

Frontier Materials & Technologies

Основан в 2008 г.

№ 4

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

Макаров Алексей Викторович, член-корреспондент РАН, 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

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
29.12.2023.

Выход в свет 15.03.2024.

Формат 60×84 1/8.

Печать цифровая.

Усл. п. л. 16,0.

Тираж 30 экз. Заказ 3-02-24.

Цена свободная.

СВЕДЕНИЯ О ЧЛЕНАХ РЕДКОЛЛЕГИИ

Главный редактор

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

Scopus AuthorID: [14634063100](#)

ResearcherID: [AAD-7707-2019](#)

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

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).

Scopus AuthorID: [6603449333](#)

ResearcherID: [M-7210-2016](#)

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

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).

Scopus AuthorID: [6602779899](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9832-4753>

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).

Scopus AuthorID: [36761987000](#)

ResearcherID: [B-4545-2016](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7705-7377>

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).

Scopus AuthorID: [57189893110](#)

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).

Scopus AuthorID: [55683317200](#)

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

Scopus AuthorID: [7402889776](#)

ResearcherID: [A-7175-2009](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9585-2801>

Гаврюшин Сергей Сергеевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Компьютерные системы автоматизации производства», заведующий лабораторией компьютерных систем автоматизации производства и цифровых технологий (Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Москва, Россия; Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук, Москва, Россия).

Scopus AuthorID: [6507067486](#)

ResearcherID: [AAT-8610-2020](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6547-1351>

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

Scopus AuthorID: [55001912200](#)

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).

Scopus AuthorID: [6506174877](#)

ResearcherID: [P-2319-2016](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3767-4004>

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

Scopus AuthorID: [36131150100](#)

Кзаков 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).

Scopus AuthorID: [56037035400](#)

ResearcherID: [E-6090-2014](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6511-1228>

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

Scopus AuthorID: [7004130343](#)

ResearcherID: [Q-9288-2016](#)

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

Scopus AuthorID: [7004225554](#)

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

Scopus AuthorID: [6603628218](#)

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).

Scopus AuthorID: [57217278342](#)

ResearcherID: [I-7424-2012](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2802-8497>

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).

Scopus AuthorID: [36889178900](#)

Scopus AuthorID: [57195590138](#)

ResearcherID: [D-5663-2016](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2228-0643>

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

Scopus AuthorID: [7003520439](#)

ResearcherID: [B-3800-2016](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0452-3816>

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

Scopus AuthorID: [6701720806](#)

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

Scopus AuthorID: [6602506825](#)

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).

Scopus AuthorID: [7202768874](#)

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).

Scopus AuthorID: [57215218253](#)

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

Scopus AuthorID: [6602638504](#)

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

Scopus AuthorID: [7003530245](#)

ResearcherID: [H-6740-2016](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6143-0723>

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

Scopus AuthorID: [6701501345](#)

ResearcherID: [E-1832-2017](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2568-9401>

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).

Scopus AuthorID: [7005031984](#)

EDITORIAL BOARD INFORMATION

Editor-in-Chief

Mikhail M. Krishtal, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Rector (Togliatti State University, Togliatti, Russia).
Scopus AuthorID: [14634063100](#)
ResearcherID: [AAD-7707-2019](#)
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7189-0002>

Deputy Editor-in-Chief for Metallurgy and Materials Science

Dmitry L. Merson, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Director of the Research and Development Institute of Advanced Technologies (Togliatti State University, Togliatti, Russia).
Scopus AuthorID: [6603449333](#)
ResearcherID: [M-7210-2016](#)
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5006-4115>

Deputy Editor-in-Chief for Mechanical Engineering and Machine Science

Aleksandr P. Shaikin, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Professor of Chair “Energy-Converting Machines and Control Systems” (Togliatti State University, Togliatti, Russia).
Scopus AuthorID: [6602779899](#)
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9832-4753>

Deputy Editor-in-Chief for Welding and Allied Processes and Technologies

Aleksandr I. Kovtunov, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, Professor of Chair “Welding, Pressure Treatment of Materials and Allied Processes” (Togliatti State University, Togliatti, Russia).
Scopus AuthorID: [36761987000](#)
ResearcherID: [B-4545-2016](#)
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7705-7377>

Editorial board:

Petr Yu. Bochkarev, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Professor of Chair “Mechanical Engineering Technology and Applied Mechanics” (Kamyshin Technological Institute (Branch) of Volgograd State Technical University, Kamyshin, Russia), Professor of Chair “Technical Support of Agro-Industrial Complex” (Saratov State Vavilov Agrarian University, Saratov, Russia).
Scopus AuthorID: [57189893110](#)

Boris M. Brzhozovskiy, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, chief researcher of Laboratory of Theory of Mechanisms and Machine Structure (Institute of Machines Science named after A.A. Blagonravov of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia).
Scopus AuthorID: [55683317200](#)

Alexander F. Denisenko, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Professor of Chair “Technology of Mechanical Engineering, Machines and Tools” (Samara State Technical University, Samara, Russia).

Scopus AuthorID: [36131150100](#)

Yuri Z. Estrin, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Professor of Chair of Engineering Materials (Monash University, Melbourne, Australia).

Scopus AuthorID: [7005031984](#)

Sergey S. Gavryushin, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Head of Chair “Computer Systems of Production Automation”, Head of the Theory & Machines Structure Laboratory (Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia; Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia).

Scopus AuthorID: [6507067486](#)

ResearcherID: [AAT-8610-2020](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6547-1351>

Gregory Gerstein, Doctor of Sciences (Engineering), Laboratory Head (Leibniz University Hannover, Hanover, Germany).

Scopus AuthorID: [55001912200](#)

Fedor V. Grechnikov, Academician of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Head of the Chair of Forming Processes (Samara National Research University, Samara, Russia).

Scopus AuthorID: [6506174877](#)

ResearcherID: [P-2319-2016](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3767-4004>

Mikhail I. Karpov, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Head of the Laboratory of Materials Science (Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia).

Scopus AuthorID: [7004130343](#)

ResearcherID: [Q-9288-2016](#)

Aleksandr V. Katsman, PhD (Physics and Mathematics), Senior Research Associate (Technion – Israel Institute of Technology, Haifa, Israel).

Scopus AuthorID: [7004225554](#)

Aleksandr A. Kazakov, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Professor of Chair “Metallurgy and Casting Technologies”, Head of the Metallurgy Expertise Laboratory (Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia).

Scopus AuthorID: [56037035400](#)

ResearcherID: [E-6090-2014](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6511-1228>

Aleksandr V. Kudrya, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Professor of Chair of Physical Metallurgy and Physics of Strength (National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia).

Scopus AuthorID: [6603628218](#)

Sergey V. Kuzmin, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, First Prorector, Professor of Chair “Equipment and Technology of Welding Production” (Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia).

Scopus AuthorID: [57217278342](#)

ResearcherID: [I-7424-2012](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2802-8497>

Aleksey V. Makarov, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Sciences (Engineering), Chief Research Associate, Head of Chair of Materials Science, Head of the Laboratory of Mechanical Properties (M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia).

Scopus AuthorID: [36889178900](#)

Scopus AuthorID: [57195590138](#)

ResearcherID: [D-5663-2016](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2228-0643>

Radik R. Mulyukov, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Director (Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia).

Scopus AuthorID: [7003520439](#)

ResearcherID: [B-3800-2016](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0452-3816>

Oleg B. Naimark, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Laboratory of Physical Foundations of Strength (Institute of Continuous Media Mechanics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Perm, Russia).

Scopus AuthorID: [6701720806](#)

Nikolay V. Nosov, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Professor of Chair “Technology of Mechanical Engineering, Machines and Tools” (Samara State Technical University, Samara, Russia).

Scopus AuthorID: [6602506825](#)

Aleksandr V. Pilinsky, PhD (Engineering), Associate Professor, MSME (Master of Science in Mechanical Engineering), Manager (Raymer Metals, Inc., Los Angeles, USA).

Aleksey E. Romanov, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Professor of the Institute of Advanced Data Transfer Systems (ITMO University, St. Petersburg, Russia).

Scopus AuthorID: [7202768874](#)

Vasili V. Rubanik, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Doctor of Sciences (Engineering), Head of the Laboratory of Metal Physics (Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk, Belarus).

Scopus AuthorID: [57215218253](#)

Vladimir A. Shishkov, Doctor of Sciences (Engineering), Head of the Technical Department (Palladio LLC, Togliatti, Russia).

Rudolf N. Starobinski, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Scientific Consultant (Silencers. Consulting and Engineering, Hamburg, Germany).

Scopus AuthorID: [6602638504](#)

Ramasubbu Sunder, Fellow of the Indian Academy of Sciences, PhD (Engineering), Director (BISS (P) Ltd, Bangalore, India).

Scopus AuthorID: [7003530245](#)

ResearcherID: [H-6740-2016](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6143-0723>

Vladimir P. Tabakov, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Head of Chair “Innovative Technologies in Mechanical Engineering” (Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russia).

Scopus AuthorID: [6701501345](#)

ResearcherID: [E-1832-2017](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2568-9401>

Alexey Yu. Vinogradov, Doctor of Sciences (Engineering), PhD (Physics and Mathematics), Professor, Professor of Faculty of Mechanical and Industrial Engineering (Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway).

Scopus AuthorID: [7402889776](#)

ResearcherID: [A-7175-2009](#)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9585-2801>

СОДЕРЖАНИЕ

Влияние термической обработки на микроструктуру и механические свойства сплава Al–Mg–Si–Sc–Zr с избытком Si Арышенский Е.В., Лапшов М.А., Коновалов С.В., Малкин К.А., Распоиенко Д.Ю., Макаров В.В.	9
Сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов, полученных при ультразвуковом воздействии Голубев Р.А., Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Критченков И.С., Критченков А.С.	19
Определение порога напряжения и микроструктурных факторов, формирующих эффект нелинейной разгрузки магниевого сплава MA14 (ZK60) Данюк А.В., Мерсон Д.Л., Брилевский А.И., Афанасьев М.А.	31
Термическая стабильность субмикроструктурной структуры, сформированной методом «сдвиг под давлением» в Ni и сплаве Ni–2 % Cr Карамышев К.Ю.	41
Сочетание криогенной деформации и электроимпульсной обработки как способ получения ультрамелкозернистых металлов Маркушев М.В., Автократова Е.В., Валеева А.Х., Валеев И.Ш., Ильясов Р.Р., Крымский С.В., Ситдинов О.Ш.	53
Исследование фазовых превращений в двухслойном жаростойком покрытии Ti–Al–C+Y–Al–O на жаропрочном никелевом сплаве Назаров А.Ю., Маслов А.А., Николаев А.А., Шмаков А.Н., Денисов В.В., Рамазанов К.Н.	63
Моделирование электрических параметров гальванической ячейки в процессе микродугового оксидирования Печерская Е.А., Семёнов А.Д., Голубков П.Е.	73
Влияние добавки наночастиц ZrO₂ в электролит на структуру и антикоррозионные свойства оксидных слоев, формируемых плазменно-электролитическим оксидированием на сплаве Mg₉₇Y₂Zn₁ Полунина А.О., Полунин А.В., Криштал М.М.	87
Структура и микромеханические свойства СВС-композитов с медной матрицей: особенности формирования Пугачева Н.Б., Быкова Т.М., Сенаева Е.И.	99
Влияние фрикционной обработки и жидкостной цементации на сопротивление общей коррозии хромоникелевых аустенитных сталей Скорынина П.А., Макаров А.В., Саврай Р.А.	109
Количественный анализ текстуры деформации и первичной рекристаллизации при угловой прокатке и отжиге магнитоострикционного сплава (Fe₈₃Ga₁₇)₉₉B₁ Стрижаченко И.Р., Гервасьева И.В., Милютин В.А., Девятников Д.И.	121
НАШИ АВТОРЫ	129

CONTENT

The influence of thermal treatment on microstructure and mechanical properties of the Si-rich Al–Mg–Si–Sc–Zr alloy Aryshenskiy E.V., Lapshov M.A., Konovalov S.V., Malkin K.A., Rasposienko D.Yu., Makarov V.V.	9
Sorption properties of layered double hydroxides produced by ultrasonic exposure Golubev R.A., Rubanik V.V., Rubanik V.V. Jr., Kritchenkov I.S., Kritchenkov A.S.	19
Determination of the stress threshold and microstructural factors forming the nonlinear unloading effect of the ZK60 (MA14) magnesium alloy Danyuk A.V., Merson D.L., Brilevskiy A.I., Afanasyev M.A.	31
Thermal stability of a submicrocrystalline structure formed by the pressure shear method in Ni and Ni–2 % Cr alloy Karamyshev K.Yu.	41
Combination of cryogenic deformation and electropulse processing as a way to produce ultrafine-grain metals Markushev M.V., Avtokratova E.V., Valeeva A.Kh., Valeev I.Sh., Ilyasov R.R., Krymskiy S.V., Sitdikov O.Sh.	53
Investigation of phase transformations in a two-layer Ti–Al–C+Y–Al–O coating on a heat-resistant nickel alloy Nazarov A.Yu., Maslov A.A., Nikolaev A.A., Shmakov A.N., Denisov V.V., Ramazanov K.N.	63
Simulation of electrical parameters of a galvanic cell in the process of microarc oxidation Pecherskaya E.A., Semenov A.D., Golubkov P.E.	73
The influence of addition of ZrO₂ nanoparticles to the electrolyte on the structure and anticorrosion properties of oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on the Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy Polunina A.O., Polunin A.V., Krishtal M.M.	87
Structure and micromechanical properties of SHS composites with a copper matrix: peculiarities of formation Pugacheva N.B., Bykova T.M., Senaeva E.I.	99
The influence of frictional treatment and liquid carburizing on general corrosion resistance of chromium–nickel austenitic steels Skorynina P.A., Makarov A.V., Savrai R.A.	109
Quantitative analysis of deformation texture and primary recrystallization during angular rolling and annealing of the (Fe₈₃Ga₁₇)₉₉B₁ magnetostrictive alloy Strizhachenko I.R., Gervasyeva I.V., Milyutin V.A., Devyaterikov D.I.	121
OUR AUTHORS	129

Влияние термической обработки на микроструктуру и механические свойства сплава Al–Mg–Si–Sc–Zr с избытком Si

© 2023

Арышенский Евгений Владимирович^{*1,2,4}, доктор технических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений, ведущий научный сотрудник
Лапшов Максим Александрович^{2,5}, инженер
Коновалов Сергей Валерьевич^{1,2,6}, доктор технических наук, профессор, проректор по научной и инновационной деятельности, главный научный сотрудник
*Малкин Кирилл Александрович*², лаборант
Распосиенко Дмитрий Юрьевич^{3,7}, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории цветных сплавов
Макаров Владимир Викторович^{2,3,8}, научный сотрудник лаборатории цветных сплавов, младший научный сотрудник

¹Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк (Россия)

²Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара (Россия)

³Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, Екатеринбург (Россия)

*E-mail: ar-evgenii@yandex.ru,
arishenskiy_ev@sibsiu.ru

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3875-7749>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1306-4578>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7670-9054>

⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7306-3657>

Поступила в редакцию 06.10.2023

Принята к публикации 31.10.2023

Аннотация: В работе исследовался сплав Al–Mg–Si, не содержащий скандия и циркония, а также сплав Al–Mg–Si–Sc–Zr с избытком кремния. Для сплава Al_{0,3}Mg₁Si_{0,3}Sc_{0,15}Zr была проведена многоступенчатая термическая обработка, включающая в себя отжиг при температуре 440 °С в течение 8 ч, высокотемпературный отжиг при 500 °С в течение 0,5 ч и искусственное старение при температуре 180 °С с выдержкой 5 ч. Сплав Al_{0,3}Mg₁Si подвергался отжигу при 550 °С в течение 8 ч, затем проводилось искусственное старение аналогично сплаву с добавками Sc и Zr. Для изучения тонкой структуры проводилось исследование при помощи просвечивающей электронной микроскопии. В литом состоянии и после каждой стадии термической обработки определялись механические свойства сплавов. Установлено, что в сплаве, легированном Sc и Zr, уже на стадии формирования литой структуры происходит образование частиц Al₃Sc. При последующем искусственном старении происходит распад пересыщенного твердого раствора с образованием частиц β" (Mg₅Si₆), улучшающих механические свойства. Установлено, что в сплаве с содержанием скандия формируется меньше частиц β" (Mg₅Si₆), в результате его прочностные свойства несколько хуже, чем у базового сплава. Кроме того, данные частицы крупнее, чем в сплаве, не содержащем скандий. Это объясняется тем, что для сплава со скандиевыми добавками невозможно проведение полноценной закалки.

