol. 15. Article number 9073. DOI: [10.3390/ma15249073](https://doi.org/10.3390/ma15249073).
- Mollaei N., Fatemi S.M., Abootalebi M., Razavi H. Zinc based bioalloys processed by severe plastic deformation - A review // *Journal Ultrafine Grained Nanostructure Materials*. 2020. Vol. 53. P. 39–47. DOI: [10.22059/JUFGNSM.2020.01.06](https://doi.org/10.22059/JUFGNSM.2020.01.06).
- Ye L., Liu H., Sun C., Zhuo X., Ju J., Xue F., Bai J., Jiang J., Xin Y. Achieving high strength, excellent ductility, and suitable biodegradability in a Zn-0.1Mg alloy using room-temperature ECAP // *Journal of Alloys Compounds*. 2022. Vol. 926. Article number 166906. DOI: [10.1016/j.jallcom.2022.166906](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166906).
- Chen C., Fan S., Niu J., Huang H., Jin Z., Kong L., Zhu D., Yuan G. Alloying design strategy for biodegradable zinc alloys based on first-principles study of solid solution strengthening // *Materials and Design*. 2021. Vol. 204. Article number 109676. DOI: [10.1016/j.matdes.2021.109676](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109676).
- Leoni M., Confente T., Scardi P. PM2K: A flexible program implementing Whole Powder Pattern Modelling // *Zeitschrift für Kristallographie, Supplement*. 2006. Vol. 1. № 23. P. 249–254. DOI: [10.1524/9783486992526-043](https://doi.org/10.1524/9783486992526-043).
- 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).
- Jette E.R., Foote F. Precision determination of lattice constants Locality: synthetic Sample: at T = 25 C Note: lattice parameter is average of three samples // *Journal of Chemical Physics*. 1935. Vol. 3. P. 605–616. DOI: [10.1063/1.1749562](https://doi.org/10.1063/1.1749562).
- Boldon L., Laliberte F., Liu L. Review of the fundamental theories behind small angle X-ray scattering, molecular dynamics simulations, and relevant integrated application // *Nano Review*. 2015. Vol. 6. Article number 25661. DOI: [10.3402/nano.v6.25661](https://doi.org/10.3402/nano.v6.25661).
- Pedersen J.S. Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting // *Advances in Colloid and Interface Science*. 1997. Vol. 70. P. 171–210. DOI: [10.1016/s0001-8686\(97\)00312-6](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(97)00312-6).
- Pavlyuk V., Chumak I., Akselrud L., Lidin S., Ehrenberg H.  $LiZn_4$  ( $x = 0.825$ ) as a (3+1)-dimensional modulated derivative of hexagonal close packing // *Acta Crystallographica*. 2014. Vol. 70. P. 212–217. DOI: [10.1107/S2052520613030709](https://doi.org/10.1107/S2052520613030709).
- Bednarczyk W., Wątroba M., Kawałko J., Bała, P. Can zinc alloys be strengthened by grain refinement? A critical evaluation of the processing of low-alloyed binary



- zinc alloys using ECAP // *Materials Science and Engineering: A*, 2019, Vol. 748, P. 357–366. DOI: [10.1016/j.msea.2019.01.117](https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.01.117).
20. Bednarczyk W., Wątroba M., Jain M., Mech K., Bazarnik P., Bała P., Michler J., Wiczerzak K. Determination of critical resolved shear stresses associated with  $\langle a \rangle$  slips in pure Zn and Zn-Ag alloys via micro-pillar compression // *Materials & Design*, 2023, Vol. 229, Article number 111897. DOI: [10.1016/j.matdes.2023.111897](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111897).
  21. Lee J.D., Niessen P. Superplasticity in a new dispersion strengthened zinc alloy // *Metallurgical Transactions*, 1973, Vol. 4, P. 949–957. DOI: [10.1007/BF02645595](https://doi.org/10.1007/BF02645595).
  22. Zhao C., Chen X., Pan F., Wang J., Gao S., Tu T., Liu C., Yao J., Atrens A. Strain hardening of as-extruded Mg-xZn (x = 1, 2, 3 and 4 wt%) alloy // *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, Vol. 35, № 1, P. 142–150. DOI: [10.1016/j.jmst.2018.09.015](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.015).
- ### REFERENCES
1. 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).
  2. 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).
  3. Li Z., Shi Z.-Z., 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).
  4. Tong X., Zhang D., Zhang X. et al. Microstructure, mechanical properties, biocompatibility, and in vitro corrosion and degradation behavior of a new Zn-5Ge alloy for biodegradable implant materials. *Acta Biomaterialia*, 2018, vol. 82, pp. 197–204. DOI: [10.1016/j.actbio.2018.10.015](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.10.015).
  5. Bowen P.K., Drelich J., Goldman J. Zinc Exhibits Ideal Physiological Corrosion Behavior for Bioabsorbable Stents. *Advanced materials*, 2013, vol. 25, pp. 2577–2582. DOI: [10.1002/adma.201300226](https://doi.org/10.1002/adma.201300226).
  6. Li Z., Shi Z.-Z., Hao Y., Li H.-H., Zhang H.-J., Liu X.-F., 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).
  7. Sitdikov V.D., Kulyasova O.B., Sitdikova G.F., Islamgaliev R.K., Yufeng Zh. Structural-phase transformations in the Zn-Li-Mg alloy exposed to the severe plastic torsion deformation. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, vol. 3-2, pp. 44–55. DOI: [10.18323/2782-4039-2022-3-2-44-55](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-3-2-44-55).
  8. Zhang Y., Yan Y., Xu X., Lu Y., Chen L., Li D., Dai Y., Kang Y., Yu K. Investigation on the microstructure, mechanical properties, in vitro degradation behavior and biocompatibility of newly developed Zn-0.8%Li-(Mg, Ag) alloys for guided bone regeneration. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, vol. 99, pp. 1021–1034. DOI: [10.1016/j.msec.2019.01.120](https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.120).
  9. Martynenko N., Anisimova N., Rybalchenko O. et al. Structure, Biodegradation, and In Vitro Bioactivity of Zn-1%Mg Alloy Strengthened by High-Pressure Torsion. *Materials*, 2022, vol. 15, article number 9073. DOI: [10.3390/ma15249073](https://doi.org/10.3390/ma15249073).
  10. Mollaei N., Fatemi S.M., Abootalebi M., Razavi H. Zinc based bioalloys processed by severe plastic deformation - A review. *Journal Ultrafine Grained Nanostructure Materials*, 2020, vol. 53, pp. 39–47. DOI: [10.22059/JUFGNSM.2020.01.06](https://doi.org/10.22059/JUFGNSM.2020.01.06).
  11. Ye L., Liu H., Sun C., Zhuo X., Ju J., Xue F., Bai J., Jiang J., Xin Y. Achieving high strength, excellent ductility, and suitable biodegradability in a Zn-0.1Mg alloy using room-temperature ECAP. *Journal of Alloys Compounds*, 2022, vol. 926, article number 166906. DOI: [10.1016/j.jallcom.2022.166906](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166906).
  12. Chen C., Fan S., Niu J., Huang H., Jin Z., Kong L., Zhu D., Yuan G. Alloying design strategy for biodegradable zinc alloys based on first-principles study of solid solution strengthening. *Materials & Design*, 2021, vol. 204, article number 109676. DOI: [10.1016/j.matdes.2021.109676](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109676).
  13. Leoni M., Confente T., Scardi P. PM2K: A flexible program implementing Whole Powder Pattern Modelling. *Zeitschrift für Kristallographie, Supplement*, 2006, vol. 1, no. 23, pp. 249–254. DOI: [10.1524/9783486992526-043](https://doi.org/10.1524/9783486992526-043).
  14. 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).
  15. Jette E.R., Foote F. Precision determination of lattice constants Locality: synthetic Sample: at T = 25 C Note: lattice parameter is average of three samples. *Journal of Chemical Physics*, 1935, vol. 3, pp. 605–616. DOI: [10.1063/1.1749562](https://doi.org/10.1063/1.1749562).
  16. Boldon L., Laliberte F., Liu L. Review of the fundamental theories behind small angle X-ray scattering, molecular dynamics simulations, and relevant integrated application. *Nano Review*, 2015, vol. 6, article number 25661. DOI: [10.3402/nano.v6.25661](https://doi.org/10.3402/nano.v6.25661).
  17. Pedersen J.S. Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1997, vol. 70, pp. 171–210. DOI: [10.1016/S0001-8686\(97\)00312-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00312-6).
  18. Pavlyuk V., Chumak I., Akselrud L., Lidin S., Ehrenberg H. LiZn<sub>4</sub> ( $\langle x \rangle = 0.825$ ) as a (3+1)-dimensional modulated derivative of hexagonal close packing. *Acta Crystallographica*, 2014, vol. 70, pp. 212–217. DOI: [10.1107/S2052520613030709](https://doi.org/10.1107/S2052520613030709).
  19. Bednarczyk W., Wątroba M., Kawałko J., Bała, P. Can zinc alloys be strengthened by grain refinement? A critical evaluation of the processing of low-alloyed binary zinc alloys using ECAP. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, vol. 748, pp. 357–366. DOI: [10.1016/j.msea.2019.01.117](https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.01.117).
  20. Bednarczyk W., Wątroba M., Jain M., Mech K., Bazarnik P., Bała P., Michler J., Wiczerzak K. Determination of

critical resolved shear stresses associated with  $\langle a \rangle$  slips in pure Zn and Zn-Ag alloys via micro-pillar compression. *Materials & Design*, 2023, vol. 229, article number 111897. DOI: [10.1016/j.matdes.2023.111897](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111897).

21. Lee J.D., Niessen P. Superplasticity in a new dispersion strengthened zinc alloy. *Metallurgical Transactions*,

1973, vol. 4, pp. 949–957. DOI: [10.1007/BF02645595](https://doi.org/10.1007/BF02645595).

22. Zhao C., Chen X., Pan F., Wang J., Gao S., Tu T., Liu C., Yao J., Atrens A. Strain hardening of as-extruded Mg-xZn (x = 1, 2, 3 and 4 wt%) alloy. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, vol. 35, no. 1, pp. 142–150. DOI: [10.1016/j.jmst.2018.09.015](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.015).

## Microstructure and properties of the Zn–1%Li–2%Mg alloy subjected to severe plastic deformation

© 2023

**Vil D. Sitdikov**<sup>1,2,4</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), expert

**Elvira D. Khafizova**<sup>2,3,5</sup>, PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals, senior researcher at the Research Laboratory “Metals and Alloys under Extreme Impacts”

**Milena V. Polenok**<sup>2,3,6</sup>, graduate student,

laboratory assistant of the Research Laboratory “Metals and Alloys under Extreme Impacts”

<sup>1</sup>OOO RN-BashNIPIneft, Ufa (Russia)

<sup>2</sup>Institute of Physics of Molecules and Crystals of Ufa Research Center of the RAS, Ufa (Russia)

<sup>3</sup>Ufa University of Science and Technologies, Ufa (Russia)

\*E-mail: [SitdikovVD@bnipi.rosneft.ru](mailto:SitdikovVD@bnipi.rosneft.ru)

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

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4618-412X>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9774-1689>

Received 29.05.2023

Accepted 13.06.2023

**Abstract:** In this paper, the authors consider the mechanisms of formation of high-strength states in the Zn–1%Li–2%Mg alloy as a result of its processing by the high pressure torsion (HPT) method. For the first time, the study showed that using HPT treatment, as a result of varying the degree of deformation at room temperature, it is possible to increase the ultimate strength of a zinc alloy from 155 to 383 MPa (with an increase in the yield stress from 149 to 306 MPa) without losing its ductility. To explain the reasons for the increase in the zinc alloy mechanical properties, its microstructure was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray phase analysis (XPA), X-ray diffraction analysis (XRD), and small-angle X-ray scattering (SAXS). Using XPA, the authors established for the first time that  $Zn_{(eutectic)} + \beta\text{-LiZn}_4 \rightarrow \sim\text{LiZn}_3 + Zn_{(phase)} + Zn_{(precipitation)}$  and  $MgZn_2 \rightarrow Mg_2Zn_{11}$  phase transformations occur in the zinc alloy during HPT treatment. SEM analysis showed that at the initial stages of HPT treatment, cylindrical Zn particles with a diameter of 330 nm and a length of up to 950 nm precipitate in  $\beta\text{-LiZn}_3$  phase. At the same time, the SAXS method showed that needle-like  $\text{LiZn}_4$  particles with a diameter of 9 nm and a length of 28 nm precipitate in the Zn phase. The study established that, only spherical Zn and  $\text{LiZn}_4$  particles precipitate at high degrees of HPT treatment. Precision analysis of the zinc alloy microstructure showed that HPT treatment leads to grain refinement, an increase in the magnitude of crystal lattice microdistortion, a growth of the density of dislocations, which are predominantly of the edge type. As a result of the analysis of hardening mechanisms, the authors concluded that the increase in the zinc alloy strength characteristics mainly occurs due to grain-boundary, dislocation, and dispersion hardening.

**Keywords:** Zn–1%Li–2%Mg alloy; phase transformations in zinc alloy; severe plastic deformation; X-ray scattering methods; strength and plasticity; deformation mechanisms.

**Acknowledgements:** The research was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 23-29-00667, <https://rscf.ru/project/23-29-00667>.

The paper was written on the reports of the participants of the XI International School of Physical Materials Science (SPM-2023), Togliatti, September 11–15, 2023.

**For citation:** Sitdikov V.D., Khafizova E.D., Polenok M.V. Microstructure and properties of the Zn–1%Li–2%Mg alloy subjected to severe plastic deformation. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 2, pp. 117–130. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-7.

## Электропроводящие нанокпозиционные битумные вяжущие, содержащие углеродные нанотрубки и многослойный графен

© 2023

*Таров Дмитрий Владимирович*<sup>1</sup>, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник  
*Евлахин Даниил Андреевич*, студент

*Зеленин Андрей Дмитриевич*<sup>2</sup>, младший научный сотрудник

*Столяров Роман Александрович*<sup>3</sup>, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

*Ягубов Виктор Сахибович*<sup>\*4</sup>, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

*Меметов Нариман Рустемович*<sup>5</sup>, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник

*Меметова Анастасия Евгеньевна*<sup>6</sup>, кандидат технических наук,

доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов»

*Чапаксов Николай Андреевич*<sup>7</sup>, младший научный сотрудник кафедры «Инжиниринг нанотехнологий»

*Герасимова Алена Владимировна*<sup>8</sup>, кандидат технических наук,

старший преподаватель кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов»

*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов (Россия)*

\*E-mail: [yagubov.vs@mail.tstu.ru](mailto:yagubov.vs@mail.tstu.ru),  
[vitya-y@mail.ru](mailto:vitya-y@mail.ru)

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8067-9548>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2399-9510>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8495-3316>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4855-0530>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7449-5208>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1036-7389>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9076-9400>

<sup>8</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1912-6642>

Поступила в редакцию 17.05.2023

Принята к публикации 09.06.2023

**Аннотация:** В современной литературе практически отсутствуют данные об электрических характеристиках битумных вяжущих, модифицированных углеродными нанотрубками и графеновыми нанопластинами, между тем как они необходимы для проектирования и разработки инновационных составов асфальтовых покрытий, восприимчивых к сверхвысокочастотному микроволновому излучению. Современные битумные вяжущие представляют собой многокомпонентные системы, которые могут содержать полимеры, каучуки, синтетические или природные смолы, неорганические соли и даже ароматизаторы. В результате применения модифицирующих добавок битум приобретает высокие эксплуатационные характеристики. Особый класс модификаторов составляют микро- и наноразмерные электропроводящие волокна и частицы (стальная вата, углеродные волокна, технический углерод, углеродные нанотрубки, графеновые нанопластины), применение которых позволяет обеспечивать восприимчивость битумных вяжущих к сверхвысокочастотному микроволновому излучению и реализацию процесса залечивания трещин в асфальтовом покрытии с его последующей регенерацией. В рамках исследования разработана оригинальная методика получения битумных вяжущих, модифицированных углеродными нанотрубками и многослойным графеном. Экспериментально получены модифицированные битумные составы в диапазоне концентраций от 0,2 до 6 и от 0,2 до 11 масс. % для многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и многослойных графеновых нанопластинок (МГ) соответственно. Впервые проведено исследование зависимости удельной объемной электрической проводимости нанокмозитов на основе битума от концентрации наноструктурного углеродного наполнителя (МУНТ и МГ). Максимальные значения электрической проводимости составили  $4,76 \times 10^{-4}$  См/см и  $3,5 \times 10^{-4}$  См/см для нанокмозитов, содержащих 6 масс. % МУНТ и 11 масс. % МГ соответственно. Определены объемные доли наполнителя на пороге перколяции для нанокмозитов, содержащих МУНТ и МГ. Они составили 0,22 и 2,18 соответственно. Образование перколяционного контура у нанокмозитов, содержащих МУНТ, происходит при значительно меньших концентрациях наполнителя по сравнению с битумными композициями, имеющими в своем составе МГ.

**Ключевые слова:** битумные вяжущие; электропроводящие нанокмозиты; углеродные нанотрубки; многослойный графен; графеновые нанопластины; порог перколяции.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Управления образования и науки Тамбовской области и Координационного совета по вопросам высшего образования и науки в рамках научного проекта № МУ2022-02/18 «Грант для поддержки прикладных исследований молодых ученых 2022 года».

**Для цитирования:** Таров Д.В., Евлахин Д.А., Зеленин А.Д., Столяров Р.А., Ягубов В.С., Меметов Н.Р., Меметова А.Е., Чапаксов Н.А., Герасимова А.В. Электропроводящие нанокпозиционные битумные вяжущие, содержащие углеродные нанотрубки и многослойный графен // *Frontier Materials & Technologies*. 2023. № 2. С. 131–139. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-5.

## ВВЕДЕНИЕ

Для удовлетворения высоких современных требований, предъявляемых к эксплуатационным характеристикам дорожных покрытий, необходимо вводить в состав битумных вяжущих модифицирующие добавки, основными из которых являются полимеры и каучуки [1; 2]. В результате применения модифицирующих добавок происходит улучшение эксплуатационных характеристик битума, таких как тепло, морозостойкость, сопротивляемость нагрузкам, эластичность и долговечность [1; 2].