Ключевые слова: Al–Mg–Si–Sc–Zr; избыток Si; многоступенчатая термическая обработка; искусственное старение; ПЭМ; механические свойства; Al₃Sc; Mg₅Si₆.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 21-19-00548, <https://rscf.ru/project/21-19-00548/>.

Для цитирования: Арышенский Е.В., Лапшов М.А., Коновалов С.В., Малкин К.А., Распосиенко Д.Ю., Макаров В.В. Влияние термической обработки на микроструктуру и механические свойства сплава Al–Mg–Si–Sc–Zr с избытком Si // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 4. С. 9–17. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-1.

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы сочетают в себе высокую пластичность, приемлемую прочность, хорошую свариваемость и высокую коррозионную стойкость, что и определяет их высокую востребованность в различных отраслях современной промышленности. Одними из самых широко используемых алюминиевых сплавов являются сплавы системы Al–Mg–Si. Они получили в отечественной литературе название «авиаль» и нашли свое основное применение в авиации и автомобилестроении. Данные сплавы способны к упрочнению в ходе терми-

ческой обработки за счет выделения упрочняющей фазы Mg₂Si. Отметим, что при соотношении Mg/Si < 1,73 говорят об избытке кремния, а при Mg/Si > 1,73 – о его недостатке [1–3]. Избыток кремния ускоряет процесс формирования фазы β" (Mg₅Si₆) и способствует более равномерному ее выделению [4].

Алюминиевые сплавы зачастую дополнительно легируют Sc. Он оказывает модифицирующий эффект литой структуры, а также увеличивает ее прочность за счет выделения высокодисперсных частиц Al₃Sc [5–7]. Обычно совместно со скандием вводят цирконий, который термостабилизирует частицы Al₃Sc и повышает

эффективность измельчения литой структуры [8; 9]. В то же время добавление скандия в систему Al–Mg–Si не всегда приводит к повышению прочностных свойств. Это вызвано тем, что скандий и кремний склонны к соединению в фазу Sc₂Si₂Al, не являющуюся упрочняющей. Повышение содержания кремния приводит к увеличению вероятности образования данной фазы [10]. Несмотря на это, упрочняющие наночастицы Al₃Sc были обнаружены даже в сплавах системы Al–Mg–Si с высоким содержанием кремния [11–13]. Однако для одновременного получения упрочняющих частиц Al₃Sc и β" (Mg₅Si₆) в сплавах с избытком кремния требуется многоступенчатая термическая обработка. Одним из ее вариантов может быть следующая последовательность: отжиг при 440 °C для выделения Al₃Sc, закалка при 500 °C в течение 30 мин для частичного растворения Mg и Si и старение при 180 °C в течение 5 ч для формирования β" (Mg₅Si₆) [14]. В то же время влияние данной термической обработки на формирование механических свойств и микроструктуры в сплавах при соотношении Mg/Si ≤ 0,6 ранее не исследовалось.

Цель исследования – изучение влияния термической обработки на формирование микроструктуры и механические свойства сплава Al–Mg–Si с избытком кремния и дополнительным легированием Sc и Zr.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе проведены исследования сплава Al_{0,3}Mg₁Si_{0,3}Sc_{0,15}Zr в литом состоянии, а также после различных термических обработок по режимам, приведенным в таблице 1. Для оценки влияния скандия и циркония аналогичные исследования проводились на базовом сплаве Al_{0,3}Mg₁Si (без добавок Sc и Zr).

Литье осуществляли в стальной кокиль для обеспечения приближенной к реальной промышленной технологии скорости кристаллизации и охлаждения литой структуры. Масса отлитых слитков составила 4,5 кг. В качестве шихты для сплава использовались следующие материалы: алюминий марки А85, магний марки МГ90, лигатура Al₁₂Si, лигатуры Al–Sc₂ и Al–Zr₅. Температура литья составляла 720–740 °C. Перед заливкой расплавленного металла в изложницу его рафинировали карналлитовым флюсом, добавляемым из расчета 5 г на 1 кг шихты. После этого с поверхности расплавленного металла удаляли окалину и разливали металл в стальную форму с равномерным временем разлива 40 с. Термическую обработку образцов осуществляли в муфельной электропечи с закалкой в воду, после чего определяли их механические свойства.

Размеры и морфология мелкодисперсных частиц изучались с помощью просвечивающей электронной микро-

скопии (ПЭМ) для режимов термической обработки, приведенных в таблице 1. Исследование проводили на микроскопе высокого разрешения Tecnai G2 30 Twin, оснащенной системой энергодисперсионного рентгеноанализа EDAX, при ускоряющем напряжении 300 кВ с использованием стандартных методик: светлопольных, темнопольных изображений и электронной микродифракции. Линейные размеры элементов структуры определялись прямыми измерениями в плоскости наблюдения.

Пробоподготовку проводили на аппаратах Meta-serv 250, TenuPol-5, Ultrasonic Disk Cutter, PIPS II инструментальными методами.

Механические свойства определялись на универсальной испытательной машине (Zwick/Roell Z050) в соответствии с ISO 6892-1 в литом состоянии и для каждой ступени термической обработки. Размеры образцов выбирались в соответствии с DIN 50125. Расчеты получаемых в результате испытаний свойств, а именно предела текучести (σ_{0,2}) и предела прочности (σ_B), были проведены в соответствии с ГОСТ 1497-84 и ГОСТ 11150-84.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В литой структуре сплава Al_{0,3}Mg₁Si_{0,3}Sc_{0,15}Zr были обнаружены частицы упрочняющей фазы, имеющие различную морфологию (рис. 1). При этом в одних зернах обнаружены частицы, имеющие равноосную форму, а в других – иглообразную. Равноосные частицы, средний размер которых составляет 30–40 нм, выделяются в объеме зерна относительно однородно (рис. 1 а). В структуре зерен, где присутствуют иглообразные частицы, наблюдаются свободные от выделений зоны, их ширина составляет ~500 нм, т. е. при относительно плотном скоплении иглообразных частиц выделение равноосных дисперсоидов в таких зонах полностью отсутствует. Кроме того, в объеме единичного зерна, как правило, наблюдается единственная ориентировка иглообразных частиц из всех кристаллографически эквивалентных (рис. 1 б). Из этого можно заключить, что для благоприятного роста таких частиц необходима соответствующая ориентация зерна (относительно градиента температур при кристаллизации). Из анализа результатов ПЭМ следует, что все наблюдаемые частицы образовались в ходе прерывистого распада пересыщенного скандиевого раствора при движении межзеренных границ.

С помощью ПЭМ в образце после отжига сплава Al_{0,3}Mg₁Si_{0,3}Sc_{0,15}Zr в течение 8 ч при температуре 440 °C обнаружены фазы на основе Sc. Они представлены в виде игольчатых выделений диаметром до 40 нм и протяженностью несколько микрон. Следует

Таблица 1. Схема термической обработки сплавов
Table 1. Scheme of thermal treatment of alloys

Сплав	Термическая обработка
Al _{0,3} Mg ₁ Si _{0,3} Sc _{0,15} Zr	440 °C, 8 ч
	(440 °C, 8 ч) + (500 °C, 0,5 ч)
	(440 °C, 8 ч) + (500 °C, 0,5 ч) + (180 °C, 5 ч)
Al _{0,3} Mg ₁ Si	(550 °C, 8 ч) + (180 °C, 5 ч)

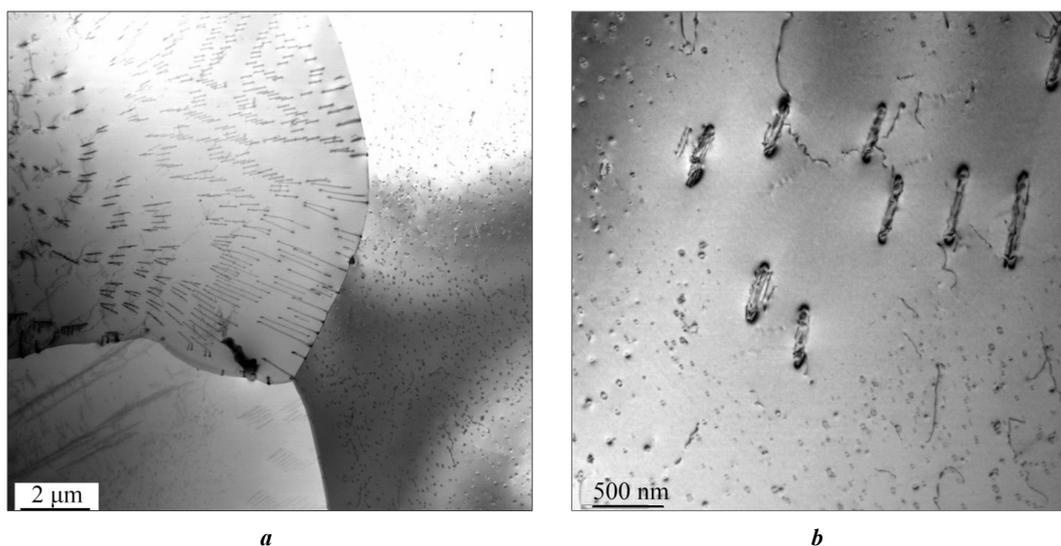


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава $Al_{0.3}Mg_{1.0}Si_{0.3}Sc_{0.15}Zr$ в литом состоянии:
 а, б – светлопольные изображения

Fig. 1. Electron microscopic images of the microstructure of the $Al_{0.3}Mg_{1.0}Si_{0.3}Sc_{0.15}Zr$ alloy in the as-cast condition:
 a, b – light-field images

отметить их высокую объемную долю при относительно небольшой плотности распределения. Кроме того, наблюдаются равноосные частицы, диаметр которых составляет 20 нм (рис. 2 с), они выстроены в цепочки, что, по-видимому, может быть связано с гетерогенным зарождением фазы Al_3Sc на дислокациях. Отметим, что игольчатые выделения, как и равноосные, по всей видимости, являются ранее обнаруженными частицами типа Al_3Sc , выделившимися в результате непрерывного распада при остывании литой заготовки (рис. 2).

В сплаве $Al_{0.3}Mg_{1.0}Si_{0.3}Sc_{0.15}Zr$ после отжига по режиму (440 °С, 8 ч) + (500 °С, 0,5 ч) + (180 °С, 5 ч) (рис. 3) наблюдаются стержневидные выделения длиной 500 нм и диаметром около 200 нм, содержащие в себе Al, Si, Sc и Zr. Учитывая размеры и морфологию упомянутых выше частиц, можно предположить, что данные частицы представляют собой равновесную фазу Sc_2Si_2Al , способную, по всей видимости, частично растворять цирконий. Судя по всему, даже кратковременного нагрева при температуре 500 °С достаточно для ее формирования. По границам зерен наблюдаются частицы, выделившиеся при прерывистом распаде после литья (рис. 3 а, 3 б).

После искусственного старения при 180 °С в течение 5 ч основной упрочняющей фазой для сплава данного состава становится фаза β'' (Mg_5Si_6), выделяющаяся в виде стержней длиной до 70 нм (рис. 4 а). Следует отметить довольно высокую объемную долю и размер частиц β'' , на что указывают ярко выраженные рефлексы данной фазы на соответствующих электронограммах (рис. 4 б). При этом, несмотря на довольно большие размеры выделений β'' , они сохраняют свою когерентность с алюминиевой матрицей.

В сплаве $Al_{0.3}Mg_{1.0}Si$ наблюдается выделение фаз на основе Si в виде многоугольников неправильной формы размерами до 300 нм, образующихся, судя по всему, в процессе нагрева под закалку (рис. 5 а). При искусственном старении при 180 °С в течение 5 ч образуются

высокодисперсные игольчатые выделения зоны Гинье – Престона и β'' -фазы (рис. 5 б, 6 а). В целом картина схожа со сплавом $Al_{0.3}Mg_{1.0}Si_{0.3}Sc_{0.15}Zr$ после трехступенчатой термообработки, однако следует отметить, что упрочняющих частиц Mg_5Si_6 в базовом сплаве обнаружено больше.

На рис. 7 представлены механические свойства рассматриваемых сплавов в литом состоянии и после термической обработки. В литом состоянии добавка скандия и циркония позволяют значительно повысить свойства сплава: предел текучести на 32 МПа, предел прочности на 60 МПа. Отжиг $Al_{0.3}Mg_{1.0}Si_{0.3}Sc_{0.15}Zr$ при 440 °С в течение 8 ч не приводит к существенному изменению предела текучести, а также вызывает снижение предела прочности на 32 МПа. Трехступенчатый отжиг легированного Sc и Zr сплава по маршруту (440 °С, 8 ч) + (500 °С, 0,5 ч) + (180 °С, 5 ч) способствует повышению предела текучести на 8 МПа, а предела прочности – на 17 МПа относительно литого состояния. Однако у базового сплава после нагрева под закалку с последующим искусственным старением (550 °С, 8 ч) + (180 °С, 5 ч) показатели значительно выше – предел текучести повысился на 106 МПа, предел прочности – на 70 МПа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что в литом состоянии сплав $Al_{0.3}Mg_{1.0}Si_{0.3}Sc_{0.15}Zr$ имеет более высокие показатели прочности, что связано в первую очередь с появлением частиц типа Al_3Sc , как полукогерентных, так и полностью когерентных алюминиевой матрице. Отметим, что кремний существенно ускоряет прерывистый распад и фактически делает появление таких частиц неизбежным [7].

Последующий отжиг (440 °С, 8 ч) не приводит к существенному изменению предела текучести и, кроме того, вызывает снижение предела прочности. Это связано, во-первых, с тем, что большая часть скандия

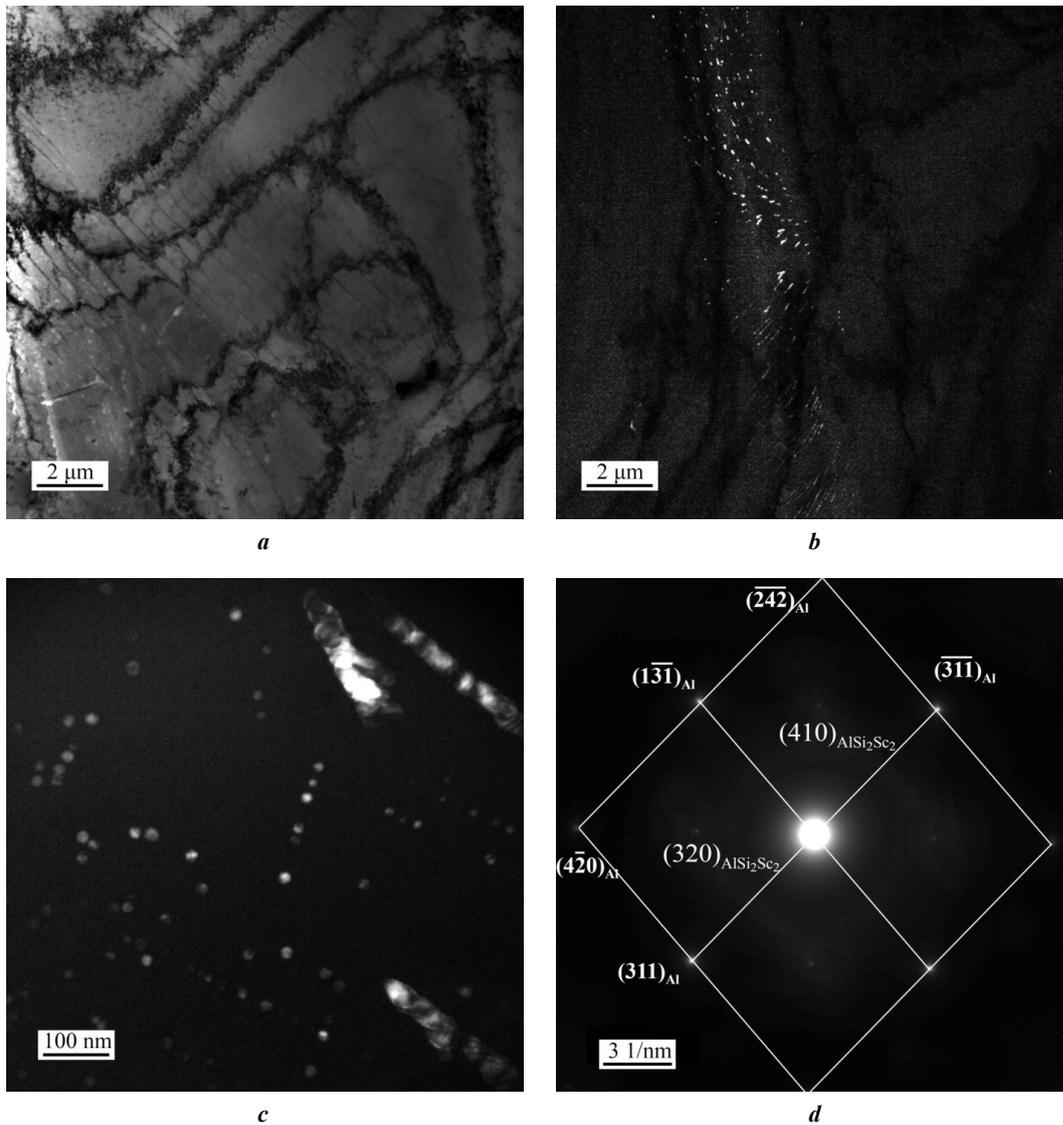


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава $Al_{0,3}Mg_{1,0}Si_{0,3}Sc_{0,15}Zr$ после отжига при $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 8 ч:

- a* – светлопольное изображение;
- b, c* – темнопольные изображения в рефлексе $(110)_{Al_3Sc}$;
- d* – микроэлектронограмма (ось зоны) $[2\bar{1}5]_{Al}$

Fig. 2. Electron microscopic images of the microstructure of the $Al_{0.3}Mg_{1.0}Si_{0.3}Sc_{0.15}Zr$ alloy after annealing at $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 8 h:

- a* – light-field image;
- b, c* – dark-field images in reflex $(110)_{Al_3Sc}$;
- d* – microelectronogram (zone axis $[2\bar{1}5]_{Al}$)

выделяется из пересыщенного твердого раствора при остывании слитка в процессе литья, после чего новых упрочняющих частиц уже не образуется. Снижение прочностных свойств также может быть вызвано выделением магния в виде частиц Mg_2Si из пересыщенного твердого раствора, что, согласно расчетам, представленным в [15], начинается при температурах ниже $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

После заключительного искусственного старения прочностные показатели в сплаве со скандиевыми до-

бавками несколько вырастают, прежде всего из-за формирования частиц β'' (Mg_5Si_6), наличие которых подтверждается данными ПЭМ. В то же время вызываемый ими рост прочности невелик по сравнению с базовым сплавом, причина этому – крупный размер данных частиц. В базовом сплаве при старении формируется большее количество частиц β'' (Mg_5Si_6) по сравнению со сплавом, содержащим скандий, что вызывает более существенный рост прочности. Это связано с тем, что в базовом сплаве возможно проведение полноценной

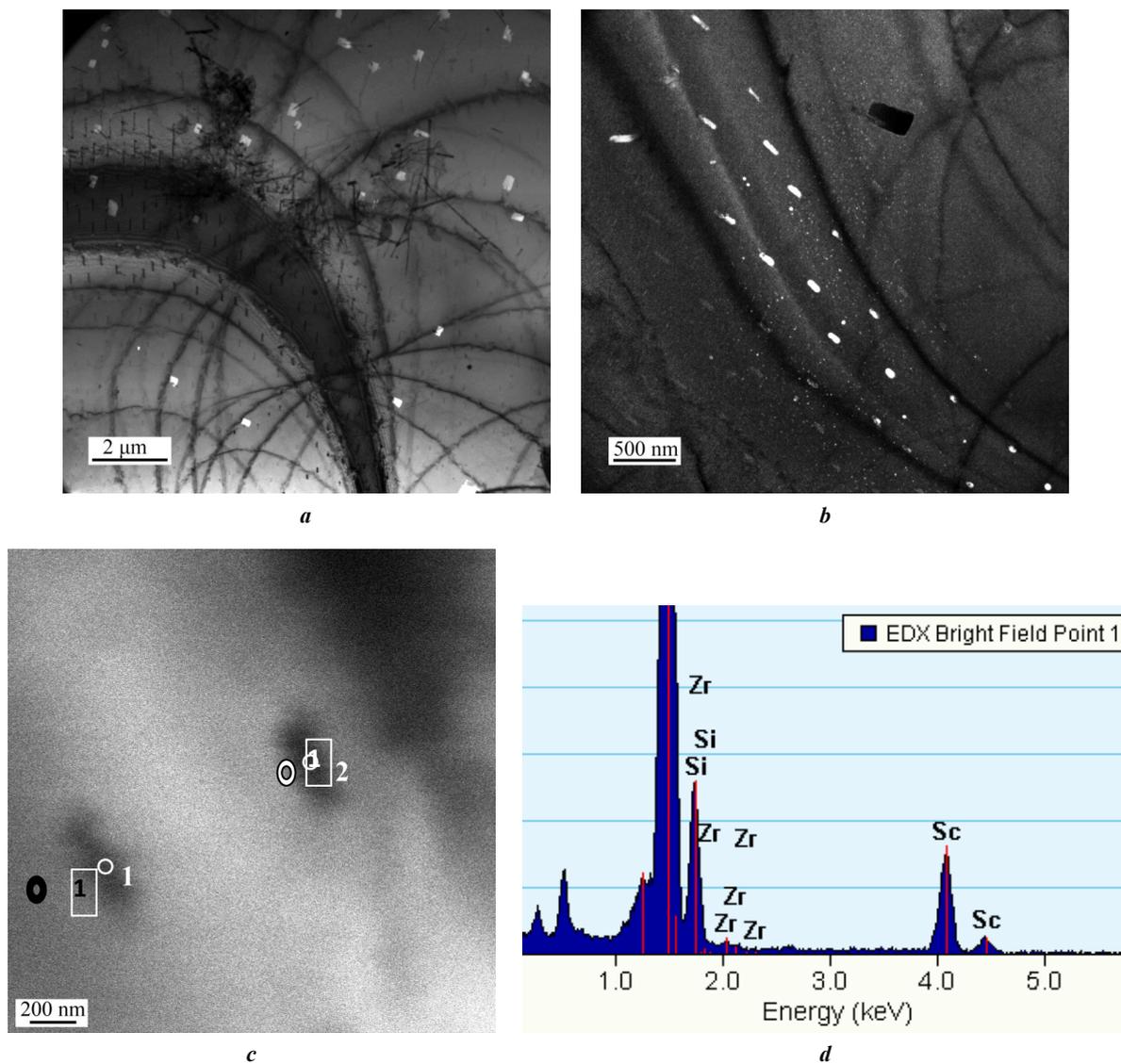


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава $Al_{0.3}Mg_1Si_{0.3}Sc_{0.15}Zr$ после отжига по режиму $(440\text{ }^{\circ}\text{C}, 8\text{ ч}) + (500\text{ }^{\circ}\text{C}, 0,5\text{ ч}) + (180\text{ }^{\circ}\text{C}, 5\text{ ч})$:

a – светлопольное изображение;

b – темнопольное изображение в рефлексе фазы $(100)Al_3(Sc,Zr)$;

c – светлопольное изображение в режиме сканирования на просвет (STEM);

d – спектр характеристического излучения в точке 1 на рис. 3 **c**

Fig. 3. Electron microscopic images of the $Al_{0.3}Mg_1Si_{0.3}Sc_{0.15}Zr$ alloy microstructure after annealing at $(440\text{ }^{\circ}\text{C}, 8\text{ h}) + (500\text{ }^{\circ}\text{C}, 0,5\text{ h}) + (180\text{ }^{\circ}\text{C}, 5\text{ h})$:

a – light-field image;

b – dark-field image in the $(100)Al_3(Sc,Zr)$ phase reflex;

c – light-field image in transmission scanning mode (STEM);

d – spectrum of characteristic radiation at point 1 in Fig. 3 **c**

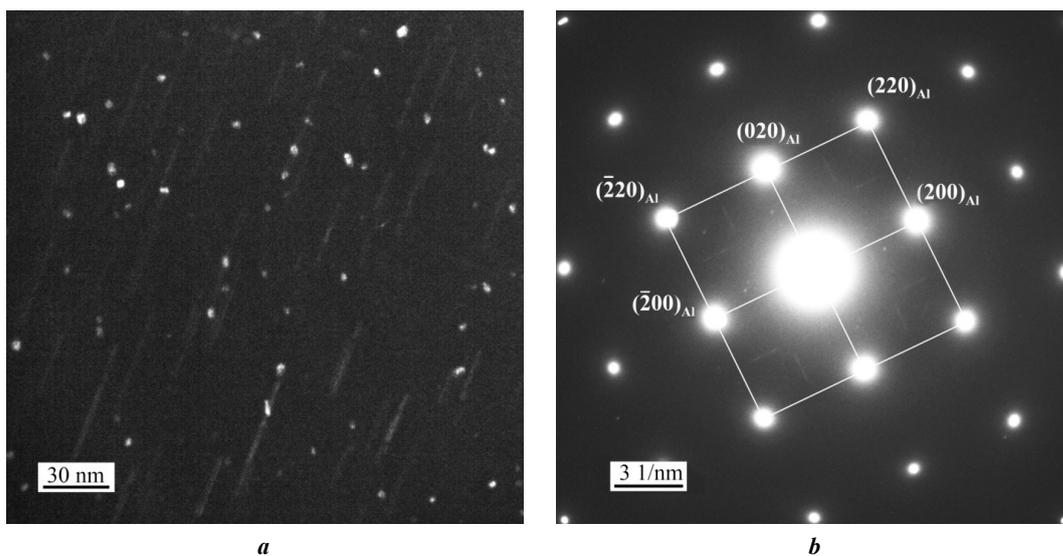


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава $Al_{0.3}Mg_1Si_{0.3}Sc_{0.15}Zr$ после отжига по режиму $(440\text{ }^{\circ}C, 8\text{ ч}) + (500\text{ }^{\circ}C, 0.5\text{ ч}) + (180\text{ }^{\circ}C, 5\text{ ч})$:

a – темнопольное изображение в рефлексах фаз;

b – микроэлектронграмма, ось зоны $[001]_{Al}$

Fig. 4. Electron microscopic images of the $Al_{0.3}Mg_1Si_{0.3}Sc_{0.15}Zr$ alloy microstructure after annealing at $(440\text{ }^{\circ}C, 8\text{ h}) + (500\text{ }^{\circ}C, 0.5\text{ h}) + (180\text{ }^{\circ}C, 5\text{ h})$:

a – dark-field image in phase reflexes;

b – microelectronogram, zone axis $[001]_{Al}$

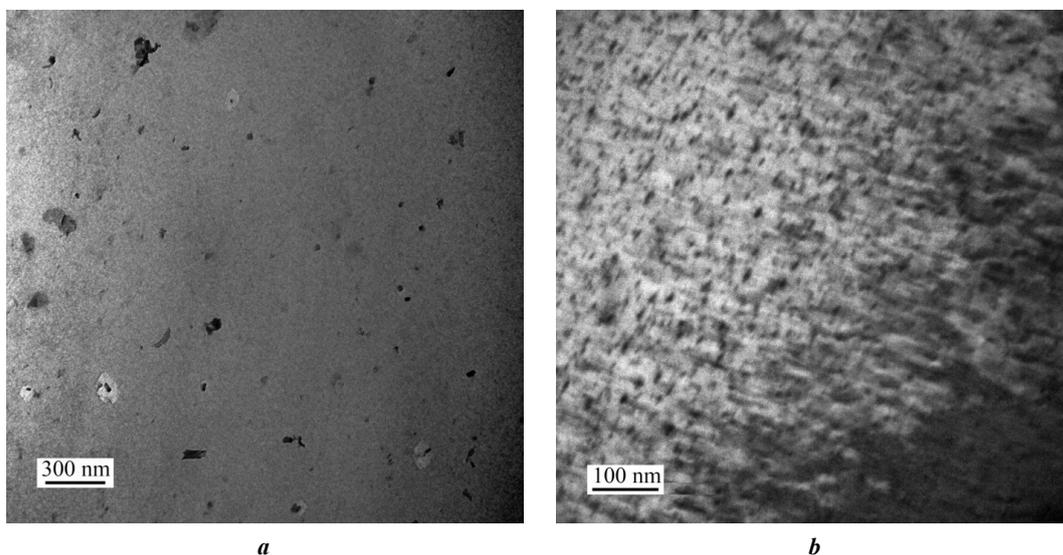


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава $Al_{0.3}Mg_1Si$ после отжига по режиму $(550\text{ }^{\circ}C, 8\text{ ч}) + (180\text{ }^{\circ}C, 5\text{ ч})$:

a, b – светлопольные изображения

Fig. 5. Electron microscopic images of the $Al_{0.3}Mg_1Si$ alloy microstructure after annealing at $(550\text{ }^{\circ}C, 8\text{ h}) + (180\text{ }^{\circ}C, 5\text{ h})$:

a, b – light-field images

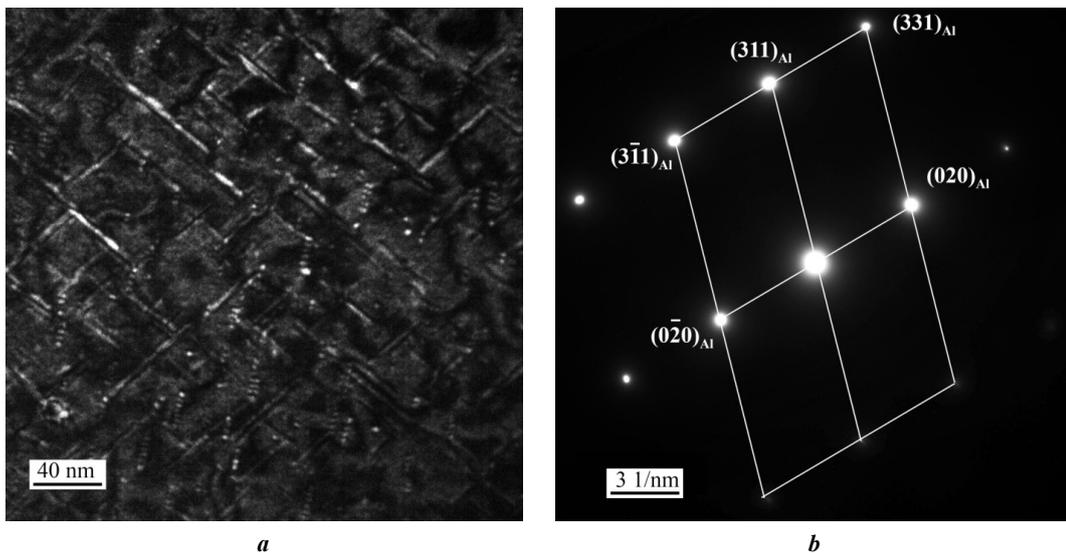


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава $Al_{0,3}Mg_1Si$ после отжига по режиму $(550\text{ }^{\circ}C, 8\text{ ч}) + (180\text{ }^{\circ}C, 5\text{ ч})$:

a – темнопольное изображение в рефлексах фаз; **b** – микроэлектроннограмма

Fig. 6. Electron microscopic images of the $Al_{0.3}Mg_1Si$ alloy microstructure after annealing at $(550\text{ }^{\circ}C, 8\text{ h}) + (180\text{ }^{\circ}C, 5\text{ h})$:

a – dark-field image in phase reflexes; **b** – microelectronogram

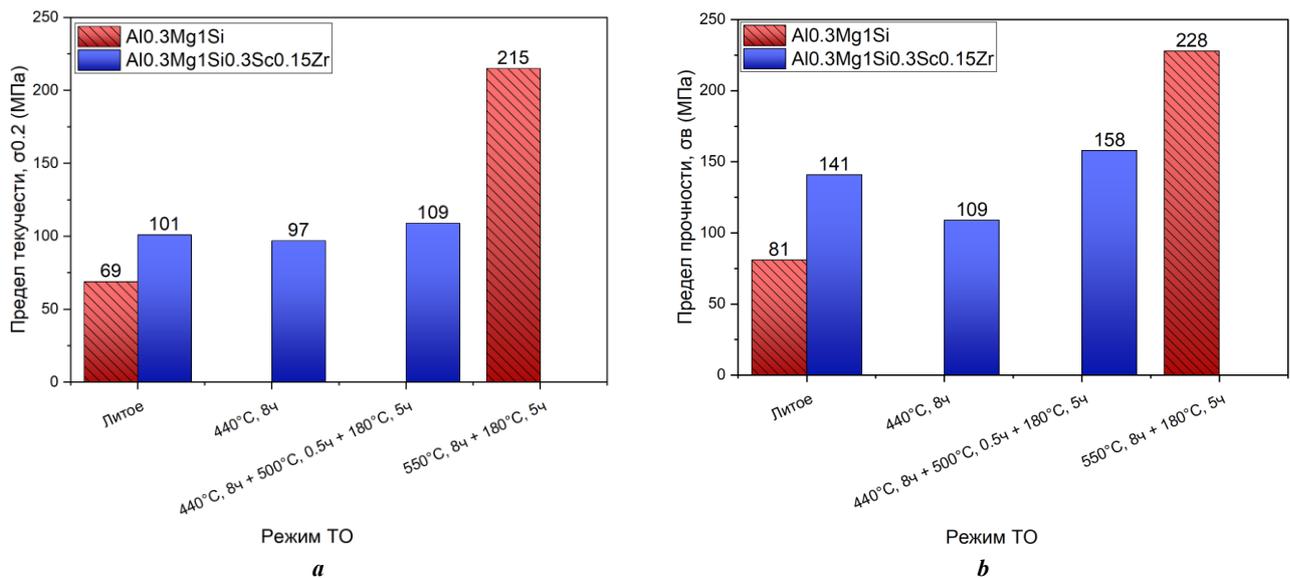


Рис. 7. Механические свойства рассматриваемых сплавов после термической обработки:

a – предел текучести; **b** – предел прочности

Fig. 7. Mechanical properties of the alloys under consideration after thermal treatment:

a – yield strength; **b** – tensile strength

закалки при температуре $550\text{ }^{\circ}C$ и выдержки в течение 8 ч . Такой режим позволяет растворить магний и тем самым способствует выделению намного большего количества частиц β'' (Mg_5Si_6).