В последние годы, благодаря интенсивному развитию нанотехнологий, стало возможным рассматривать наноматериалы в качестве модифицирующих добавок для битумных вяжущих, применяемых в асфальтовых покрытиях [3]. Доказано, что применение модифицирующих добавок нанокремнезема, наноглины и наночастиц  $Fe_2O_3$  повышает механические характеристики (величину пластической деформации, модуль упругости и предел прочности на растяжение) асфальтовых покрытий [4]. Однако высокая стоимость наноматериалов и малый срок службы модифицированных асфальтовых покрытий привели к низкой экономической эффективности применения нанокремнезема, наноглины и наночастиц  $Fe_2O_3$  в качестве модификаторов битумных вяжущих [4].

Наиболее перспективными модификаторами битумных вяжущих являются углеродные нанотрубки и графеновые нанопластинки, имеющие превосходные механические характеристики [5]. В работе [6] для образцов асфальтобетонной смеси, модифицированных углеродными нанотрубками (при концентрации УНТ 1 масс. %), было показано увеличение предела прочности на растяжение, модуля упругости и усталостной прочности на 17, 55 и 270 % соответственно. В результате добавления графеновых нанопластинок в асфальтобетонную смесь с концентрацией 3 масс. % предел прочности на растяжение модифицированных образцов увеличился на 150 % по сравнению с контрольным [7].

Эффективное применение углеродных наноматериалов в качестве модификаторов битумных вяжущих делает возможным применение инновационного подхода по залечиванию трещин в асфальтовом покрытии воздействием сверхвысокочастотного микроволнового излучения с последующей регенерацией этого покрытия [3]. В [8] обычный битум модифицировался углеродными нанотрубками и графеновыми нанопластинками и изучалась эффективность поглощения СВЧ-излучения у полученных композиций. Концентрации МУНТ (многостенных углеродных нанотрубок) и графена составляли 10 % от объема битума. Результаты исследований показали, что обе добавки увеличивают скорость нагрева битума под действием СВЧ-излучения, но скорость нагрева образцов, модифицированных УНТ, на 24 % выше, чем у битума, модифицированного графеном. Авторы [9] проанализировали характеристики микроволнового нагрева асфальтовой смеси, содержащей графеновые нанопластинки в концентрации 1 и 2 масс. %. Результаты исследования показали, что добавление 2 масс. % графена в асфальтовую смесь вдвое увеличивает скорость нагрева образцов и, следовательно, повышает энергоэффективность процесса регенерации образцов под действием СВЧ-излучения.

Аналогичные результаты были получены при добавлении 9 масс. % шлака в асфальтовую смесь.

Применение МУНТ и других СВЧ-восприимчивых углеродных наноструктур в качестве модификаторов приводит к улучшению эксплуатационных свойств битумных вяжущих при значительно меньших концентрациях по сравнению с металлической фиброй [3; 10]. Кроме того, металлическая фибра имеет довольно высокую стоимость, а подбор и изготовление модифицированных составов битума осложнены формой частиц наполнителя и сниженной адгезией битума к нержавеющей стали [3; 10]. Поэтому применение углеродных наноматериалов в асфальтобетонных смесях в качестве модификаторов будет не только улучшать служебные характеристики этих смесей, но и интенсифицировать процесс нагрева дорожного покрытия электромагнитными микроволнами.

Для исследования механизмов, протекающих под действием СВЧ-облучения в нанокomпозиционных битумных системах, содержащих углеродные наноструктуры, необходима информация об электрических характеристиках этих систем (удельной электропроводности, объемной доли наполнителя на пороге перколяции, критическом показателе электрической проводимости). К сожалению, в современной литературе существует только одна работа, посвященная изучению электропроводности модифицированных битумных составов графеновыми нанопластинками, причем данные приводятся всего для двух концентраций – 1 и 2 масс. % [9]. Исследования электропроводности наномодифицированных битумов полностью отсутствуют.

Поэтому в настоящем исследовании в качестве наполнителя для битумной матрицы были выбраны наиболее распространенные, промышленно выпускаемые и чувствительные к электромагнитному излучению углеродные наноструктуры, такие как многостенные углеродные нанотрубки [11; 12] и графеновые нанопластинки [12–14].

Цель исследования – разработка методик получения и исследование электрических характеристик нанокomпозитов на основе битума, содержащего многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) и многослойные графеновые нанопластинки (МГ).

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основы композитов применяли дорожный битум марки «БНД 60/90» (ООО «Уральский битумный завод», Екатеринбург, Россия).

Битум модифицировали МУНТ «Таунит-М» и МГ «Таунит-ГМ» (ООО НаноТехЦентр, Тамбов, Россия). МУНТ «Таунит-М» представляют собой нитевидные образования, состоящие из графеновых слоев с внутренним каналом. Их синтез осуществляется методом химического осаждения из газовой фазы. МГ «Таунит-ГМ» представляет собой двумерные графеновые пластины в виде водной пасты. Содержание сухого остатка в пасте составляет 5–7 %. Параметры МУНТ «Таунит-М» и МГ «Таунит-ГМ» представлены в таблицах 1 и 2.

Для устранения агрегации и удаления адсорбированной воды МУНТ предварительно сушили в вакуумном термощкафу при 150 °С в течение 4 ч. После сушки МУНТ механоактивировали в мельнице лопастного

типа WF-20В в течение 3 мин при скорости вращения тел помола 25000 об/мин. Это делалось с целью уменьшения размеров агломератов и улучшения процесса диспергирования их в полимерной матрице, как было показано в [11].

МГ в исходном виде представлял собой водную пасту, что препятствовало его совмещению с битумом. В связи с этим МГ подвергали лиофильной сушке в сушилке Scientz-10N (Scientz, Китай). Сушка состояла из двух этапов. На первом этапе навеска МГ в течение 20 ч замораживалась до температуры ниже  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Заморозка производилась до момента выравнивания температур морозильной камеры и замораживаемого образца. На втором этапе замороженная навеска обрабатывалась вакуумом в течение 20 ч. После лиофильной сушки МГ механоактивировали при тех же условиях, что и МУНТ.

Для получения композиционных смесей на основе битума с МУНТ (БУНТ) и битума с МГ (БМГ) была

разработана следующая методика. Изначально модификатор смешивался с бензином «Нефрас С2-80/120» (НК «Роснефть», Россия) с помощью вертикальной роторной мешалки НТ-120DX (Daihan, Корея) и обрабатывался ультразвуком И-10 («Ультразвуковая техника – ИНЛАБ», Россия) в течение 30 мин. В отдельную металлическую емкость помещали разогретый до  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  бензин и кусковой битум. Таким образом был получен сорасплав и сораствор битума. В полученный расплав вводилась приготовленная ранее дисперсия модификатора в бензине.

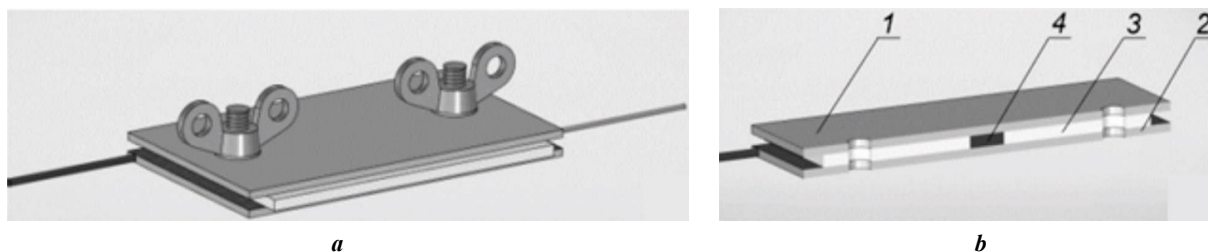
В рамках работы была спроектирована измерительная ячейка для исследования удельного объемного электрического сопротивления модифицированных битумных составов (рис. 1). Общий вид измерительной ячейки в сборе представлен на рис. 1 а.

Ячейка (рис. 1 б) состояла из измерительных электродов (1 и 2), изготовленных из фольгированного

**Таблица 1.** Характеристики МУНТ «Таунит-М» и МГ «Таунит-ГМ» [16]  
**Table 1.** Characteristics of “Taunite-M” MWCNT and “Taunite-GM” MG [16]

Характеристика	Таунит-М	Таунит-ГМ
Внешний диаметр, нм	10–30	–
Внутренний диаметр, нм	5–15	–
Длина, мкм	$\geq 2$	–
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	$\geq 270$	–
Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0,025–0,06	–
Число графеновых слоев	–	15–25
Толщина нанопластин, нм	–	6–8
Размер нанопластин в плоскости, мкм	–	2–10
Содержание нанопластин, масс. %	–	4–7
Удельный коэффициент поглощения, $\text{лм}/(\text{г}\cdot\text{см})$	–	30–33

Примечание. Данные компании ООО «НаноТехЦентр»<sup>1,2</sup>.  
Note. Data of the company “NanoTechCenter” Ltd<sup>1,2</sup>.



**Рис. 1.** Ячейка для измерения удельного объемного сопротивления:

**a** – общий вид ячейки; **b** – ячейка в разрезе. 1, 2 – измерительные электроды; 3 – матрица; 4 – композит

**Fig. 1.** A cell for measuring specific volume resistivity:

**a** – cell general view; **b** – cell in section. 1, 2 – measuring electrodes; 3 – matrix; 4 – composite

<sup>1</sup> УНТ серии «Таунит» // НаноТехЦентр. URL: <http://www.nanotc.ru/producrions/87-cnm-taunit>.

<sup>2</sup> Графен (Таунит ГМ) // НаноТехЦентр. URL: <http://www.nanotc.ru/producrions/176-cnm-taunit-5>.

стеклотекстолита, между которыми устанавливалась матрица из фторопласта (3). В центре матрицы располагалось отверстие диаметром 6 мм.

Измерения производили следующим образом. На первом этапе нижний измерительный электрод (2) крепили с матрицей (3). В отверстие матрицы помещали расплавленный композит (4), после чего на сборку с композитом устанавливали верхний измерительный электрод (1). Ячейку стягивали с помощью винтов и барашковых гаек, тем самым формируя образец для измерения, представляющего собой цилиндр диаметром 6 мм и высотой 2 мм. Измерение сопротивления образцов проводили, подключая верхний и нижний измерительный электроды к термометру Е6-13А (ПунанэРэт, Эстония) с верхним пределом измерений  $10^{14}$  Ом. Электрическую проводимость рассчитывали согласно формуле [15]:

$$\sigma = \frac{4h}{\pi d^2 R},$$

где  $h$  – высота исследуемого образца (см);  
 $d$  – диаметр исследуемого образца (см);  
 $R$  – электрическое сопротивление (Ом).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Электрическая проводимость нанокomпозитов увеличивалась с ростом массового содержания МУНТ. Максимум электрической проводимости  $4,76 \times 10^{-4}$  См/см удалось достичь при 6 масс. % содержания МУНТ в БУНТ, что на 3 порядка выше электрической проводимости

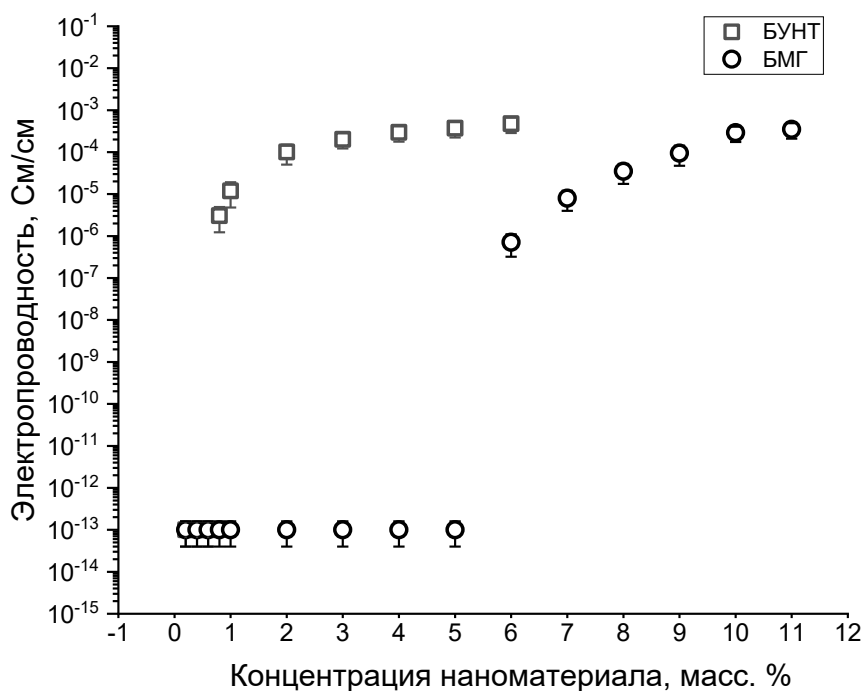
нанокомпозитов БМГ, содержащих 6 масс. % МГ ( $8,12 \times 10^{-6}$  См/см). В случае применения МГ максимальное значение электрической проводимости  $3,5 \times 10^{-4}$  См/см наблюдалось у нанокомпозита БМГ, содержащего 11 масс. % (рис. 2).

Из результатов, представленных на рис. 2, заметно, что зависимость электрической проводимости нанокomпозитов от массового содержания носит перколяционный характер и описывается выражением [16]:

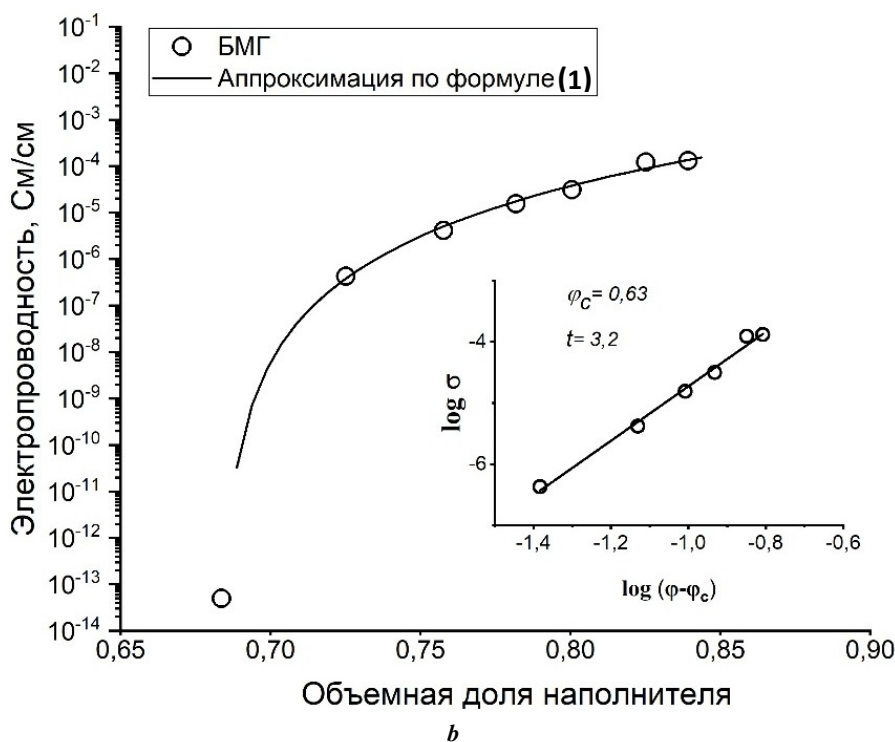
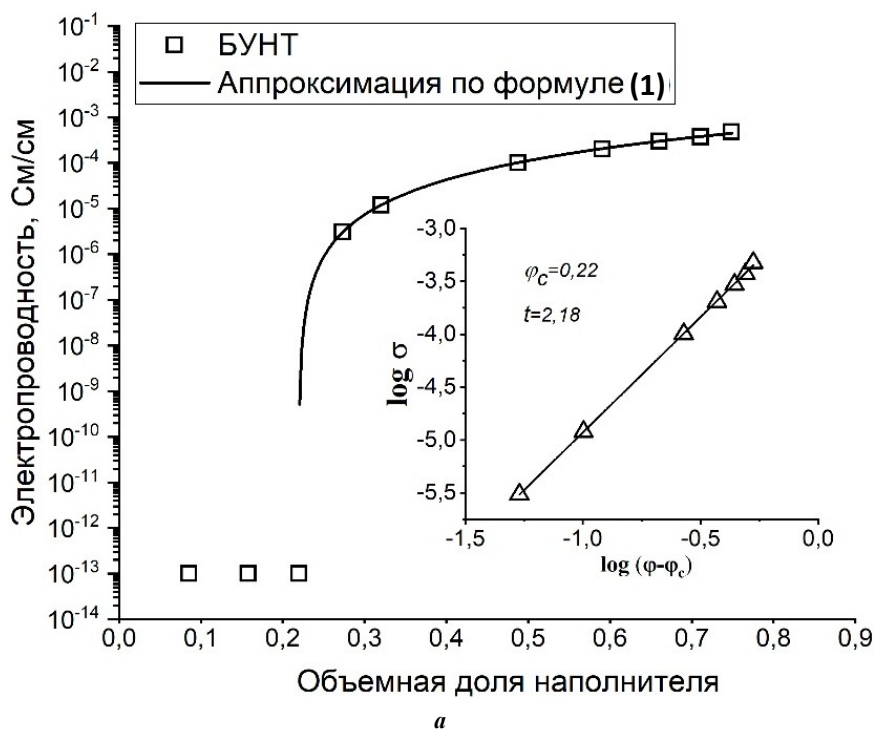
$$\sigma = \sigma_f (\varphi - \varphi_c)^t, \quad (1)$$

где  $\sigma_f$  – электрическая проводимость МУНТ;  
 $\varphi_c$  – объемная доля наполнителя, соответствующая порогу перколяции;  
 $t$  – критический показатель электрической проводимости.

Полученные экспериментальные данные электрической проводимости имеют хорошую сходимость с теоретическими значениями, полученными по формуле (1) (рис. 3). Коэффициенты корреляции экспериментальной и оценочной кривой для композитов БУНТ и БМГ равны 0,99. Значения объемных долей МУНТ на пороге перколяции  $\varphi_c$  и критических показателей электрической проводимости  $t$  определяли, используя линейную регрессию графика зависимости  $\log(\sigma)$  от  $\log(\varphi - \varphi_c)$ . Для БУНТ  $\varphi_c$  и  $t$  равнялись 0,22 и 2,18 соответственно (рис. 3 а). Для БМГ  $\varphi_c$  и  $t$  равнялись 0,63 и 3,20 соответственно (рис. 3 б). Для образования перколяционной сети в битумной матрице объемной концентрации МУНТ требуется в 2,8 раза меньше, чем МГ.