В то же время полноценную закалку невозможно провести в сплаве, содержащем скандий, так как она будет полностью нивелировать упрочняющий эффект от частиц Al_3Sc . Это объясняется тем, что при нагреве до температуры $550\text{ }^{\circ}C$ и выдержке в течение 8 ч происходит коагуляция частиц, в результате

чего вызываемый ими упрочняющий эффект полностью утрачивается. Таким образом, добавки скандия в сплавы $Al-Mg-Si$ вызывают существенный рост прочности только в литом состоянии на стадии распада пересыщенного твердого раствора. Последующие ступени термической обработки не позволяют полноценно выделить оба типа упрочняющих частиц. В результате механические свойства базового сплава выше, чем сплава, содержащего скандий.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. В сплавах серии Al–Mg–Si с дополнительным легированием Sc и Zr наблюдаются улучшенные механические свойства в литом состоянии по сравнению с базовым сплавом. Основной причиной этого является образование упрочняющих частиц типа Al₃Sc, выделяющихся в процессе охлаждения литой структуры. Улучшению механических свойств также способствует твердорастворное упрочнение скандием и цирконием.

2. Отжиг при 440 °С не приводит к существенному увеличению количества частиц Al₃Sc. Это связано с тем, что выделение основной части скандия из твердого раствора происходит на стадии остывания слитка. Предел текучести на данной ступени термической обработки не изменяется, а предел прочности уменьшается. Уменьшение данного показателя связано, прежде всего, с выделением магния из пересыщенного твердого раствора.

3. Искусственное старение в режиме (180 °С, 5 ч) приводит к образованию упрочняющих частиц β" (Mg₅Si₆), которые значительно повышают показатели механических свойств в обоих типах сплава. Однако в базовом сплаве количество этих частиц больше, а вызываемый ими упрочняющий эффект выше. В первую очередь это связано с тем, что для сплава без Sc и Zr возможна полноценная закалка (550 °С, 8 ч), способствующая растворению Mg и Si.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Edwards G.A., Stiller K., Dunlop G.L., Couper M.J. The precipitation sequence in Al–Mg–Si alloys // *Acta Materialia*. 1998. Vol. 46. № 11. P. 3893–3904. DOI: [10.1016/S1359-6454\(98\)00059-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00059-7).
2. Murayama M., Hono K. Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al–Mg–Si alloys // *Acta Materialia*. 1999. Vol. 47. № 5. P. 1537–1548. DOI: [10.1016/S1359-6454\(99\)00033-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00033-6).
3. Meyruey G., Massadier V., Lefebvre W., Perez M. Over-ageing of an Al–Mg–Si alloy with silicon excess // *Materials Science and Engineering: A*. 2018. Vol. 730. P. 92–105. DOI: [10.1016/j.msea.2018.05.094](https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.094).
4. Matsuda K., Ikeno S., Terayama K., Matsui H., Sato T., Uetani Ya. Comparison of precipitates between excess Si-type and balanced-type Al–Mg–Si alloys during continuous heating // *Metallurgical and materials transactions*. 2005. Vol. 36. № 8. P. 2007–2012. DOI: [10.1007/s11661-005-0321-y](https://doi.org/10.1007/s11661-005-0321-y).
5. Елагин В.И., Захаров В.В., Ростова Т.Д. Перспективы легирования алюминиевых сплавов скандием // *Цветные металлы*. 1982. № 2. С. 96–99.
6. Dorin T., Ramajayam M., Vahid A., Langan T. Aluminium scandium alloys // *Fundamentals of aluminium metallurgy*. 2018. P. 439–494. DOI: [10.1016/B978-0-08-102063-0.00012-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102063-0.00012-6).
7. Röyset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys // *International Materials Reviews*. 2005. Vol. 50. № 1. P. 19–44. DOI: [10.1179/174328005X14311](https://doi.org/10.1179/174328005X14311).
8. Lityńska-Dobrzyńska L. Effect of heat treatment on the sequence of phases formation in Al–Mg–Si alloy with Sc and Zr additions // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2006. Vol. 51. № 4. P. 555–560.
9. Mikhaylovskaya A.V., Mochugovskiy A.G., Levchenko V.S., Tabachkova N.Yu., Mufalo W., Portnoy K. Precipitation behavior of L1₂ Al₃Zr phase in Al–Mg–Zr alloy // *Materials Characterization*. 2018. Vol. 139. P. 30–37. DOI: [10.1016/j.matchar.2018.02.030](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.02.030).

10. Рохлин Л.Л., Бочвар Н.Р., Табачкова Н.Ю., Суханов А.В. Влияние скандия на кинетику и упрочнение при старении сплавов системы Al–Mg₂Si // *Технология легких сплавов*. 2015. № 2. С. 53–62. EDN: [VKABCF](https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.03.011).
11. Vlach M., Smola B., Stulíková I., Očenášek V. Microstructure and mechanical properties of the AA6082 aluminium alloy with small additions of Sc and Zr // *International journal of materials research*. 2009. Vol. 100. № 3. P. 420–423. DOI: [10.3139/146.110022](https://doi.org/10.3139/146.110022).
12. Jiang Shengyu, Wang Ruihong. Grain size-dependent Mg/Si ratio effect on the microstructure and mechanical/electrical properties of Al–Mg–Si–Sc alloys // *Journal of Materials Science & Technology*. 2019. Vol. 35. № 7. P. 1354–1363. DOI: [10.1016/j.jmst.2019.03.011](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.03.011).
13. Cabibbo M., Evangelista E. A TEM study of the combined effect of severe plastic deformation and (Zr),(Sc+Zr)-containing dispersoids on an Al–Mg–Si alloy // *Journal of materials science*. 2006. Vol. 41. P. 5329–5338. DOI: [10.1007/s10853-006-0306-2](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0306-2).
14. Gao Y.H., Kuang J., Zhang Jinyu, Liu G., Sun J. Tailoring precipitation strategy to optimize microstructural evolution, aging hardening and creep resistance in an Al–Cu–Sc alloy by isochronal aging // *Materials Science and Engineering: A*. 2020. Vol. 795. Article number 139943. DOI: [10.1016/j.msea.2020.139943](https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139943).
15. Aryshenskii E., Lapshov M., Hirsh J., Konovalev S., Bazhenov V., Drits A., Zaitsev D. Influence of the small Sc and Zr additions on the as-cast microstructure of Al–Mg–Si alloys with excess silicon // *Metals*. 2021. Vol. 11. № 11. Article number 1797. DOI: [10.3390/met11111797](https://doi.org/10.3390/met11111797).

REFERENCES

1. Edwards G.A., Stiller K., Dunlop G.L., Couper M.J. The precipitation sequence in Al–Mg–Si alloys. *Acta Materialia*, 1998, vol. 46, no. 11, pp. 3893–3904. DOI: [10.1016/S1359-6454\(98\)00059-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00059-7).
2. Murayama M., Hono K. Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al–Mg–Si alloys. *Acta Materialia*, 1999, vol. 47, no. 5, pp. 1537–1548. DOI: [10.1016/S1359-6454\(99\)00033-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00033-6).
3. Meyruey G., Massadier V., Lefebvre W., Perez M. Over-ageing of an Al–Mg–Si alloy with silicon excess. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, vol. 730, pp. 92–105. DOI: [10.1016/j.msea.2018.05.094](https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.094).
4. Matsuda K., Ikeno S., Terayama K., Matsui H., Sato T., Uetani Ya. Comparison of precipitates between excess Si-type and balanced-type Al–Mg–Si alloys during continuous heating. *Metallurgical and materials transactions*, 2005, vol. 36, no. 8, pp. 2007–2012. DOI: [10.1007/s11661-005-0321-y](https://doi.org/10.1007/s11661-005-0321-y).
5. Elagin V.I., Zakharov V.V., Rostova T.D. Prospects for alloying aluminum alloys with scandium. *Tsvetnye metally*, 1982, no. 2, pp. 96–99.
6. Dorin T., Ramajayam M., Vahid A., Langan T. Aluminium scandium alloys. *Fundamentals of aluminium metallurgy*, 2018, pp. 439–494. DOI: [10.1016/B978-0-08-102063-0.00012-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102063-0.00012-6).
7. Röyset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys. *International Materials Reviews*, 2005, vol. 50, no. 1, pp. 19–44. DOI: [10.1179/174328005X14311](https://doi.org/10.1179/174328005X14311).
8. Lityńska-Dobrzyńska L. Effect of heat treatment on the sequence of phases formation in Al–Mg–Si alloy

- with Sc and Zr additions. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2006, vol. 51, no. 4, pp. 555–560.
9. Mikhaylovskaya A.V., Mochugovskiy A.G., Levchenko V.S., Tabachkova N.Yu., Mufalo W., Portnoy K. Precipitation behavior of $L1_2$ Al_3Zr phase in Al–Mg–Zr alloy. *Materials Characterization*, 2018, vol. 139, pp. 30–37. DOI: [10.1016/j.matchar.2018.02.030](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.02.030).
 10. Rokhlin L.L., Bochvar N.R., Tabachkova N.Yu., Sukhanov A.V. The Effect of Scandium on Kinetics and Strengthening of Al–Mg₂Si System Alloys in the Case of Ageing. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2015, no. 2, pp. 53–62. EDN: [VKABCFE](https://www.vkabcfe.com).
 11. Vlach M., Smola B., Stuliková I., Očenášek V. Microstructure and mechanical properties of the AA6082 aluminium alloy with small additions of Sc and Zr. *International journal of materials research*, 2009, vol. 100, no. 3, pp. 420–423. DOI: [10.3139/146.110022](https://doi.org/10.3139/146.110022).
 12. Jiang Shengyu, Wang Ruihong. Grain size-dependent Mg/Si ratio effect on the microstructure and mechanical/electrical properties of Al–Mg–Si–Sc alloys. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, vol. 35, no. 7, pp. 1354–1363. DOI: [10.1016/j.jmst.2019.03.011](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.03.011).
 13. Cabibbo M., Evangelista E. A TEM study of the combined effect of severe plastic deformation and (Zr),(Sc+Zr)-containing dispersoids on an Al–Mg–Si alloy. *Journal of materials science*, 2006, vol. 41, pp. 5329–5338. DOI: [10.1007/s10853-006-0306-2](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0306-2).
 14. Gao Y.H., Kuang J., Zhang Jinyu, Liu G., Sun J. Tailoring precipitation strategy to optimize microstructural evolution, aging hardening and creep resistance in an Al–Cu–Sc alloy by isochronal aging. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, vol. 795, article number 139943. DOI: [10.1016/j.msea.2020.139943](https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139943).
 15. Aryshenskii E., Lapshov M., Hirsh J., Konovalov S., Bazhenov V., Drits A., Zaitsev D. Influence of the small Sc and Zr additions on the as-cast microstructure of Al–Mg–Si alloys with excess silicon. *Metals*, 2021, vol. 11, no. 11, article number 1797. DOI: [10.3390/met11111797](https://doi.org/10.3390/met11111797).

The influence of thermal treatment on microstructure and mechanical properties of the Si-rich Al–Mg–Si–Sc–Zr alloy

© 2023

Evgeny V. Aryshenskii*^{1,2,4}, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, senior researcher of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing, leading researcher

Maksim A. Lapshov^{2,5}, engineer

Sergey V. Konovalov^{1,2,6}, Doctor of Sciences (Engineer), Professor, Vice-rector for Science and Innovative Activities, chief researcher

Kirill A. Malkin², laboratory assistant

Dmitry Yu. Rasposienko^{3,7}, PhD (Engineering), senior researcher of the Laboratory of Non-ferrous Alloys

Vladimir V. Makarov^{2,3,8}, researcher of the Laboratory of Non-ferrous Alloys, junior researcher

¹Siberian State Industrial University, Novokuznetsk (Russia)

²Academician S.P. Korolev Samara National Research University, Samara (Russia)

³M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg (Russia)

*E-mail: ar-evgenii@yandex.ru,
arishenskii_ev@sibsiu.ru

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3875-7749>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1306-4578>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7670-9054>

⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7306-3657>

Received 06.10.2023

Accepted 31.10.2023

Abstract: The paper studies the Al–Mg–Si alloy that does not contain scandium and zirconium, as well as the silicon-rich Al–Mg–Si–Sc–Zr alloy. Multistage thermal treatment was carried out for the $Al_{0.3}Mg_{1.5}Si_{0.3}Sc_{0.15}Zr$ alloy, which included annealing at a temperature of 440 °C for 8 h, high-temperature annealing at 500 °C for 0.5 h, and artificial aging at a temperature of 180 °C with soaking for 5 h. The $Al_{0.3}Mg_{1.5}Si$ alloy was annealed at 550 °C for 8 h, and then artificial aging was carried out similarly to the alloy with Sc and Zr additives. To study the fine structure, transmission electron microscopy was used. In the as-cast condition and after each stage of thermal treatment, the mechanical properties of the alloys were determined. It has been found that in an alloy doped with Sc and Zr, the formation of Al_3Sc particles occurs already at the stage of formation of the cast structure. During subsequent artificial aging, the supersaturated solid solution decomposes with the formation of β'' (Mg_5Si_6) particles improving mechanical properties. It has been found that in the scandium-containing alloy, fewer β'' (Mg_5Si_6) particles are formed, as a result of which its strength properties are slightly worse than those of the base alloy are. Moreover, these particles are larger than in an alloy that does not contain scandium. This is explained by the fact that complete quenching is impossible for an alloy with scandium additives.

Keywords: Al–Mg–Si–Sc–Zr; excess Si; multistage thermal treatment; artificial aging; TEM; mechanical properties; Al_3Sc ; Mg_5Si_6 .

Acknowledgements: The study was funded by the Russian Science Foundation grant No. 21-19-00548, <https://rscf.ru/project/21-19-00548/>.

For citation: Aryshenskii E.V., Lapshov M.A., Konovalov S.V., Malkin K.A., Rasposienko D.Yu., Makarov V.V. The influence of thermal treatment on microstructure and mechanical properties of the Si-rich Al–Mg–Si–Sc–Zr alloy. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 4, pp. 9–17. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-1.

Сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов, полученных при ультразвуковом воздействии

© 2023

*Голубев Роман Александрович**^{1,2}, младший научный сотрудник, аспирант

Рубаник Василий Васильевич^{1,4}, доктор технических наук,
член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси,
доцент, заведующий лабораторией физики металлов

Рубаник Василий Васильевич мл.^{1,5}, доктор технических наук, доцент, директор

Критченков Илья Сергеевич^{1,3,6}, кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Критченков Андрей Сергеевич^{1,2,7}, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

¹Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, Витебск (Республика Беларусь)

²Российский университет дружбы народов, Москва (Россия)

³Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург (Россия)

*E-mail: ita@vitebsk.by,
asfdss.asdasf@yandex.ru

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0350-1180>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9268-0167>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0108-0690>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6411-5988>

Поступила в редакцию 03.07.2023

Принята к публикации 12.11.2023

Аннотация: Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) можно отнести к классу перспективных материалов благодаря простоте синтеза, а также обширной сфере их применения. Однако процесс синтеза СДГ в зависимости от их химического состава может занимать от десятков часов до нескольких суток. Ранее было установлено, что воздействии ультразвуком в процессе получения СДГ значительно сокращает время синтеза, а полученные таким способом СДГ интересны в отношении изучения их физико-химических свойств, а также сорбционной способности. В работе получены Mg/Fe СДГ в нитратной форме традиционным методом, а также при совместном действии ультразвука и повышенного гидростатического давления. Полученные образцы охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа, включающих сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), инфракрасную спектроскопию (ИК), рентгенофазовый анализ (РФА), термогравиметрический анализ (ТГА) с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Проведены эксперименты по исследованию сорбционной способности полученных образцов Fe/Mg СДГ по отношению к хромат-ионам в нормальных условиях, а также при действии ультразвука, в т. ч. в сочетании с повышенным гидростатическим давлением. На фотоэлектрическом фотометре были получены и проанализированы данные с количественными значениями процесса сорбции. Данные, полученные в ходе комплексного анализа готового продукта, указывают на то, что синтезированный материал является Mg/Fe слоистым двойным гидроксидом. При проведении рентгенофазового анализа выявлено, что синтез СДГ с применением ультразвука и давления повышает степень кристалличности конечного продукта. Установлено, что сорбционные свойства СДГ, полученных традиционным способом, и СДГ, полученных под действием ультразвука и давления, отличаются. У Mg/Fe СДГ, синтезированных традиционным методом, сорбция хромата протекает лучше, чем у образцов, синтезированных при помощи ультразвуковой обработки в сочетании с повышенным гидростатическим давлением. Показано, что процесс сорбции исследованных образцов СДГ описывается разными математическими моделями.