**Рис. 2.** Зависимости удельной объемной электрической проводимости нанокomпозитов на основе битума от концентрации углеродного наноматериала  
**Fig. 2.** The dependences of specific volume electrical conductivity of bitumen-based nanocomposites on the carbon nanomaterial concentration



**Рис. 3.** Зависимость удельной объемной электрической проводимости нанокomпозитов от концентрации наполнителя: **а** – БУНТ; **б** – БМГ.

На вкладках изображены зависимости логарифма электрической проводимости от логарифма разности между объемной долей наполнителя и объемной долей наполнителя на пороге перколяции

**Fig. 3.** The dependence of specific volume electrical conductivity of nanocomposites on the filler concentration: **a** – BCNT; **b** – BMG.

The inserts show the dependences of the electrical conductivity logarithm on the logarithm of the difference between the filler volume fraction and the filler volume fraction at the percolation threshold

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные на основе экспериментальных данных значения объемной доли наполнителя на пороге перколяции и критического показателя электрической проводимости нанокomпозитов БУНТ и БМГ создают предпосылки для проектирования и производства оптимизированных битумных составов с заданной удельной объемной электрической проводимостью, а также восприимчивых к СВЧ-излучению.

Характеристики наполнителей, варианты их распределения в полимерной матрице и параметры электропроводности нанокomпозитов, полученные в настоящей работе и в других исследованиях, представлены в таблице 2.

Композиционные материалы, модифицированные графеновыми нанопластинками / эпоксидной смолой, и БМГ с одинаковым случайным распределением наполнителя имеют более высокие значения критического показателя электрической проводимости (3,7 и 3,20 соответственно) по сравнению с композитами на основе МУНТ (таблица 2). Объемные доли наполнителя на пороге перколяции у исследованных нанокomпозитов сильно отличаются друг от друга (3,2 и 0,63 об. % соответственно). Это, вероятно, связано с тем, что графеновые нанопластинки, которые использовали авторы работы [13], имеют больший латеральный размер по сравнению с графеном из настоящей работы. Однако в случае нанотрубок можно наблюдать совершенно противоположный эффект (таблица 2). При использовании более протяженных МУНТ (10000–30000 мкм), которые

применяли авторы работы [12] для создания композиции на основе полиэтилена, объемная доля наполнителя на пороге перколяции в 4 раза меньше значения, полученного в исследовании [15] для нанокomпозитов с короткими нанотрубками (~2 мкм). Во всех рассмотренных случаях для образования бесконечного проводящего кластера (перколяционного контура) в полимерной матрице требуется меньшее количество углеродных нанотрубок по сравнению с графеновыми нанопластинками вне зависимости от их структурных характеристик и характера распределения в полимерной матрице, о чем свидетельствуют значения  $\varphi_c$  (таблица 2).

Таким образом, параметры электропроводности (объемная доля наполнителя на пороге перколяции и критический показатель электрической проводимости) определяются структурно-морфологическими характеристиками наполнителя (размер частиц наполнителя, тип частиц наполнителя и др.), а также пространственным распределением частиц в полимерной матрице.

Результаты настоящего исследования могут стать основой для появления новых идей применения МУНТ и МГ в качестве модификаторов битума, сосредоточенных на придании ему электропроводящих свойств. Это, в свою очередь, поспособствует расширению диапазона его практического применения в качестве основной компоненты для антистатических материалов, токопроводящих клеевых составов, различных ремонтно-восстановительных составов, восприимчивых к СВЧ-излучению дорожных покрытий. При этом совокупный социально-экономический эффект от их применения

Таблица 2. Характеристики наполнителей и полимерных нанокomпозитов на их основе  
Table 2. Characteristics of fillers and polymeric nanocomposites on their base

Тип наполнителя и характер его распределения	Полимерная матрица	Диаметр, нм	Толщина, нм	Длина, мкм	$\varphi_c$ , об. %	$t$	Ссылка на работу
Графеновые нанопластинки, по границам полимерных частиц	Полиэтилен	200–30000	5–65	–	0,99	2,3	[12]
Углеродные нанотрубки, по границам полимерных частиц	Полиэтилен	10–30	–	10000–30000	0,09	2,0	[12]
Графеновые нанопластинки, случайное распределение	Эпоксидная смола	200–30000	5–65	–	3,2	3,7	[13]
Углеродные нанотрубки, по границам полимерных частиц	Полиметил-метакрилат	10–30	–	$\geq 2$	0,372	2,4	[15]
Углеродные нанотрубки, случайное распределение	Хлоропреновый каучук	10–30	–	$\geq 2$	0,232	2,16	[11]
Углеродные нанотрубки, случайное распределение	Битум марки «БНД 60/90»	10–30	–	$\geq 2$	0,22	2,18	Результаты настоящего исследования
Графеновые нанопластинки, случайное распределение	Битум марки «БНД 60/90»	2000–10000	6–8	–	0,63	3,20	Результаты настоящего исследования



будет на порядки превышать возможное удорожание стоимости данных материалов по сравнению с обычными. Например, увеличение межремонтного срока службы дорожного покрытия на 30 % дает суммарный эффект, в 3 раза превышающий всю стоимость использованных материалов и работ. Это происходит за счет экономии от сокращения работ в осложненных условиях, уменьшения количества ДТП, сокращения периода ограничения движения и, как следствие, приводит к снижению уровня социальной напряженности.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Разработана методика получения электропроводящих композитов на базе битума, содержащего многостенные углеродные нанотрубки и многослойные графеновые нанопластины. Созданы экспериментальные условия, и разработана методика измерения удельного объемного сопротивления электропроводящих нанокomпозитов на основе битума, содержащих многостенные углеродные нанотрубки и многослойные графеновые нанопластины. Из экспериментальных зависимостей электропроводности нанокomпозитов получена информация об их электрических характеристиках (удельной электропроводности, объемной доли наполнителя на пороге перколяции, критическом показателе электрической проводимости). Установлено, что образование перколяционной сети в битумной матрице происходит при меньшем объемном содержании МУНТ по сравнению с МГ.

Таким образом, использование электропроводящих нанокomпозитов БУНТ и БМГ со свойствами самозалечивания в специальных дорожных покрытиях, узлах, конструкциях и сооружениях позволит обеспечить повышение их надежности и межремонтного срока службы, которые невозможно получить традиционными методами без воздействия на все фазовые уровни композиционного материала.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhu J., Birgisson B., Kringos N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges // *European Polymer Journal*. 2014. Vol. 54. P. 18–38. DOI: [10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005).
- Presti D.L. Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures: A literature review // *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 49. P. 863–881. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2013.09.007](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.007).
- Gulisano F., Gallego J. Microwave heating of asphalt paving materials: Principles, current status and next steps // *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 278. Article number 121993. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2020.121993](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121993).
- Crucho J., Picado-Santos L., Neves J., Capitão S. A Review of Nanomaterials' Effect on Mechanical Performance and Aging of Asphalt Mixtures // *Applied Sciences*. 2019. Vol. 9. № 19. Article number 3657. DOI: [10.3390/app9183657](https://doi.org/10.3390/app9183657).
- Wu Sh., Tahri O. State-of-art carbon and graphene family nanomaterials for asphalt modification // *Road Materials and Pavement Design*. 2019. Vol. 22. № 5. P. 1–22. DOI: [10.1080/14680629.2019.1642946](https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1642946).
- Latifi H., Hayati P. Evaluating the effects of the wet and simple processes for including carbon Nanotube modifier in hot mix asphalt // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 164. P. 326–336. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2017.12.237](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.237).
- Le J.L., Marasteanu M.O., Turos M. Mechanical and compaction properties of graphite nanoplatelet-modified asphalt binders and mixtures // *Road Materials and Pavement Design*. 2020. Vol. 21. № 5. P. 1799–1814. DOI: [10.1080/14680629.2019.1567376](https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1567376).
- Li C., Wu S., Chen Z., Tao G., Xiao Y. Improved microwave heating and healing properties of bitumen by using nanometer microwave-absorbers // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 189. P. 757–767. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2018.09.050](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.050).
- Gulisano F., Crucho J., Gallego J., Picado-Santos L. Microwave healing performance of asphalt mixture containing electric arc furnace (EAF) slag and graphene nanoplatelets (GNPs) // *Applied Sciences*. 2020. Vol. 10. № 4. Article number 1428. DOI: [10.3390/app10041428](https://doi.org/10.3390/app10041428).
- Xu S., García A., Su J.-F., Liu Q., Tabaković A., Schlangen E. Self-Healing Asphalt Review: From Idea to Practice // *Advanced Materials Interfaces*. 2018. Vol. 5. Article number 1800536. DOI: [10.1002/admi.201800536](https://doi.org/10.1002/admi.201800536).
- Столярков П.А., Ягубов В.С., Меметова А.Е., Меметов Н.Р., Ткачев А.Г., Чапаксов Н.А. Электропроводящие нанокomпозиты на основе хлоропренового каучука, содержащие многостенные углеродные нанотрубки «Таунит» и «Таунит-М» // *Материаловедение*. 2022. № 5. С. 41–48. EDN: [DNHSIL](https://www.edn.ru/10.1002/admi.201800536).
- Vovchenko L., Matzui L., Oliynyk V., Launets V., Mamunya Ye., Maruzhenko O. Nanocarbon/polyethylene composites with segregated conductive network for electromagnetic interference shielding // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. Vol. 672. № 1. P. 186–198. DOI: [10.1080/15421406.2018.1555349](https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1555349).
- Vovchenko L., Matzui L., Oliynyk V., Launets V., Zagorodnii V., Lazarenko O. Chapter 2. Electrical and shielding properties of nanocarbon-epoxy composites // *Conductive Materials and Composites*. New York: Nova Science Publishers, 2016. P. 29–91.
- Memetov N.R., Gerasimova A.V., Stolyarov R.A., Tkachev A.G., Melezhik A.V., Chapaksov N.A., Osipkov A.S., Mikhalev P.A., Provatorov A.S. Composite Materials Based on Foam Polyurethane and Graphene Nanoplates Effectively Screening Electromagnetic Radiation // *Advanced Materials and Technologies*. 2020. № 17. P. 68–73. DOI: [10.17277/amt.2020.01.pp.068-073](https://doi.org/10.17277/amt.2020.01.pp.068-073).
- Blokhin A., Stolyarov R., Burmistrov I. et al. Increasing electrical conductivity of PMMA-MWCNT composites by gas phase iodination // *Composites Science and Technology*. 2021. Vol. 214. Article number 108972. DOI: [10.1016/j.compscitech.2021.108972](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108972).
- Mamunya E.P., Davidenko V.V., Lebedev E.V. Percolation conductivity of polymer composites filled with dispersed conductive filler // *Polymer composites*. 1995. Vol. 16. № 4. P. 319–324. DOI: [10.1002/pc.750160409](https://doi.org/10.1002/pc.750160409).

## REFERENCES

- Zhu J., Birgisson B., Kringos N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. *European Polymer Journal*, 2014, vol. 54, pp. 18–38. DOI: [10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005).
- Presti D.L. Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures: A literature review. *Construction and Building Materials*, 2013, vol. 49, pp. 863–881. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2013.09.007](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.007).
- Gulisano F., Gallego J. Microwave heating of asphalt paving materials: Principles, current status and next steps. *Construction and Building Materials*, 2021, vol. 278, article number 121993. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2020.121993](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121993).
- Crucho J., Picado-Santos L., Neves J., Capitão S. A Review of Nanomaterials' Effect on Mechanical Performance and Aging of Asphalt Mixtures. *Applied Sciences*, 2019, vol. 9, no. 19, article number 3657. DOI: [10.3390/app9183657](https://doi.org/10.3390/app9183657).
- Wu Sh., Tahri O. State-of-art carbon and graphene family nanomaterials for asphalt modification. *Road Materials and Pavement Design*, 2019, vol. 22, no. 5, pp. 1–22. DOI: [10.1080/14680629.2019.1642946](https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1642946).
- Latifi H., Hayati P. Evaluating the effects of the wet and simple processes for including carbon Nanotube modifier in hot mix asphalt. *Construction and Building Materials*, 2018, vol. 164, pp. 326–336. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2017.12.237](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.237).
- Le J.L., Marasteanu M.O., Turos M. Mechanical and compaction properties of graphite nanoplatelet-modified asphalt binders and mixtures. *Road Materials and Pavement Design*, 2020, vol. 21, no. 5, pp. 1799–1814. DOI: [10.1080/14680629.2019.1567376](https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1567376).
- Li C., Wu S., Chen Z., Tao G., Xiao Y. Improved microwave heating and healing properties of bitumen by using nanometer microwave-absorbers. *Construction and Building Materials*, 2018, vol. 189, pp. 757–767. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2018.09.050](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.050).
- Gulisano F., Crucho J., Gallego J., Picado-Santos L. Microwave healing performance of asphalt mixture containing electric arc furnace (EAF) slag and graphene nanoplatelets (GNPs). *Applied Sciences*, 2020, vol. 10, no. 4, article number 1428. DOI: [10.3390/app10041428](https://doi.org/10.3390/app10041428).
- Xu S., García A., Su J.-F., Liu Q., Tabaković A., Schlangen E. Self-Healing Asphalt Review: From Idea to Practice. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, vol. 5, article number 1800536. DOI: [10.1002/admi.201800536](https://doi.org/10.1002/admi.201800536).
- Stolyarov R.A., Yagubov V.S., Memetova A.E., Memetov N.R., Tkachev A.G., Chapakov N.A. Electrically conductive nanocomposites based on chloroprene rubber, containing multi-walled carbon nanotubes Taunit and Taunit-M. *Materialovedenie*, 2022, no. 5, pp. 41–48. EDN: [DNHSIL](https://doi.org/10.1002/admi.201800536).
- Vovchenko L., Matzui L., Oliynyk V., Launets V., Mamunya Ye., Maruzhenko O. Nanocarbon/polyethylene composites with segregated conductive network for electromagnetic interference shielding. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2018, vol. 672, no. 1, pp. 186–198. DOI: [10.1080/15421406.2018.1555349](https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1555349).
- Vovchenko L., Matzui L., Oliynyk V., Launets V., Zagorodnii V., Lazarenko O. Chapter 2. Electrical and shielding properties of nanocarbon-epoxy composites. *Conductive Materials and Composites*. New York, Nova Science Publ., 2016, pp. 29–91.
- Memetov N.R., Gerasimova A.V., Stolyarov R.A., Tkachev A.G., Melezhik A.V., Chapakov N.A., Osipkov A.S., Mikhalev P.A., Provatorov A.S. Composite Materials Based on Foam Polyurethane and Graphene Nanoplates Effectively Screening Electromagnetic Radiation. *Advanced Materials and Technologies*, 2020, no. 17, pp. 68–73. DOI: [10.17277/amt.2020.01.pp.068-073](https://doi.org/10.17277/amt.2020.01.pp.068-073).
- Blokhin A., Stolyarov R., Burmistrov I. et al. Increasing electrical conductivity of PMMA-MWCNT composites by gas phase iodination. *Composites Science and Technology*, 2021, vol. 214, article number 108972. DOI: [10.1016/j.compscitech.2021.108972](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108972).
- Mamunya E.P., Davidenko V.V., Lebedev E.V. Percolation conductivity of polymer composites filled with dispersed conductive filler. *Polymer composites*, 1995, vol. 16, no. 4, pp. 319–324. DOI: [10.1002/pc.750160409](https://doi.org/10.1002/pc.750160409).

## Electrically conductive nanocomposite bituminous binders containing carbon nanotubes and multilayer graphene

© 2023

Dmitry V. Tarov<sup>1</sup>, PhD (Engineering), leading researcher

Daniil A. Evlakhin, student

Andrey D. Zelenin<sup>2</sup>, junior researcherRoman A. Stolyarov<sup>3</sup>, PhD (Engineering), senior researcherViktor S. Yagubov<sup>\*4</sup>, PhD (Engineering), senior researcherNariman R. Memetov<sup>5</sup>, PhD (Engineering), leading researcherAnastasiya E. Memetova<sup>6</sup>, PhD (Engineering),

assistant professor of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”

Nikolay A. Chapakov<sup>7</sup>, junior researcher of Chair “Nanotechnology Engineering”Alena V. Gerasimova<sup>8</sup>, PhD (Engineering),

senior lecturer of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”

Tambov State Technical University, Tambov (Russia)

\*E-mail: [yagubov.vs@mail.tstu.ru](mailto:yagubov.vs@mail.tstu.ru),  
[vitya-y@mail.ru](mailto:vitya-y@mail.ru)<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8067-9548><sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2399-9510><sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8495-3316><sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4855-0530><sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7449-5208>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1036-7389><sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9076-9400><sup>8</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1912-6642>

Received 17.05.2023

Accepted 09.06.2023

**Abstract:** In the modern literature, there are practically no data on the electrical characteristics of bituminous binders modified with carbon nanotubes and graphene nanoplates, while they are necessary for the design and development of innovative asphalt pavement compositions sensitive to the super-high-frequency microwave radiation. Contemporary bituminous binders are multi-component systems that may contain polymers, rubbers, synthetic or natural resins, inorganic salts, and even fragrances. As a result of application of modifying additives, bitumen acquires high performance characteristics. A special class of modifiers are micro- and nano-sized electrically conductive fibers and particles (steel wool, carbon fibers, carbon black, carbon nanotubes, graphene nanoplates), the use of which makes it possible to ensure the sensibility of bituminous binders to super-high-frequency microwave radiation and the implementation of the process of healing cracks in an asphalt pavement with its subsequent regeneration. As part of the study, the authors developed an original technique to produce bituminous binders modified with carbon nanotubes and multilayer graphene. Modified bituminous compositions in the concentration range from 0.2 to 6 and from 0.2 to 11 wt. % for multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and multilayer graphene nanoplates (MG), respectively were experimentally obtained. For the first time, the dependence of the specific volume electrical conductivity of bitumen-based nanocomposites on the concentration of nanostructured carbon filler (MWCNT and MG) was researched. The maximum values of electrical conductivity were  $4.76 \times 10^{-4}$  S/cm and  $3.5 \times 10^{-4}$  S/cm for nanocomposites containing 6 wt. % MWCNT and 11 wt. % MG, respectively. The study determined the filler volume fractions at the percolation threshold for nanocomposites containing MWCNT and MG. They amounted to 0.22 and 2.18, respectively. The formation of a percolation contour in nanocomposites containing MWCNT occurs at significantly lower filler concentrations compared to bituminous compositions containing MG.

**Keywords:** bituminous binders; electrically conductive nanocomposites; carbon nanotubes; multilayer graphene; graphene nanoplates; percolation threshold.