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды; Mg/Fe; ультразвуковой синтез; сорбционные свойства; хромат-анионы.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект № X21PM-081).

Авторы выражают благодарность Отдельному проекту фундаментальных и прикладных научных исследований «Ультразвуковой синтез слоистых двойных гидроксидов медицинского назначения».

Авторы выражают признательность научному парку Санкт-Петербургского государственного университета (Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии» и ресурсный центр «Методы анализа состава вещества») за оказанную помощь в исследовании микроструктуры (СЭМ) и измерении ИК-спектров синтезированных образцов СДГ. Посвящается 300-летию юбилею основания Санкт-Петербургского государственного университета.

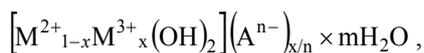
Статья подготовлена по материалам докладов участников XI Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023), Тольятти, 11–15 сентября 2023 года.

Для цитирования: Голубев Р.А., Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Критченков И.С., Критченков А.С. Сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов, полученных при ультразвуковом воздействии // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 4. С. 19–30. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-2.

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) рассматриваются как перспективный класс соединений для создания каталитических систем [1], биомедицинских материалов [2], адсорбентов [3]. СДГ можно использовать и как обособленный сорбент [4], и как элемент составного сорбента [5]. В последнее время растет число публикаций, посвященных исследованию возможности СДГ сорбировать вещества, загрязняющие сточные воды, т. е. загрязнители. Сюда относятся вещества, в состав которых входят тяжелые металлы [6] или хроматы [7]. В экологическом контексте наиболее интересны исследования сорбционных свойств СДГ, в состав которых входят металлы, обладающие низкой токсичностью по отношению к водной среде: Mg, Al, Fe [8; 9].

СДГ возможно использовать в качестве сорбентов из-за их физико-химических свойств. СДГ представляют собой неорганические каркасы, состоящие из двух положительно заряженных слоев, образованных ионами металлов и гидроксид-ионами, между которыми располагаются подвижные анионы и молекулы воды [10]. По своей структуре и свойствам они схожи с анионными глинами, состоящими из бруситоподобных слоев [11]. Состав СДГ выражается общей формулой:



где M^{2+} и M^{3+} – катионы двухвалентных и трехвалентных металлов соответственно;

A^{n-} – межслоевой анион;

x – молярное отношение трехвалентного катиона к двухвалентному;

n и m – количество межпластовой воды.

Благодаря слоистой структуре и электростатической природе слоистые двойные гидроксиды могут быть интеркалированы различными по размерам и природе анионами или анионными комплексами, что и определяет возможность их использования в качестве перспективных сорбционных материалов [12–14].

Синтез СДГ не требует сложного лабораторного оборудования, а сам процесс синтеза состоит из двух ключевых стадий: соосаждения и кристаллизации. Стадия кристаллизации в соответствии с классическим методом синтеза СДГ протекает при нагревании и занимает от 10 ч до нескольких суток [15; 16]. Относительно недавно в литературе появились работы по использованию ультразвука в синтезе СДГ, где утверждается, что воздействие ультразвука на реакционную смесь сокращает стадию кристаллизации до нескольких десятков минут [17–19], а сорбционные свойства СДГ, полученных таким образом, могут отличаться от сорбционных свойств СДГ, полученных классическим методом. При этом следует отметить, что синтез СДГ под действием ультразвука в сочетании с повышенным гидростатическим давлением, а следовательно, и сорбционные свойства подобных СДГ в литературе вовсе не описаны.

Цель работы – исследование возможности синтеза слоистых двойных гидроксидов под действием ультразвука и давления, а также изучение их сорбционных свойств по отношению к хромат-аниону CrO_4^{2-} в сравнении с СДГ, полученными традиционным методом.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе были использованы магний (II) азотнокислый 6-водный ЧДА, железо (III) азотнокислое 9-водное ЧДА (АО «База №1 химреактивов»), гидроокись натрия, натрий азотнокислый (АО «Вектон»), хромат калия (Sigma-Aldrich). Другие химические вещества, растворители и материалы были получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки.

Синтез $\text{Mg(II)/Fe(III)-NO}_3^-$ СДГ осуществляли путем соосаждения. К раствору нитрата магния (II) гексагидрата и нитрата железа (III) нонагидрата (0,75 и 0,25 экв. соответственно) добавляли капельно раствор гидроксида и нитрата натрия (2 и 0,25 экв. соответственно). Дальнейшую обработку реакционной смеси проводили одним из следующих способов:

1) реакционную смесь выдерживали при 75 °С в течение 72 ч;

2) реакционную смесь обрабатывали ультразвуком частотой 22 кГц с приложенным гидростатическим давлением 2 атм в течение 1 ч.

Образовавшийся осадок промывали дистиллированной водой до pH=7, центрифугировали (5000 об/мин в течение 5 мин), после чего хранили под слоем воды или сушили до постоянной массы при 30 °С в течение суток.

Полученные образцы были исследованы на их способность к сорбции хромат-ионов.

Для выявления времени наступления равновесия сорбции в коническую плоскодонную колбу помещали 0,084 г СДГ, 45–47 г воды, 1 г 0,1000 н раствора K_2CrO_4 , 0,001 г гидроксида натрия, после чего массу смеси доводили до 50 г добавлением дистиллированной воды. Полученную суспензию перемешивали в течение 1–10 мин либо воздействовали на нее ультразвуком или ультразвуком в сочетании с повышенным гидростатическим давлением в 2 атм. Равновесную концентрацию хромата калия в суспензии определяли фотометрически с использованием метода градуировочного графика. Опытные растворы и контрольный раствор фотометрировали относительно дистиллированной воды при длине волны 410 нм.

Эксперименты по изучению сорбции СДГ проводили при температуре 18 °С. В коническую плоскодонную колбу помещали 0,084 г СДГ, 45–47 г воды, 0,1000 н раствор K_2CrO_4 (0,5, 1, 2 и 3 г), 0,001 г гидроксида натрия, после чего массу смеси доводили до 50 г добавлением дистиллированной воды. Полученную суспензию перемешивали в течение 10 мин. Концентрацию хромата калия в суспензии определяли фотометрически с использованием метода градуировочного графика. Опытные растворы и контрольный раствор фотометрировали относительно дистиллированной воды при длине волны 410 нм. При фотометрировании опытных растворов определяли равновесную оптическую плотность A_e с последующим расчетом равновесной концентрации хромата калия C_e .

Рентгеноструктурный анализ (РФА) был выполнен на дифрактометре ДРОН-7, 2 θ угловой интервал от 7 до 80° с шагом сканирования $\Delta 2\theta=0,02^\circ$ и выдержкой 7 с на точку. Использовали Cu-K α -излучение (Ni-фильтр), которое в дальнейшем при обработке спектров разлагалось на компоненты $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter с использованием скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне температур от 30 до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Исследование микроструктуры (СЭМ) проводили в междисциплинарном ресурсном центре по направлению «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ на сканирующем микроскопе Carl Zeiss Merlin (Carl Zeiss AG, Оберкохен, Германия) при 10 кВ , детекторе SE2, рабочее расстояние $6,4\text{ мм}$, давление $9,4\cdot 10^{-7}\text{ мбар}$. Напыление графита проводилось на приборе Gatan PECS Model 682, слой напыления 10 нм . Инфракрасные (ИК) спектры были записаны на спектрометре Shimadzu IRPrestige-21 (Япония). Фотометрические исследования проводились на фотоэлектрическом фотометре КФК-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Условия синтеза, физическая форма и кодовые наименования полученных СДГ представлены в таблице 1.

На снимке СДГ в порошковой форме, сделанном с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 1), отчетливо видны «чешуйки», которые являются следствием его слоистой структуры. Пример ИК-спектра СДГ представлен на рис. 2. ИК-спектры были зарегистрированы в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. ИК-спектр содержит две интенсивные полосы поглощения (уширенную с максимумом при 3447 см^{-1} и узкую с максимумом при 1340 см^{-1}), две уширенные слабоинтенсивные полосы 1642 и 750 см^{-1} , а также полосу средней интенсивности при 549 см^{-1} .

Таблица 1. Условия синтеза, физическая форма и кодовые наименования СДГ
Table 1. Synthesis conditions, physical form, and codenames of LDHs

Код	Условия синтеза			Физическая форма
	Температура $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, 72 ч на водяной бане	Ультразвуковая обработка при 22 кГц	Ультразвуковая обработка при 22 кГц с давлением 2 атм	
1i	+			Порошок
1ii	+			Суспензия
2i		+	+	Порошок
2ii		+	+	Суспензия

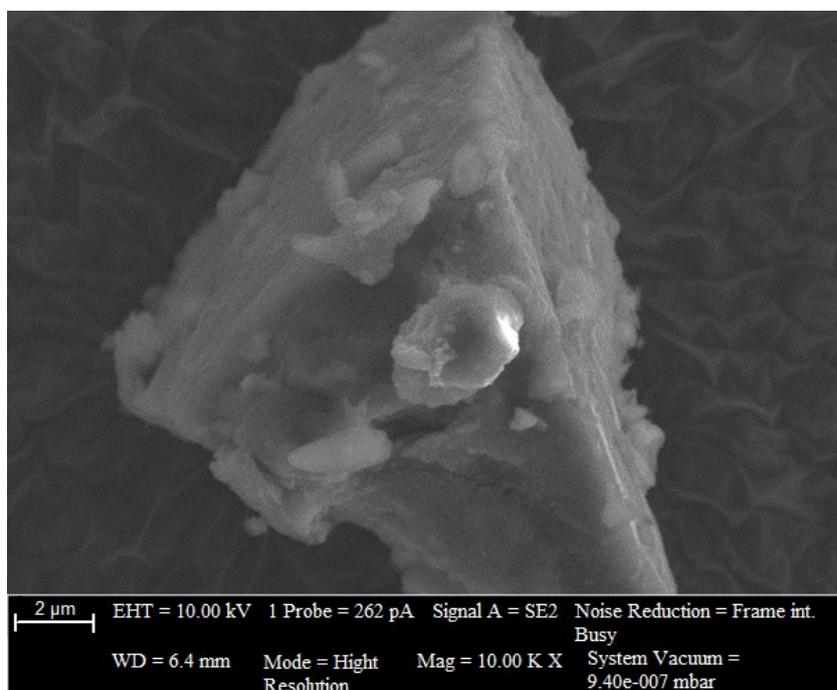


Рис. 1. Снимок $\text{Mg(II)/Fe(III)-NO}_3^-$ слоистого двойного гидроксида, сделанный на сканирующем электронном микроскопе

Fig. 1. A scanning electron microscope image of the $\text{Mg(II)/Fe(III)-NO}_3^-$ layered double hydroxide

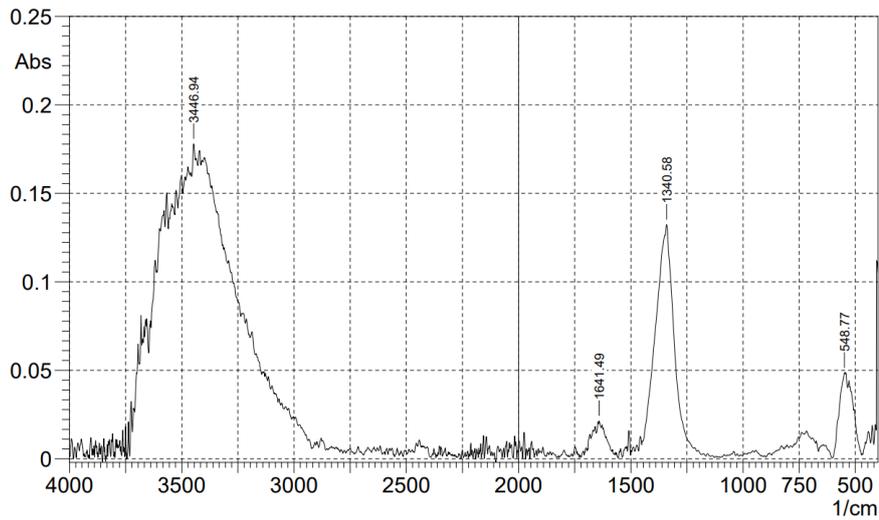


Рис. 2. Инфракрасные спектры $Mg(II)/Fe(III)-NO_3^-$ слоистого двойного гидроксида
Fig. 2. Infrared spectra of the $Mg(II)/Fe(III)-NO_3^-$ layered double hydroxide

Дифрактограммы полученных СДГ демонстрируют наличие пиков, характерных для кристаллической решетки СДГ (рис. 3). На рис. 3 б также есть дополнительный пик в районе $2\theta=40^\circ$, говорящий о наличии в соединении дополнительной фазы.

Зависимости ТГА и ДСК для всех полученных СДГ однотипны, пример типичной термограммы приведен на рис. 4. Термограмма показывает, что термическое разложение образца проходит стадии удаления межслоевой воды, деструкции гидроксидных слоев до оксидных и удаления межслоевых анионов соответственно.

Данные, полученные в ходе эксперимента по сорбции Mg/Fe СДГ в отношении хромата, представлены в таблице 2. Экспериментальные данные, полученные при изучении влияния массы хромата на процесс сорбции, приведены в таблице 3. Изотермы адсорбции, полученные на основе этих экспериментальных данных, показаны на рис. 5.

Для выбора наиболее подходящей модели адсорбции были построены изотермы Ленгмюра (рис. 6) и Фрейндлиха (рис. 7) в обратных и логарифмических координатах соответственно.

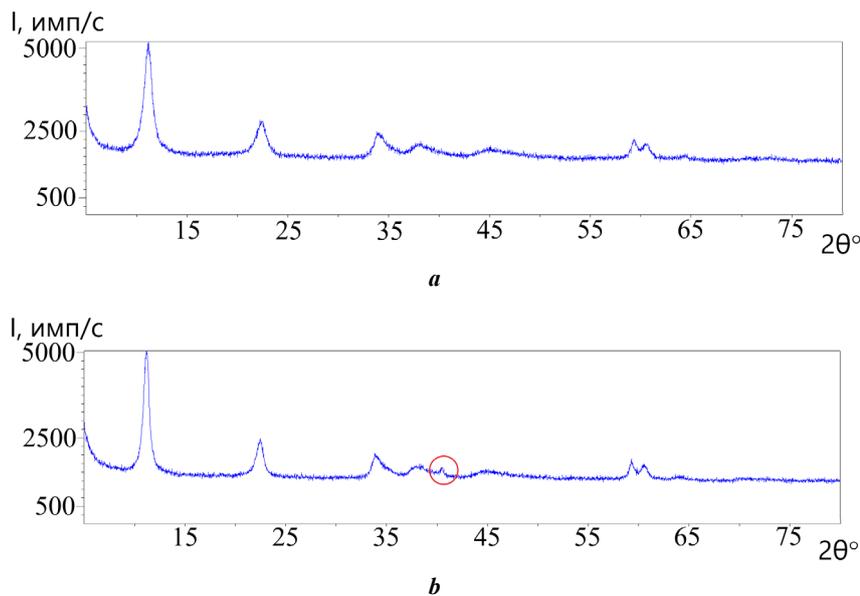


Рис. 3. Дифрактограммы $Mg(II)/Fe(III)-NO_3^-$ слоистых двойных гидроксидов, синтезированных способом 1i (a) и 2i (b). Выделенная область – дополнительный пик, говорящий о наличии в соединении дополнительной фазы
Fig. 3. Diffraction patterns of the $Mg(II)/Fe(III)-NO_3^-$ layered double hydroxides synthesized by the 1i (a) and 2i (b) method. The marked area is an additional peak indicating the presence of an extra phase in the compound

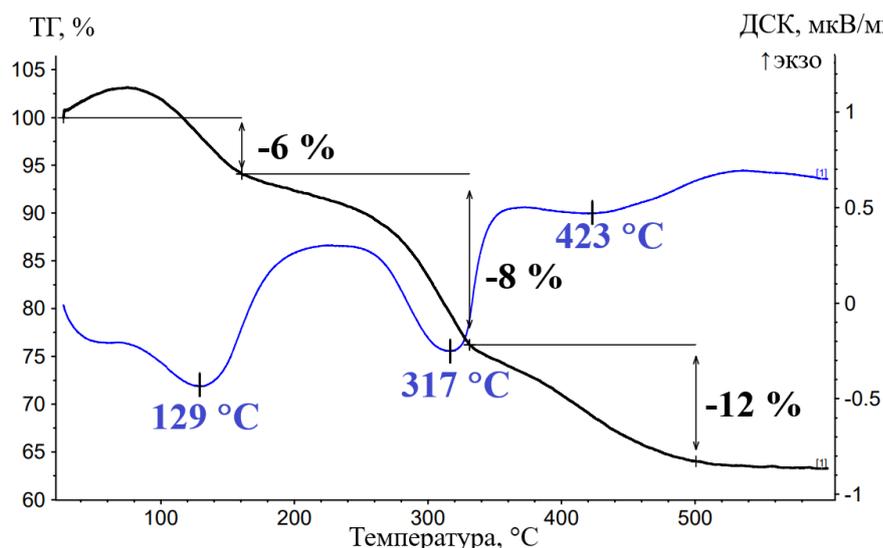


Рис. 4. Стадии термического разложения $Mg(II)/Fe(III)-NO_3^-$ слоистого двойного гидроксида
 Fig. 4. Stages of thermal decomposition of the $Mg(II)/Fe(III)-NO_3^-$ layered double hydroxide

Адсорбция по Ленгмюру описывается уравнением

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{c_e}{Q_m},$$

где q_e – масса адсорбированного хромата калия на единицу массы адсорбента СДГ, мг/г;

c_e – равновесная концентрация хромата калия, вычисленная по данным фотометрии, мг/л;

K_L – константа свободной энергии адсорбции (иначе – константа сродства Ленгмюра), л/мг;

Q_m – мощность адсорбции монослоя, мг/г.