**Acknowledgments:** The study was financially supported by the Department of Education and Science of the Tambov Region and the Coordinating Council for Higher Education and Science within the scientific project No. MU2022-02/18 “Grant to support applied research of young scientists in 2022”.

**For citation:** Tarov D.V., Evlakhin D.A., Zelenin A.D., Stolyarov R.A., Yagubov V.S., Memetov N.R., Memetova A.E., Chapaksov N.A., Gerasimova A.V. Electrically conductive nanocomposite bituminous binders containing carbon nanotubes and multilayer graphene. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 2, pp. 131–139. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-5.



---

## НАШИ АВТОРЫ

**Амосов Александр Петрович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».  
Адрес: Самарский государственный технический университет, 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.  
E-mail: mvm@samgtu.ru, egundor@yandex.ru

**Вигерина Татьяна Владимировна**, кандидат технических наук, доцент.  
Адрес: Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой, 211440, Республика Беларусь, г. Новополоцк, ул. Блохина, 29.  
E-mail: t.vigerina@psu.by

**Волков Алексей Юрьевич**, доктор технических наук, заведующий лабораторией прочности.  
Адрес: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.  
E-mail: volkov@imp.uran.ru

**Герасимова Алена Владимировна**, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов».  
Адрес: Тамбовский государственный технический университет, 392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106/5.  
E-mail: alyona\_gerasimova\_92@mail.ru

**Евлахин Даниил Андреевич**, студент.  
Адрес: Тамбовский государственный технический университет, 392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106/5.  
E-mail: evlahin.daniil2002@yandex.ru

**Згибнев Дмитрий Александрович**, студент, лаборант лаборатории прочности.  
Адрес 1: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.  
Адрес 2: Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.  
E-mail: ske4study@gmail.com

**Зеленин Андрей Дмитриевич**, младший научный сотрудник.  
Адрес: Тамбовский государственный технический университет, 392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106/5.  
E-mail: zeleandrey@yandex.ru

**Иванов Владимир Петрович**, доктор технических наук, профессор.  
Адрес: Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой, 211440, Республика Беларусь, г. Новополоцк, ул. Блохина, 29.  
E-mail: v.ivanov@psu.by

**Илюшкин Максим Валерьевич**, кандидат технических наук, заместитель директора.  
Адрес: Ульяновский научно-исследовательский институт авиационной технологии и организации производства, 432010, Россия, г. Ульяновск, ул. Врача Михайлова, 34.  
E-mail: fzbm@mail.ru

**Качкин Егор Максимович**, студент.  
Адрес: Самарский государственный технический университет, 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.  
E-mail: adidaslock@bk.ru

**Киселев Евгений Степанович**, доктор технических наук, профессор.  
Адрес: Ульяновский государственный технический университет, 432027, Россия, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32.  
E-mail: kec.ulstu@mail.ru

**Костина Алина Евгеньевна**, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории прочности.  
Адрес: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН,  
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.  
E-mail: kostina\_a@imp.uran.ru

**Криштал Михаил Михайлович**, доктор физико-математических наук, профессор,  
главный научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий.  
Адрес: Тольяттинский государственный университет,  
445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.  
E-mail: krishtal@tltsu.ru

**Крылова Светлана Евгеньевна**, доктор технических наук, профессор.  
Адрес: Оренбургский государственный университет,  
460018, Россия, г. Оренбург, пр-т Победы, 13.  
E-mail: krilova27@yandex.ru

**Крюков Никита Алексеевич**, студент.  
Адрес: Самарский государственный технический университет,  
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.  
E-mail: n.kryukkov@mail.ru

**Меметов Нариман Рустемович**, кандидат технических наук,  
ведущий научный сотрудник.  
Адрес: Тамбовский государственный технический университет,  
392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106/5.  
E-mail: memetov.nr@mail.tstu.ru

**Меметова Анастасия Евгеньевна**, кандидат технических наук,  
доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов».  
Адрес: Тамбовский государственный технический университет,  
392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106/5.  
E-mail: anastasia.90k@mail.ru

**Мерсон Дмитрий Львович**, доктор физико-математических наук, профессор,  
директор НИИ прогрессивных технологий.  
Адрес: Тольяттинский государственный университет,  
445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.  
E-mail: D.Merson@tltsu.ru

**Мерсон Евгений Дмитриевич**, кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий.  
Адрес: Тольяттинский государственный университет,  
445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.  
E-mail: mersoned@gmail.com

**Мягких Павел Николаевич**, младший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий.  
Адрес: Тольяттинский государственный университет,  
445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.  
E-mail: feanorhao@gmail.com

**Новиков Владислав Александрович**, кандидат технических наук,  
доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».  
Адрес: Самарский государственный технический университет,  
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.  
E-mail: vladislav\_novyi@mail.ru

**Новикова Оксана Сергеевна**, кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник лаборатории прочности.  
Адрес: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН,  
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.  
E-mail: novikova@imp.uran.ru

**Пилипенко Станислав Владимирович**, кандидат технических наук, доцент.  
 Адрес: Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой,  
 211440, Республика Беларусь, г. Новополоцк, ул. Блохина, 29.  
 E-mail: 44-08@mail.ru

**Плесовских Алексей Юрьевич**, аспирант.  
 Адрес: Оренбургский государственный университет,  
 460018, Россия, г. Оренбург, пр-т Победы, 13.  
 E-mail: plesovskih@tehnno-oren.ru

**Поленок Милена Владимировна**, магистрант,  
 лаборант НИЛ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях».  
 Адрес 1: Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН,  
 450054, Россия, г. Уфа, пр-т Октября, 71.  
 Адрес 2: Уфимский университет науки и технологий,  
 450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.  
 E-mail: renaweiwei.179@mail.ru

**Полунин Антон Викторович**, кандидат технических наук,  
 ведущий научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий.  
 Адрес: Тольяттинский государственный университет,  
 445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.  
 E-mail: Anpol86@gmail.com

**Полуянов Виталий Александрович**, кандидат технических наук,  
 младший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий.  
 Адрес: Тольяттинский государственный университет,  
 445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.  
 E-mail: vitaliy.poluyanov@gmail.com

**Растегаев Игорь Анатольевич**, кандидат физико-математических наук,  
 старший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий.  
 Адрес: Тольяттинский государственный университет,  
 445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.  
 E-mail: RastIgAev@yandex.ru

**Растегаева Инна Ивановна**, старший преподаватель  
 кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика».  
 Адрес: Тольяттинский государственный университет,  
 445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.  
 E-mail: I.Rastegaeva@tltsu.ru

**Саламатов Юрий Александрович**, кандидат физико-математических наук,  
 старший научный сотрудник лаборатории нейтронно-синхротронных исследований наноструктур.  
 Адрес: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН,  
 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.  
 E-mail: salamatov@imp.uran.ru

**Ситдигов Виль Даянович**, доктор физико-математических наук, эксперт.  
 Адрес 1: ООО «РН-БашНИПИнефть»,  
 450006, Россия, г. Уфа, ул. Ленина, 86/1.  
 Адрес 2: Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН,  
 450054, Россия, г. Уфа, пр-т Октября, 71.  
 E-mail: SitdikovVD@bnipi.rosneft.ru

**Соснин Илья Михайлович**, младший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий.  
 Адрес: Тольяттинский государственный университет,  
 445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.  
 E-mail: sim.nanosci@gmail.com

**Столяров Роман Александрович**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Адрес: Тамбовский государственный технический университет, 392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106/5.

E-mail: stolyarovra@mail.ru

**Таров Дмитрий Владимирович**, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник.

Адрес: Тамбовский государственный технический университет, 392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106/5.

E-mail: d\_tarov@mail.ru

**Титов Александр Андреевич**, студент.

Адрес: Самарский государственный технический университет, 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

E-mail: wgwot2019@mail.ru

**Хафизова Эльвира Динифовна**, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения и физики металлов, старший научный сотрудник НИЛ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях».

Адрес 1: Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр-т Октября, 71.

Адрес 2: Уфимский университет науки и технологий, 450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

E-mail: ela.90@mail.ru

**Чапаксов Николай Андреевич**, младший научный сотрудник кафедры «Инжиниринг нанотехнологий».

Адрес: Тамбовский государственный технический университет, 392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106/5.

E-mail: tcharahov.nikolaj@yandex.ru

**Шафеев Марат Равилович**, младший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий.

Адрес: Тольяттинский государственный университет, 445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.

E-mail: shelf-tlt@yandex.ru

**Штемпель Олег Петрович**, кандидат технических наук, доцент.

Адрес: Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой, 211440, Республика Беларусь, г. Новополоцк, ул. Блохина, 29.

E-mail: o.shtempel@psu.by

**Ягубов Виктор Сахибович**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Адрес: Тамбовский государственный технический университет, 392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106/5.

E-mail: yagubov.vs@mail.tstu.ru, vitya-y@mail.ru



---

## OUR AUTHORS

**Amosov Aleksandr Petrovich**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,  
Head of Chair “Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials”.

Address: Samara State Technical University,  
443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya Street, 244.  
E-mail: mvm@samgtu.ru, egundor@yandex.ru

**Chapakov Nikolay Andreevich**, junior researcher of Chair “Nanotechnology Engineering”.

Address: Tambov State Technical University,  
392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106/5.  
E-mail: tchapaxov.nikolaj@yandex.ru

**Evlakhin Daniil Andreevich**, student.

Address: Tambov State Technical University,  
392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106/5.  
E-mail: evlahin.daniil2002@yandex.ru

**Gerasimova Alena Vladimirovna**, PhD (Engineering),  
senior lecturer of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”.

Address: Tambov State Technical University,  
392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106/5.  
E-mail: alyona\_gerasimova\_92@mail.ru

**Ilyushkin Maksim Valeryevich**, PhD (Engineering), Deputy Director.

Address: Ulyanovsk Research Institute of Aviation Technology and Production Organization,  
432010, Russia, Ulyanovsk, Vrachy Mikhailova Street, 34.  
E-mail: fzbm@mail.ru

**Ivanov Vladimir Petrovich**, Doctor of Sciences (Engineering), Professor.

Address: Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk,  
211440, the Republic of Belarus, Novopolotsk, Blokhin Street, 29.  
E-mail: v.ivanov@psu.by

**Kachkin Egor Maksimovich**, student.

Address: Samara State Technical University,  
443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya Street, 244.  
E-mail: adidaslock@bk.ru

**Khafizova Elvira Dinifovna**, PhD (Engineering),

assistant professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals,  
senior researcher at the Research Laboratory “Metals and Alloys under Extreme Impacts”.  
Address 1: Institute of Physics of Molecules and Crystals of Ufa Research Center of RAS,  
450054, Russia, Ufa, Prospekt Oktyabrya, 71.  
Address 2: Ufa University of Science and Technologies,  
450076, Russia, Ufa, Zaki Validi Street, 32.  
E-mail: ela.90@mail.ru

**Kiselev Evgeny Stepanovich**, Doctor of Sciences (Engineering), Professor.

Address: Ulyanovsk State Technical University,  
432027, Russia, Ulyanovsk, Severny Venets Street, 32.  
E-mail: kec.ulstu@mail.ru

**Kostina Alina Evgenyevna**, postgraduate student,

junior researcher of the Strength Laboratory.  
Address: M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of RAS,  
620108, Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskaya Street, 18.  
E-mail: kostina\_a@imp.uran.ru

**Krishtal Mikhail Mikhailovich**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,  
chief researcher of the Research Institute of Advanced Technologies.

Address: Togliatti State University,  
445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.  
E-mail: krishtal@tltsu.ru

**Krylova Svetlana Evgenyevna**, Doctor of Sciences (Engineering), Professor.

Address: Orenburg State University,  
460018, Russia, Orenburg, Prospekt Pobedy, 13.  
E-mail: krilova27@yandex.ru

**Kryukov Nikita Alekseevich**, student.

Address: Samara State Technical University,  
443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya Street, 244.  
E-mail: n.kryukkov@mail.ru

**Memetov Nariman Rustemovich**, PhD (Engineering), leading researcher.

Address: Tambov State Technical University,  
392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106/5.  
E-mail: memetov.nr@mail.tstu.ru

**Memetova Anastasiya Evgenievna**, PhD (Engineering),

assistant professor of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”.  
Address: Tambov State Technical University,  
392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106/5.  
E-mail: anastasia.90k@mail.ru

**Merson Dmitry Lvovich**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,

Director of the Research Institute of Advanced Technologies.  
Address: Togliatti State University,  
445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.  
E-mail: D.Merson@tltstu.ru

**Merson Evgeny Dmitrievich**, PhD (Physics and Mathematics),

senior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies.  
Address: Togliatti State University,  
445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.  
E-mail: mersoned@gmail.com

**Myagkikh Pavel Nikolaevich**, junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies.

Address: Togliatti State University,  
445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.  
E-mail: feanorhao@gmail.com

**Novikov Vladislav Aleksandrovich**, PhD (Engineering),

assistant professor of Chair “Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials”.  
Address: Samara State Technical University,  
443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya Street, 244.  
E-mail: vladislav\_novyi@mail.ru

**Novikova Oksana Sergeevna**, PhD (Physics and Mathematics),

senior researcher of the Strength Laboratory.  
Address: M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of RAS,  
620108, Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskaya Street, 18.  
E-mail: novikova@imp.uran.ru

**Pilipenko Stanislav Vladimirovich**, PhD (Engineering), Associate Professor.

Address: Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk,  
211440, the Republic of Belarus, Novopolotsk, Blokhin Street, 29.  
E-mail: s.pilipenko@psu.by, 44-08@mail.ru

**Plesovskikh Aleksey Yuryevich**, postgraduate student.

Address: Orenburg State University,  
460018, Russia, Orenburg, Prospekt Pobedy, 13.  
E-mail: plesovskih@tehnno-oren.ru

**Polenok Milena Vladimirovna**, graduate student,  
laboratory assistant of the Research Laboratory “Metals and Alloys under Extreme Impacts”.  
Address 1: Institute of Physics of Molecules and Crystals of Ufa Research Center of RAS,  
450054, Russia, Ufa, Prospekt Oktyabrya, 71.  
Address 2: Ufa University of Science and Technologies,  
450076, Russia, Ufa, Zaki Validi Street, 32.  
E-mail: renaweiwei.179@mail.ru

**Polunin Anton Viktorovich**, PhD (Engineering),  
leading researcher of the Research Institute of Advanced Technologies.  
Address: Togliatti State University,  
445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.  
E-mail: Anpol86@gmail.com

**Poluyanov Vitaly Aleksandrovich**, PhD (Engineering),  
junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies.  
Address: Togliatti State University,  
445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.  
E-mail: vitaliy.poluyanov@gmail.com

**Rastegaev Igor Anatolyevich**, PhD (Physics and Mathematics),  
senior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies.  
Address: Togliatti State University,  
445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.  
E-mail: RastIgAev@yandex.ru

**Rastegaeva Inna Ivanovna**, senior lecturer  
of Chair “Nanotechnologies, Materials Science and Mechanics”.  
Address: Togliatti State University,  
445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.  
E-mail: I.Rastegaeva@tltsu.ru

**Salamatov Yury Aleksandrovich**, PhD (Physics and Mathematics),  
senior researcher of the Laboratory for Neutron-Synchrotron Research of Nanostructures.  
Address: M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of RAS,  
620108, Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskaya Street, 18.  
E-mail: salamatov@imp.uran.ru

**Shafeev Marat Ravilovich**, junior researcher  
of the Research Institute of Advanced Technologies.  
Address: Togliatti State University,  
445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.  
E-mail: shelf-tlt@yandex.ru

**Shtempel Oleg Petrovich**, PhD (Engineering), Associate Professor.  
Address: Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk,  
211440, the Republic of Belarus, Novopolotsk, Blokhin Street, 29.  
E-mail: o.shtempel@psu.by

**Sitdikov Vil Dayanovich**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), expert.  
Address 1: OOO RN-BashNIPIneft,  
450006, Russia, Ufa, Lenin Street, 86/1.  
Address 2: Institute of Physics of Molecules and Crystals of Ufa Research Center of RAS,  
450054, Russia, Ufa, Prospekt Oktyabrya, 71.  
E-mail: SitdikovVD@bnipi.rosneft.ru

**Sosnin Ilya Mikhailovich**, junior researcher at the Research Institute of Advanced Technologies.  
Address: Togliatti State University,  
445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.  
E-mail: sim.nanosci@gmail.com

**Stolyarov Roman Aleksandrovich**, PhD (Engineering), senior researcher.

Address: Tambov State Technical University,  
392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106/5.  
E-mail: stolyarovra@mail.ru

**Tarov Dmitry Vladimirovich**, PhD (Engineering), leading researcher.

Address: Tambov State Technical University,  
392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106/5.  
E-mail: d\_tarov@mail.ru

**Titov Aleksandr Andreevich**, student.

Address: Samara State Technical University,  
443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya Street, 244.  
E-mail: wgwot2019@mail.ru

**Vigerina Tatyana Vladimirovna**, PhD (Engineering), Associate Professor.

Address: Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk,  
211440, the Republic of Belarus, Novopolotsk, Blokhin Street, 29.  
E-mail: t.vigerina@psu.by

**Volkov Aleksey Yuryevich**, Doctor of Sciences (Engineering),

Head of the Strength Laboratory.  
Address: M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of RAS,  
620108, Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskaya Street, 18.  
E-mail: volkov@imp.uran.ru

**Yagubov Viktor Sakhibovich**, PhD (Engineering), senior researcher.

Address: Tambov State Technical University,  
392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106/5.  
E-mail: yagubov.vs@mail.tstu.ru, vitya-y@mail.ru

**Zelenin Andrey Dmitrievich**, junior researcher.

Address: Tambov State Technical University,  
392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106/5.  
E-mail: zeleandrey@yandex.ru

**Zgibnev Dmitry Aleksandrovich**, student,

laboratory assistant of the Strength Laboratory.  
Address 1: M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of RAS,  
620108, Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskaya Street, 18.  
Address 2: Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,  
620002, Russia, Yekaterinburg, Mira Street, 19.  
E-mail: ske4study@gmail.com

На обложке: Микроструктура продукта горения смеси нитрата цинка с глицином при синтезе высокодисперсного порошка оксида цинка (увеличение 5 000 крат на сканирующем электронном микроскопе). Автор фото: В.А. Новиков, к. т. н., доцент (кафедра «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», Самарский государственный технический университет, Самара, Россия).