В рамках теории адсорбции Ленгмюра предполагается, что все адсорбционные центры энергетически равноценны, а каждый такой центр может удержать только одну частицу адсорбента. Следовательно, центр адсорбента обладает конечной способностью адсорбировать адсорбат.

Исходя из графически представленных экспериментальных данных (рис. 6) были рассчитаны параметры K_L и Q_m (таблица 4). Подход Ленгмюра может быть использован для предсказания силы сродства между адсорбатом и адсорбентом с использованием безразмерного коэффициента разделения (R_L) (таблица 3), который был определен по уравнению

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L c_0)}.$$

При значениях коэффициента разделения $0 < R_L < 1$ преобладает адсорбция, при $R_L > 1$ преобладает десорбция, в то время как при $R_L = 1$ наблюдается так называемая линейная адсорбция, а при $R_L = 0$ адсорбция необратима.

Согласно Фрейндлиху, адсорбция описывается эмпирическим уравнением

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e,$$

где q_e – масса адсорбированного хромата калия на единицу массы адсорбента СДГ, мг/г;

K_F – константа Фрейндлиха, мг/г;

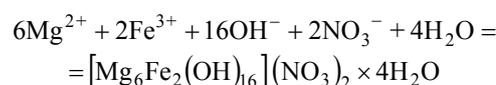
$1/n$ – интенсивность адсорбции.

Исходя из графически представленных экспериментальных данных (рис. 7) были рассчитаны параметры K_F и $1/n$, а также коэффициент разделения (таблица 4).

Для определения более вероятного механизма адсорбции был рассчитан коэффициент корреляции r^2 (таблица 4) для экспериментальных данных по графикам адсорбции Ленгмюра (рис. 6) и Фрейндлиха (рис. 7).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химические процессы, протекающие при синтезе СДГ, можно выразить следующим уравнением:



Снимок СДГ, полученный при помощи СЭМ (рис. 1), отчетливо демонстрирует чешуйчатую микроструктуру синтезированных СДГ в порошковой форме, которая, в свою очередь, является следствием их слоистой организации. Данные, полученные с помощью СЭМ, согласуются с литературными данными [20–22] о других СДГ, а также их природных аналогах – катионных глинах, которые тоже имеют чешуйчатую структуру, обусловленную их слоистым строением.

На представленных ИК-спектрах (рис. 2) присутствуют полосы поглощения, которые доказывают наличие химических связей, характерных для магнийжелезных СДГ: широкая интенсивная полоса поглощения при $3750-3200 \text{ см}^{-1}$ соответствует ОН валентным колебаниям молекул воды и гидроксильных групп. Наличие уширенной полосы поглощения низкой интенсивности при 1641 см^{-1} обусловлено деформационными колебаниями

Таблица 2. Сравнение эффективности сорбции в различных условиях
Table 2. Comparison of sorption efficiency under various conditions

№	Условия сорбции		Оптическая плотность контрольного раствора A_0	Оптическая плотность экспериментального раствора A_e	Разность оптических плотностей ΔA
	Обработка*	Время, мин			
1	18 °С, перемешивание (1i)	1	0,339	0,210	0,129
2	18 °С, перемешивание (2ii)	1	0,339	0,229	0,110
3	18 °С, перемешивание (1ii)	5	0,339	0,220	0,119
4	18 °С, перемешивание (1i)	5	0,337	0,236	0,101
5	18 °С, перемешивание (2ii)	5	0,339	0,241	0,098
6	18 °С, перемешивание (2i)	5	0,339	0,267	0,072
7	18 °С, перемешивание (1i)	10	0,378	0,276	0,102
8	УЗ 22 кГц (1ii)	5	0,338	0,211	0,127
9	УЗ 22 кГц (2ii)	5	0,338	0,222	0,116
10	УЗ 22 кГц, $p=2$ атм (1ii)	5	0,351	0,199	0,152
11	УЗ 22 кГц, $p=2$ атм (2ii)	5	0,351	0,223	0,128
12	УЗ 22 кГц, $p=2$ атм (1ii)	0,5	0,343	0,228	0,115
13	УЗ 22 кГц, $p=2$ атм (2ii)	0,5	0,337	0,246	0,091
14	УЗ 22 кГц, $p=2$ атм (1i)	0,5	0,337	0,233	0,104
15	УЗ 22 кГц, $p=2$ атм (2i)	0,5	0,337	0,234	0,103
16	УЗ 22 кГц (1ii)	0,5	0,348	0,200	0,148
17	УЗ 22 кГц (2ii)	0,5	0,348	0,219	0,129

Примечание. * В скобках указан код СДГ (см. таблицу 1).

Note. * LHD code is given in brackets (see Table 1).

Таблица 3. Адсорбция при постоянной массе СДГ и разной массе хромата
Table 3. Adsorption at constant LDH weight and different chromate weight

m_0 0,1000 н раствора K_2CrO_4 , г	Концентрация в изначальном растворе C_0 , мг/л	Оптическая плотность A_e	Масса сорбированного хромата m_e K_2CrO_4 , мг	Концентрация сорбированного хромата C_e , мг/л	Величина адсорбции q_e , мг/г	m СДГ, мг
для СДГ 1i						
0,500	64,7	0,126	2,20	44,0	12,4	0,0840
1,00	129	0,276	4,82	96,5	19,7	0,0840
2,00	258	0,581	10,2	203	33,3	0,0840
3,00	388	0,898	15,7	314	44,5	0,0840
для СДГ 2i						
0,500	64,7	0,096	1,80	36	17,22	0,0840
1,00	129	0,256	4,81	96,2	19,68	0,0840
2,00	258	0,578	10,87	217,4	24,36	0,0840
3,00	388	0,906	17,03	340,6	28,44	0,0840

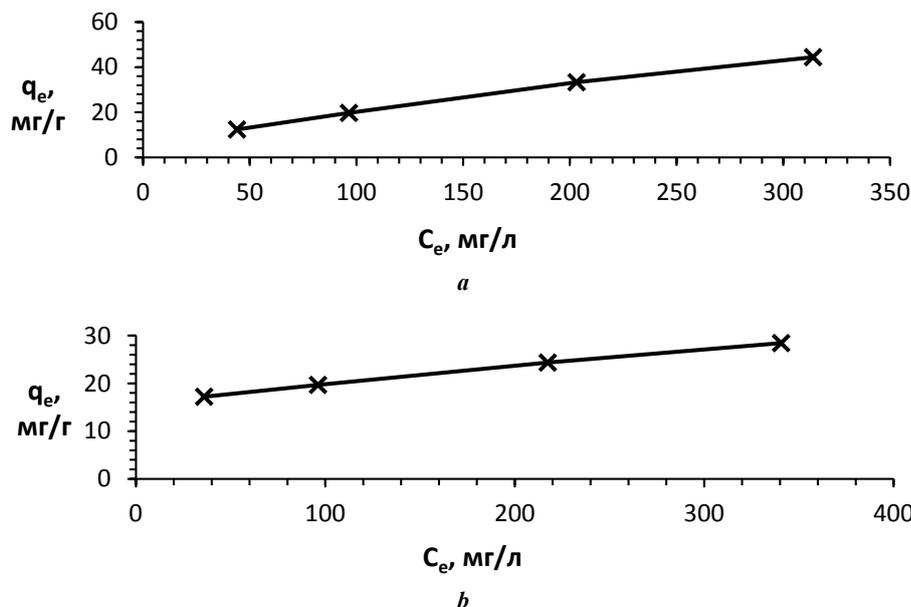


Рис. 5. Изотерма адсорбции хромата калия для 1i (a) и 2i (b)
 Fig. 5. Adsorption isotherm of potassium chromate for 1i (a) and 2i (b)

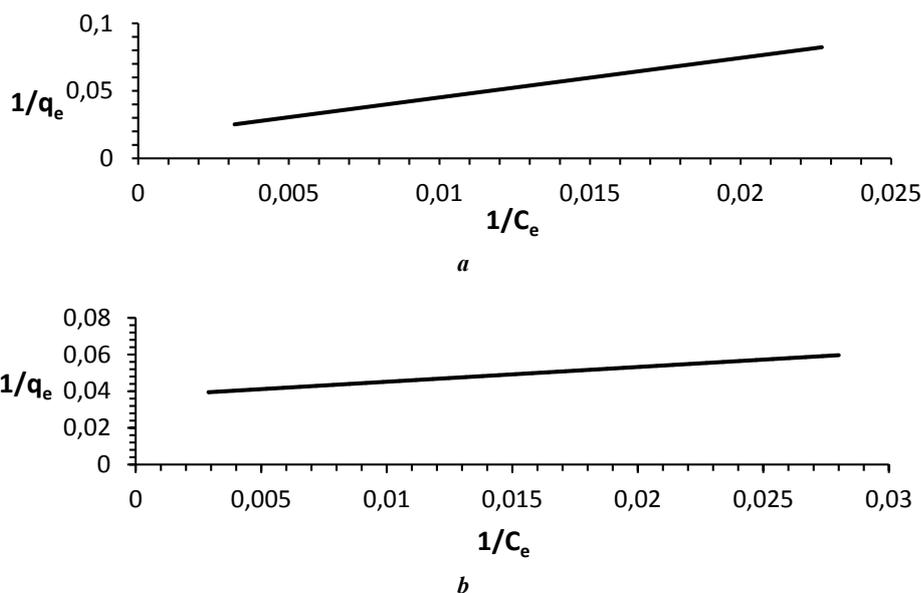


Рис. 6. Изотерма адсорбции для 1i (a) и 2i (b) по Ленгмюру
 Fig. 6. Langmuir adsorption isotherm for 1i (a) and 2i (b)

молекул воды. Полосы поглощения при 1340 и 750 см^{-1} высокой и низкой интенсивности соответственно относятся к колебаниям нитрат-аниона, в то время как присутствие полосы средней интенсивности при 549 см^{-1} обусловлено ковалентными координационными связями «металл – кислород».

Дифрактограммы полученных СДГ практически идентичны (рис. 3) и содержат типичный для СДГ с гидротальцитной структурой набор базальных рефлексов. Для всех образцов характерна гексагональная сингония. Данные факты указывают на слоистую структуру полученных СДГ и позволяют отнести полученные СДГ

к гидротальцитному кристаллографическому типу. При этом расчеты с использованием полученных экспериментальных данных указывают на то, что кристалличность образцов максимальна для 2i и 2ii. Кроме того, в случае образцов 2i и 2ii на дифрактограммах проявляется дополнительная слоевая линия в области $2\theta=40,50^\circ$ ($d=2,225 \text{ \AA}$).

ТГА/ДСК-анализ образцов СДГ (рис. 4) показал, что в целом термическое разложение образцов протекает в три стадии. На первой стадии происходит потеря межслоевой воды, что сопровождается выраженным эндозэффектом (потеря массы составляет около 6 %).

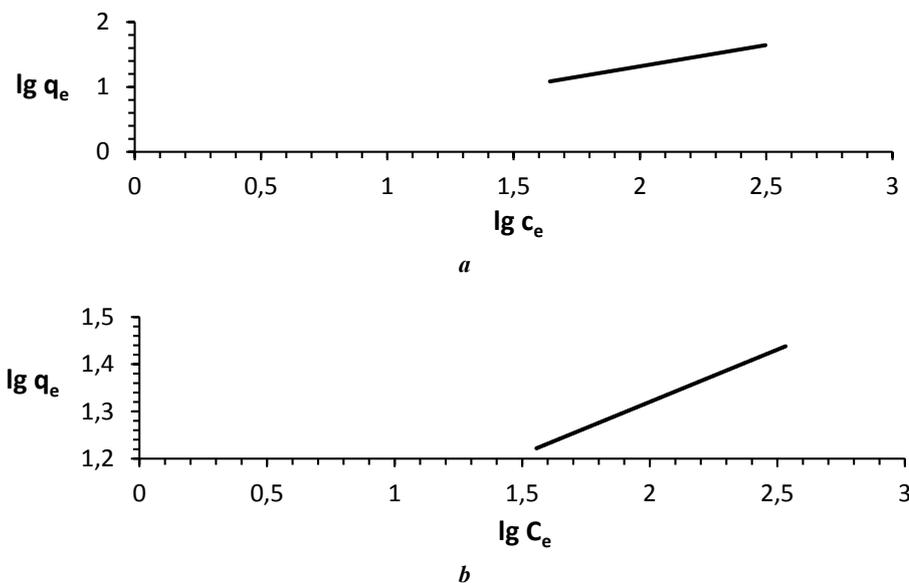


Рис. 7. Изотерма адсорбции для 1i (а) и 2i (b) по Фрейндлиху
 Fig. 7. Freundlich adsorption isotherm for 1i (a) and 2i (b)

Таблица 4. Сравнение параметров адсорбции по Ленгмюру и Фрейндлиху
 Table 4. Comparison of Langmuir and Freundlich adsorption parameters

По Ленгмюру				По Фрейндлиху			
K_L	Q_m	R_L	r^2_L	K_F	$1/n$	R_L	r^2_F
для СДГ 1i							
0,0032	62,50	0,7073	0,99275	1,01	0,656	0,0076	0,99927
для СДГ 2i							
0,028	27,03	0,2168	0,8200	–	–	–	–

На второй стадии, также сопровождаемой выраженным эндоэффектом, происходит разрушение гидротальцитоподобных гидроксидных слоев, сопровождающееся их превращением в преимущественно оксидного типа слоистые структуры. На второй стадии также происходит разложение аниона NO_3^- . Потери в массе на второй стадии составляют около 18 %. Третья стадия сопровождается слабо выраженным едва заметным эндоэффектом; происходит окончательное разложение остаточных гидроксидов и аниона NO_2^- . В итоге образуется смесь оксидов железа (III) и магния (II), а потери в массе составляют около 12 %.

Полученные данные при изучении сорбционных свойств СДГ в отношении хромат-ионов (таблица 2) указывают на то, что при обычном перемешивании сорбционное равновесие достигается уже через 5 мин после начала эксперимента (таблица 2, № 1, 4, 7). Однако максимум сорбции наблюдается через 1 мин. При этом следует заметить, что использование суспензионной формы СДГ позволяет достичь несколько лучших результатов сорбции, чем использование порошковой формы (таблица 2, № 3 и 4, 5 и 6).

Экспериментальные данные (таблица 2) указывают на то, что при использовании одних и тех же форм гидроксида в качестве сорбентов за одно и то же время сорбция улучшается при воздействии на систему ультразвуком, а еще в большей степени – при действии ультразвука в сочетании с повышенным гидростатическим давлением (таблица 2, № 3, 8, 10 или 5, 9, 11).

В случае обработки сорбционных систем ультразвуком максимум сорбции наблюдается за 0,5 мин, а к 5 мин воздействия происходит частичная десорбция хроматионов (таблица 2, № 8 и 16, 9 и 17). В случае же одновременного действия ультразвука и давления количество сорбируемого хромата возрастает при увеличении времени сорбции от 0,5 до 5 мин приблизительно на 30 % (таблица 2, № 10 и 12, 11 и 13). Для точного определения времени максимальной сорбции необходимы дополнительные эксперименты.

Важно отметить, что, как правило, СДГ 1i и 1ii, полученные традиционным методом, демонстрируют лучшие сорбционные результаты, чем СДГ 2i и 2ii, полученные под действием ультразвука и давления (таблица 2, величины ΔA для № 3 и 5, 4 и 6, 8 и 9, 10 и 11, 12 и 13, 16 и 17).

Адсорбция хромат-ионов СДГ, полученных классическим методом (1*i*), хорошо описывается как моделью Ленгмюра, так и моделью Фрейндлиха. Коэффициенты корреляции, представленные в таблице 4, хоть и очень близки, однако чуть больший коэффициент корреляции r^2_F указывает на то, что адсорбция хромат-ионов СДГ 1*i* в несколько большей степени согласуется с уравнением Фрейндлиха. В случае же СДГ, полученного при обработке реакционной смеси ультразвуком при повышенном давлении (2*i*), адсорбция хромат-ионов хорошо описывается моделью Ленгмюра и вовсе не может быть описана уравнением Фрейндлиха, поскольку, согласно модели Фрейндлиха, прямая изотермы должна пересекать ось ординат в области отрицательных значений, что не согласуется с экспериментальными данными. Таким образом, сравнивать эффективность образцов 1*i* и 2*i* возможно только в рамках модели Ленгмюра. В рамках указанной модели мощность адсорбции СДГ, полученного классическим методом (1*i*), практически в 2 раза превышает мощность СДГ, полученного под действием ультразвука в сочетании с давлением (2*i*), о чем свидетельствуют величины Q_m (таблица 4). Кроме того, величины константы Ленгмюра K_L , приведенные в таблице 4, свидетельствуют о том, что сродство хромат-ионов к СДГ 1*i* больше, чем к 2*i*. Таким образом, модель Ленгмюра указывает на большую сорбционную эффективность СДГ 1*i*, что согласуется с данными, приведенными в таблице 2.

Структура, а следовательно, и сорбционные свойства в отношении хромат-ионов для СДГ, полученных классическим методом (1*i* и 1*ii*) и полученных под действием ультразвука и давления (2*i* и 2*ii*), различаются. Хромат-ион имеет большее сродство к СДГ типа 1*i* и 1*ii*, что может быть интересно для разработки очистительных систем. Меньшее сродство хромат-иона к СДГ типа 2*i* и 2*ii* может быть полезно для разработки систем доставки и окислительных микрооператоров, где необходима не только сорбция хромат-иона, но и его высвобождение, т. е. десорбция. Таким образом, оба типа СДГ представляют интерес с практической точки зрения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Ультразвук в сочетании с повышенным давлением интенсифицирует взаимодействие нитратов магния (II) и железа (III) с щелочью, что может быть успешно использовано для получения слоистых двойных гидроксидов (СДГ).

2. Использование ультразвука в сочетании с повышенным давлением позволяет увеличить кристалличность образующихся СДГ.

3. Полученные СДГ являются сорбентами хромат-ионов. Сорбционные свойства у СДГ, полученных традиционным методом, более выражены, чем у СДГ, полученных под действием ультразвука и давления.

4. Для СДГ, полученных традиционным методом, сорбция лучше описывается моделью Фрейндлиха, а для СДГ, полученных под действием ультразвука и давления, – моделью Ленгмюра.

5. Результаты экспериментов указывают на то, что при использовании одних и тех же форм гидроксида в качестве сорбентов за одно и то же время сорбция улучшается

при воздействии на систему ультразвуком, а еще в большей степени – при действии ультразвука в сочетании с повышенным гидростатическим давлением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aflak N., El Mersly L., Ben El Ayouchia H., Rafqah S., Anane H., Julve M., Stiriba S.E. A new Cu₃Al-layered double hydroxide heterogeneous catalyst for azide-alkyne [3 + 2] cycloaddition reaction in water // *Journal of Coordination Chemistry*. 2022. Vol. 75. № 17-18. P. 2346–2358. DOI: [10.1080/00958972.2022.2105701](https://doi.org/10.1080/00958972.2022.2105701).
2. Yu Seungjin, Piao Huiyan, Rejinold N. Sanoj, Lee Hanna, Choi Goeun, Choy Jin-Ho. pH-Responsive Inorganic/Organic Nanohybrids System for Controlled Nicotinic Acid Drug Release // *Molecules*. 2022. Vol. 27. № 19. Article number 6439. DOI: [10.3390/molecules27196439](https://doi.org/10.3390/molecules27196439).
3. de Souza dos Santos G.E., dos Santos Lins P.V., Oliveira L.M.T.M., Oliveira da Silva E., Anastopoulos I., Erto A., Giannakoudakis D.A., Almeida A.R.F., Duarte J.L., Meili L. Layered double hydroxides/biochar composites as adsorbents for water remediation applications: recent trends and perspectives // *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 284. Article number 124755. DOI: [10.1016/j.jclepro.2020.124755](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124755).
4. Johnston A.-L., Lester E., Williams O., Gomes R. Understanding Layered Double Hydroxide properties as sorbent materials for removing organic pollutants from environmental waters // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9. № 4. Article number 105197. DOI: [10.1016/j.jece.2021.105197](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105197).
5. Matusik J., Rybka K. Removal of chromates and sulphates by Mg/Fe LDH and heterostructured LDH/halloysite materials: Efficiency, selectivity, and stability of adsorbents in single- and multi-element systems // *Materials*. 2019. Vol. 12. № 9. Article number 1373. DOI: [10.3390/ma12091373](https://doi.org/10.3390/ma12091373).
6. Shafiq M., Alazba A.A., Amin M.T. Preparation of ZnMgAl-Layered Double Hydroxide and Rice Husk Biochar Composites for Cu(II) and Pb(II) Ions Removal from Synthetic Wastewater // *Water (Switzerland)*. 2023. Vol. 15. № 12. Article number 2207. DOI: [10.3390/w15122207](https://doi.org/10.3390/w15122207).
7. Roy S.C., Rahman M.A., Celik A. et al. Efficient removal of chromium(VI) ions by hexagonal nanosheets of CoAl–MoS₄ layered double hydroxide // *Journal of Coordination Chemistry*. 2022. Vol. 75. № 11-14. P. 1581–1595. DOI: [10.1080/00958972.2022.2101103](https://doi.org/10.1080/00958972.2022.2101103).
8. Ma Lijiao, Islam S.M., Liu Hongyun, Zhao Jing, Sun Genban, Li Huifeng, Ma Shulan, Kanatzidis M.G. Selective and Efficient Removal of Toxic Oxoanions of As(III), As(V), and Cr(VI) by Layered Double Hydroxide Intercalated with MoS₄²⁻ // *Chemistry of Materials*. 2017. Vol. 29. № 7. P. 3274–3284. DOI: [10.1021/acs.chemmater.7b00618](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00618).
9. Sankaranarayanan S., Gupta M. Emergence of God's favorite metallic element: Magnesium based materials for engineering and biomedical applications // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 39. P. 311–316. DOI: [10.1016/j.matpr.2020.07.220](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.220).
10. Williams G.R., O'Hare D. Towards Understanding, Control and Application of Layered Double Hydroxide

- Chemistry // *Cheminform.* 2006. Vol. 37. № 45. DOI: [10.1002/chin.200645266](https://doi.org/10.1002/chin.200645266).
11. Evans D.G., Slade R.C.T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides // *Layered Double Hydroxides*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2006. P. 1–87. DOI: [10.1007/430_005](https://doi.org/10.1007/430_005).
 12. Srilakshmi Ch., Thirunavukkarasu Th. Enhanced adsorption of Congo red on microwave synthesized layered Zn–Al double hydroxides and its adsorption behaviour using mixture of dyes from aqueous solution // *Inorganic Chemistry Communications*. 2019. Vol. 100. P. 107–117. DOI: [10.1016/j.inoche.2018.12.027](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.12.027).
 13. Goh Kok-Hui, Lim Teik Thye, Dong Zhili. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review // *Water Research*. 2008. Vol. 42. № 6-7. P. 1343–1368. DOI: [10.1016/j.watres.2007.10.043](https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043).
 14. Huang Weiya, Yu Xiang, Li Dan. Adsorption removal of Congo red over flower-like porous microspheres derived from Ni/Al layered double hydroxide // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. № 103. P. 84937–84946. DOI: [10.1039/C5RA13922H](https://doi.org/10.1039/C5RA13922H).
 15. Ibrahimova K.A. The Synthesis Methods and Applications of Layered Double Hydroxides – a Brief Review // *NNC RK Bulletin*. 2022. № 4. P. 16–29. DOI: [10.52676/1729-7885-2022-4-17-29](https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-17-29).
 16. Olanrewaju J., Newalkar B.L., Mancino C., Komarneni S. Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide // *Materials Letters*. 2000. Vol. 45. № 6. P. 307–310. DOI: [10.1016/S0167-577X\(00\)00123-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00123-3).
 17. Li Yanlin, Wang Jun, Li Zhanshuang, Liu Qi, Liu Jingyuan, Liu Lianhe, Zhang Xiaofei, Yu Jing. Ultrasound assisted synthesis of Ca–Al hydrotalcite for U (VI) and Cr (VI) adsorption // *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 218. P. 295–302. DOI: [10.1016/j.cej.2012.12.051](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.051).
 18. Salak A.N., Vieira D.E.L., Lukienko I.M. et al. High-Power Ultrasonic Synthesis and Magnetic-Field-Assisted Arrangement of Nanosized Crystallites of Cobalt-Containing Layered Double Hydroxides // *Chem-Engineering*. 2019. Vol. 3. № 3. Article number 62. DOI: [10.3390/chemengineering3030062](https://doi.org/10.3390/chemengineering3030062).
 19. Sokol D., Vieira D.E.L., Zarkov A., Ferreira M.G.S., Beganskiene A., Rubanik V.V., Shilin A.D., Kareiva A., Salak A.N. Sonication accelerated formation of Mg–Al-phosphate layered double hydroxide via sol-gel prepared mixed metal oxides // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. № 1. Article number 10419. DOI: [10.1038/s41598-019-46910-5](https://doi.org/10.1038/s41598-019-46910-5).
 20. Abdel Aziz S.A.A., Gadelhak Y., Mohamed M.B.E.D., Mahmoud R. Antimicrobial properties of promising Zn–Fe based layered double hydroxides for the disinfection of real dairy wastewater effluents // *Scientific Reports*. 2023. Vol. 13. № 1. Article number 7601. DOI: [10.1038/s41598-023-34488-y](https://doi.org/10.1038/s41598-023-34488-y).
 21. Abdel-Hady E.E., Mohamed H.F.M., Hafez S.H.M., Fahmy A.M.M., Magdy A., Mohamed A.S., Ali E.O., Abdelhamed H.R., Mahmoud O.M. Textural properties and adsorption behavior of Zn–Mg–Al layered double hydroxide upon crystal violet dye removal as a low cost, effective, and recyclable adsorbent // *Scientific Reports*. 2023. Vol. 13. № 1. Article number 6435. DOI: [10.1038/s41598-023-33142-x](https://doi.org/10.1038/s41598-023-33142-x).
 22. Ghanbari N., Ghafuri H. Preparation of novel Zn–Al layered double hydroxide composite as adsorbent for removal of organophosphorus insecticides from water // *Scientific Reports*. 2023. Vol. 13. № 1. Article number 10215. DOI: [10.1038/s41598-023-37070-8](https://doi.org/10.1038/s41598-023-37070-8).

REFERENCES

1. Aflak N., El Mersly L., Ben El Ayouchia H., Rafqah S., Anane H., Julve M., Stiriba S.E. A new Cu₃Al-layered double hydroxide heterogeneous catalyst for azide-alkyne [3 + 2] cycloaddition reaction in water. *Journal of Coordination Chemistry*, 2022, vol. 75, no. 17-18, pp. 2346–2358. DOI: [10.1080/00958972.2022.2105701](https://doi.org/10.1080/00958972.2022.2105701).
2. Seung Yu Seungjin, Piao Huiyan, Rejinold N. Sanoj, Lee Hanna, Choi Goeun, Choy Jin-Ho. pH-Responsive Inorganic/Organic Nanohybrids System for Controlled Nicotinic Acid Drug Release. *Molecules*, 2022, vol. 27, no. 19, article number 6439. DOI: [10.3390/molecules27196439](https://doi.org/10.3390/molecules27196439).
3. de Souza dos Santos G.E., dos Santos Lins P.V., Oliveira L.M.T.M., Oliveira da Silva E., Anastopoulos I., Erto A., Giannakoudakis D.A., Almeida A.R.F., Duarte J.L., Meili L. Layered double hydroxides/biochar composites as adsorbents for water remediation applications: recent trends and perspectives. *Journal of Cleaner Production*, 2020, vol. 284, article number 124755. DOI: [10.1016/j.jclepro.2020.124755](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124755).
4. Johnston A.-L., Lester E., Williams O., Gomes R. Understanding Layered Double Hydroxide properties as sorbent materials for removing organic pollutants from environmental waters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, vol. 9, no. 4, article number 105197. DOI: [10.1016/j.jece.2021.105197](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105197).
5. Matusik J., Rybka K. Removal of chromates and sulphates by Mg/Fe LDH and heterostructured LDH/halloysite materials: Efficiency, selectivity, and stability of adsorbents in single- and multi-element systems. *Materials*, 2019, vol. 12, no. 9, article number 1373. DOI: [10.3390/ma12091373](https://doi.org/10.3390/ma12091373).
6. Shafiq M., Alazba A.A., Amin M.T. Preparation of ZnMgAl-Layered Double Hydroxide and Rice Husk Biochar Composites for Cu(II) and Pb(II) Ions Removal from Synthetic Wastewater. *Water (Switzerland)*, 2023, vol. 15, no. 12, article number 2207. DOI: [10.3390/w15122207](https://doi.org/10.3390/w15122207).
7. Roy S.C., Rahman M.A., Celik A. et al. Efficient removal of chromium(VI) ions by hexagonal nanosheets of CoAl–MoS₄ layered double hydroxide. *Journal of Coordination Chemistry*, 2022, vol. 75, no. 11-14, pp. 1581–1595. DOI: [10.1080/00958972.2022.2101103](https://doi.org/10.1080/00958972.2022.2101103).
8. Ma Lijiao, Islam S.M., Liu Hongyun, Zhao Jing, Sun Genban, Li Huifeng, Ma Shulan, Kanatzidis M.G. Selective and Efficient Removal of Toxic Oxoanions of As(III), As(V), and Cr(VI) by Layered Double Hydroxide Intercalated with MoS₄²⁻. *Chemistry of Materials*, 2017, vol. 29, no. 7, pp. 3274–3284. DOI: [10.1021/acs.chemmater.7b00618](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00618).
9. Sankaranarayanan S., Gupta M. Emergence of God's favorite metallic element: Magnesium based materials for engineering and biomedical applications. *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 39, pp. 311–316. DOI: [10.1016/j.matpr.2020.07.220](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.220).

10. Williams G.R., O'Hare D. Towards Understanding, Control and Application of Layered Double Hydroxide Chemistry. *Cheminform*, 2006, vol. 37, no. 45. DOI: [10.1002/chin.200645266](https://doi.org/10.1002/chin.200645266).
11. Evans D.G., Slade R.C.T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. *Layered Double Hydroxides*. Berlin, Springer Berlin Heidelberg Publ., 2006, pp. 1–87. DOI: [10.1007/430_005](https://doi.org/10.1007/430_005).
12. Srilakshmi Ch., Thirunavukkarasu Th. Enhanced adsorption of Congo red on microwave synthesized layered Zn–Al double hydroxides and its adsorption behaviour using mixture of dyes from aqueous solution. *Inorganic Chemistry Communications*, 2019, vol. 100, pp. 107–117. DOI: [10.1016/j.inoche.2018.12.027](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.12.027).
13. Go Goh Kok-Hui, Lim Teik Thye, Dong Zhili. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, 2008, vol. 42, no. 6-7, pp. 1343–1368. DOI: [10.1016/j.watres.2007.10.043](https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043).
14. Huang Weiya, Yu Xiang, Li Dan. Adsorption removal of Congo red over flower-like porous microspheres derived from Ni/Al layered double hydroxide. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no. 103, pp. 84937–84946. DOI: [10.1039/C5RA13922H](https://doi.org/10.1039/C5RA13922H).
15. Ibrahimova K.A. The Synthesis Methods and Applications of Layered Double Hydroxides – a Brief Review. *NNC RK Bulletin*, 2022, no. 4, pp. 16–29. DOI: [10.52676/1729-7885-2022-4-17-29](https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-17-29).
16. Olanrewaju J., Newalkar B.L., Mancino C., Komarneni S. Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide. *Materials Letters*, 2000, vol. 45, no. 6, pp. 307–310. DOI: [10.1016/S0167-577X\(00\)00123-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00123-3).
17. Li Yanlin, Wang Jun, Li Zhanshuang, Liu Qi, Liu Jingyuan, Liu Lianhe, Zhang Xiaofei, Yu Jing. Ultrasound assisted synthesis of Ca–Al hydrotalcite for U (VI) and Cr (VI) adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 2013, vol. 218, pp. 295–302. DOI: [10.1016/j.cej.2012.12.051](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.051).
18. Salak A.N., Vieira D.E.L., Lukienko I.M. et al. High-Power Ultrasonic Synthesis and Magnetic-Field-Assisted Arrangement of Nanosized Crystallites of Cobalt-Containing Layered Double Hydroxides. *Chem-Engineering*, 2019, vol. 3, no. 3, article number 62. DOI: [10.3390/chemengineering3030062](https://doi.org/10.3390/chemengineering3030062).
19. Sokol D., Vieira D.E.L., Zarkov A., Ferreira M.G.S., Beganskiene A., Rubanik V.V., Shilin A.D., Kareiva A., Salak A.N. Sonication accelerated formation of Mg–Al-phosphate layered double hydroxide via sol-gel prepared mixed metal oxides. *Scientific Reports*, 2019, vol. 9, no. 1, article number 10419. DOI: [10.1038/s41598-019-46910-5](https://doi.org/10.1038/s41598-019-46910-5).
20. Abdel Aziz S.A.A., Gadelhak Y., Mohamed M.B.E.D., Mahmoud R. Antimicrobial properties of promising Zn–Fe based layered double hydroxides for the disinfection of real dairy wastewater effluents. *Scientific Reports*, 2023, vol. 13, no. 1, article number 7601. DOI: [10.1038/s41598-023-34488-y](https://doi.org/10.1038/s41598-023-34488-y).
21. Abdel-Hady E.E., Mohamed H.F.M., Hafez S.H.M., Fahmy A.M.M., Magdy A., Mohamed A.S., Ali E.O., Abdelhamed H.R., Mahmoud O.M. Textural properties and adsorption behavior of Zn–Mg–Al layered double hydroxide upon crystal violet dye removal as a low cost, effective, and recyclable adsorbent. *Scientific Reports*, 2023, vol. 13, no. 1, article number 6435. DOI: [10.1038/s41598-023-33142-x](https://doi.org/10.1038/s41598-023-33142-x).
22. Ghanbari N., Ghafuri H. Preparation of novel Zn–Al layered double hydroxide composite as adsorbent for removal of organophosphorus insecticides from water. *Scientific Reports*, 2023, vol. 13, no. 1, article number 10215. DOI: [10.1038/s41598-023-37070-8](https://doi.org/10.1038/s41598-023-37070-8).

Sorption properties of layered double hydroxides produced by ultrasonic exposure

© 2023

Roman A. Golubev^{1,2}, junior researcher, postgraduate student
Vasily V. Rubanik^{1,4}, Doctor of Sciences (Engineering),
 corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus,
 Associate Professor, Head of Laboratory of Metal Physics
Vasily V. Rubanik Jr.^{1,5}, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, Director
Ilya S. Kritchenkov^{1,3,6}, PhD (Chemistry), senior researcher
Andrey S. Kritchenkov^{1,2,7}, Doctor of Sciences (Chemistry), leading researcher

¹*Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus, Vitebsk (Republic of Belarus)*

²*RUDN University (Peoples' Friendship University of Russia), Moscow (Russia)*

³*St. Petersburg State University, St. Petersburg (Russia)*

*E-mail: ita@vitebsk.by,
asfdss.asdasf@yandex.ru

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0350-1180>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9268-0167>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0108-0690>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6411-5988>

Received 03.07.2023

Accepted 12.11.2023

Abstract: Layered double hydroxides (LDH) can be classified as promising materials due to the ease of synthesis, as well as their wide scope of application. However, the process of LDH synthesis, depending on the LDH chemical composition, can take from tens of hours to several days. It was previously identified that ultrasound exposure during the LDH production significantly reduces the synthesis time, and LDHs produced in this way are interesting in relation to the study

of their physicochemical properties and sorption capacity. In this work, the authors produced Mg/Fe LDHs in nitrate form by the traditional method and by the combined action of ultrasound and increased hydrostatic pressure. The resulting samples are characterized by a complex of physicochemical methods of analysis, including scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (IR), X-ray phase analysis (XRD), and thermal gravimetric analysis (TGA) with differential scanning calorimetry (DSC). Experiments were carried out to study the sorption capacity of the obtained Fe/Mg LDH samples in relation to chromate ions under normal conditions and under the influence of ultrasound, including in combination with increased hydrostatic pressure. A photoelectric photometer was used to obtain and analyze data with quantitative values of the sorption process. Data of comprehensive analysis of the finished product indicate that the synthesized material is a Mg/Fe layered double hydroxide. X-ray phase analysis identified that the LDH synthesis using ultrasound and pressure increases the crystallinity degree of the finished product. It has been found that the sorption properties of LDHs produced by the conventional method and LDHs produced under the influence of ultrasound and pressure are different. In Mg/Fe LDHs synthesized by the conventional method, chromate sorption proceeds better than in samples synthesized using ultrasonic treatment in combination with increased hydrostatic pressure. The study shows that the sorption process of the examined LDH samples is described by different mathematical models.

Keywords: layered double hydroxides; Mg/Fe; ultrasonic synthesis; sorption properties; chromate ions.

Acknowledgments: The work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project No. H21RM-081).

The authors express gratitude to the Individual Project for Fundamental and Applied Research “Ultrasonic Synthesis of Medical-Purpose Layered Double Hydroxides”.

The authors express their gratitude to Scientific Park of St. Petersburg State University (Interdisciplinary Resource Center “Nanotechnology” and Resource Center for Chemical Analysis and Materials Research) for their assistance in studying the microstructure (SEM) and IR-spectra of synthesized LDH samples. In commemoration of the 300th anniversary of St. Petersburg State University’s founding.

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: Golubev R.A., Rubanik V.V., Rubanik V.V. Jr., Kritchenkov I.S., Kritchenkov A.S. Sorption properties of layered double hydroxides produced by ultrasonic exposure. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 4, pp. 19–30. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-2.

Определение порога напряжения и микроструктурных факторов, формирующих эффект нелинейной разгрузки магниевого сплава MA14 (ZK60)

© 2023

Данюк Алексей Валериевич*¹, кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий
Мерсон Дмитрий Львович², доктор физико-математических наук, профессор,
директор НИИ прогрессивных технологий

Брилевский Александр Игоревич³, младший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий
Афанасьев Максим Анатольевич, научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий

Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

*E-mail: A.Danyuk@tltsu.ru,
Alexey.Danyuk@gmail.com

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7352-9947>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5006-4115>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5780-6094>

Поступила в редакцию 14.12.2022

Принята к публикации 01.09.2023

Аннотация: Магниево-алюминиевые сплавы – идеальный материал для создания легких и прочных современных транспортных систем, однако его широкое применение ограничено из-за некоторых физико-химических свойств. В работе рассмотрен эффект нелинейной упругой разгрузки магниевого сплава MA14 (ZK60, Mg–5,4Zn–0,5Zr) в крупнозернистом состоянии после рекристаллизационного отжига. Установлено, что нелинейность характеристики разгрузки формируется после достижения определенного порогового уровня напряжения. Предполагается, что изучаемый эффект связан с деформационным поведением сплава, при котором наблюдается формирование двойниковой структуры по механизму двойникования растяжения. Микроструктура материала образцов была определена методами растровой электронной микроскопии с применением анализа дифракции обратно рассеянных электронов. Определение порогового напряжения формирования нелинейности разгрузки было проведено двумя методами: 1) по величине площади петли, образуемой нелинейностью механической характеристики разгрузки и характеристики повторного нагружения (механический гистерезис), и 2) по анализу акустической эмиссии, зарегистрированной при растяжении до разрушения. Сопоставление полученных результатов позволяет предположить, что нелинейность разгрузки обусловлена двойникованием в зернах, в которых наблюдается невыгодная конфигурация (низкий фактор Шмидта) для дислокационного скольжения. Разворот продвойникованного кристалла на угол, близкий к 90°, не способствует повышению фактора Шмидта и активации систем скольжения дислокаций для закрепления деформированной структуры по механизму дислокационного упрочнения. При последующем снижении величины внешнего напряжения происходит раздвойникование и частичное восстановление конфигурации кристаллической решетки.

Ключевые слова: магний; магниевый сплав; MA14 (ZK60, Mg–5,4Zn–0,5Zr); нелинейная разгрузка; порог напряжения; упругость; двойникование; раздвойникование; деформационное поведение.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках реализации научного проекта № 22-23-01169.

Для цитирования: Данюк А.В., Мерсон Д.Л., Брилевский А.И., Афанасьев М.А. Определение порога напряжения и микроструктурных факторов, формирующих эффект нелинейной разгрузки магниевого сплава MA14 (ZK60) // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 4. С. 31–39. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-3.

ВВЕДЕНИЕ

Легкие магниевые сплавы обладают высокой удельной к массе прочностью, что делает их крайне привлекательными для применения в конструкции транспортных средств. В настоящее время магниевые сплавы применяются преимущественно для литья в формы или изготовления элементов при помощи токарно-фрезерной обработки из проката (плит, листов, прутков, труб). Гибкая штамповка и другие методы обработки металлов давлением (ОМД) магниевых сплавов существенно ограничены или требуют применения сплавов с относительно высоким легированием дорогими по стоимости элементами, что существенно сни-

жает привлекательность магния для широкого применения. Проблемы ОМД магниевых сплавов, особенно в литом или крупнозернистом состоянии, связаны с особенностями их деформационного поведения, проявляющегося в виде: асимметрии механического отклика на приложение растягивающей и сжимающей нагрузки; сильно ограниченной пластичности, даже при повышенных температурах формообразования; нелинейной характеристики упругого поведения (разгрузки) [1–6].

Особенности упрочнения и пластичности магния связаны с его кристаллической решеткой – гексагональной плотноупакованной (ГПУ), которая является причиной сильной анизотропии упругих и деформационных свойств. Избавиться от проявления анизотропии

довольно сложно, поэтому многие авторы вынуждены исследовать магниевые сплавы, в том числе после упрочняющей деформационной обработки, в нескольких направлениях. Например, для прокатки (ковки) выбираются три направления (нормальное, продольное, поперечное), для экструзии – два (нормальное, поперечное) [7].

При сжатии и растяжении магниевого сплава наблюдаются выраженная деформационная анизотропия и асимметрия деформационного поведения, проявляющиеся в значимом отличии пределов текучести при растяжении и сжатии [8–10], а причиной асимметричного поведения материала может быть начальное упрочнение [11]. В приведенных выше работах можно отметить нелинейное поведение характеристик разгрузки магниевых сплавов, но авторы не уточняют причины и параметры формирования такого эффекта.

Цель работы – определение условий и причин формирования нелинейного упругого поведения при разгрузке магниевого сплава МА14.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Предварительно было проведено исследование химического состава образцов магниевого сплава по методу ГОСТ 7728-79 с применением оптико-эмиссионного спектрометра Thermo Fisher Scientific ARL 4460. Химический состав исследуемого материала приведен в таблице 1, значения содержания элементов соответствуют требованиям к марке МА14 по ГОСТ 14957-76.

Исследуемый материал имеет крупнозернистую структуру с размером зерна 60...120 мкм и текстуру, соответствующую гомогенизирующему рекристаллизационному отжигу (не текстурирован). Изображение структуры сплава, полученное на растровом электронном микроскопе Zeiss Sigma с применением анализа дифракции обратно рассеянных электронов (SEM+EBSD), а также гистограммы распределений размеров и углов разориентировки кристаллической решетки на границах зерен показаны на рис. 1. Определение механических характеристик сплава при циклическом нагружении и монотонном растяжении до разрушения было проведено на плоских образцах с лопатками под захваты, рабочее сечение образца 4×4 мм, длина 4 мм. Вырезка образцов проведена электроэрозионным способом на станке с числовым программным управлением, что позволяет получить образцы идентичной геометрии и без упрочнения поверхностного слоя.

Образцы для испытаний были подготовлены в одинаковом исходном состоянии (после гомогенизирующего

отжига) и до испытания как на сжатие, так и на растяжение не подвергались начальной деформации или упрочнению, а при установке образцов в захваты испытательной машины соблюдалась процедура защиты образца от нагружения до испытания.

Для исследования причин, формирующих нелинейность упругого поведения и разгрузки, был выполнен ряд испытаний с циклом «нагружение – разгрузка» с точкой максимального напряжения ниже, около и выше предела текучести при инженерном напряжении $\sigma_{eng} \approx 50, 90$ и 145 МПа соответственно, скорость перемещения активного захвата соответствовала скорости деформации $1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Для измерения малых деформаций в упругой области нагружения применили тензометрический комплекс НВМ МХ440 с тензоэлементами, приклеенными непосредственно на поверхность образца. Магний и его сплавы склонны к ползучести [12] и длительным интервалам релаксации упругих напряжений [13], поэтому для снижения влияния вязко-динамической компоненты пластичности образцы статически выдерживали длительное относительно интервала нагружения время под нагрузкой и после разгрузки до снижения активности деформационных процессов. Активность деформационных процессов контролировали по сигналам акустической эмиссии (АЭ). Механическое двойникование при деформировании магниевых сплавов генерирует дискретные высокоамплитудные акустические импульсы [14], поэтому при снижении активности АЭ до менее 1 сигнала/с считали активность деформационного процесса при релаксации незначительной и переходили к следующему этапу цикла «нагружение – разгрузка». Регистрация АЭ выполнена на аппаратуре РАС РС1-2 в широкополосном режиме 20 кГц – 1 МГц, с частотой дискретизации 2 МГц, усилением +60 дБ, порог амплитудного детектора составил 27 дБ при уровне шума 25 дБ. После испытаний материал образцов из деформированной области повторно был исследован методами растровой электронной микроскопии с анализом структуры.

Для проверки предположения, что причинами формирования нелинейного упругого поведения могут быть особенности деформационных механизмов «дислокационное скольжение» и «двойникование», было проведено испытание такого же образца на растяжение до разрушения со скоростью деформации $1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. В процессе растяжения осуществляли запись сигнала АЭ в непрерывном (беспороговом) режиме синхронизированно с параметрами нагружения/растяжения. Для оценки стадийности использовали спектрально-энергетические

Таблица 1. Химический состав исследуемого сплава
Table 1. Chemical composition of the studied alloy

Материал	Весовое содержание элемента, %								
	Mg	Zn	Zr	Al	Fe	Cu	Ni	Mn	Si
Исследуемый материал	Основа	5,4	0,47	0,002	0,001	0,002	0,001	0,005	0,003
МА14 по ГОСТ 14957-76	Основа	5,0–6,0	0,3–0,9	≤0,05	≤0,03	≤0,05	≤0,005	≤0,1	≤0,05

параметры сигналов АЭ [15; 16]: в данном случае для зарегистрированного сигнала оценивали изменение двух параметров спектральной характеристики от приложенного механического напряжения: 1) мощности – интеграла спектральной плотности мощности сигнала и 2) медианной частоты – медианы спектральной плотности мощности сигнала, рассчитанной по методу, описанному в [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведенные испытания циклического растяжения и сжатия без смены направления деформации относительно первоначального направления показаны на рис. 2, где приведено по три цикла нагружения отдельно для сжатия и растяжения. Первое нагружение до напряжения 50 МПа демонстрирует упругое нагружение и линейный возврат материала к исходному состоянию, а наклон линейного участка нагружения и разгрузки соответствует модулю упругости 42...44 ГПа. Во втором (90 МПа) и третьем (145 МПа) циклах нагружения заметна нелинейность упругого участка, оценку кото-

рой можно дать по площади петли гистерезиса, образованной линиями нагружения и разгрузки.

Для каждой петли фиксировали напряжение вершины петли и величину объемной плотности энергии вязкоупругого поведения материала – площадь петли, образуемой характеристикой нагружения и разгрузки, результаты замеров которой представлены на рис. 3.

Для определения напряжения активации двойникования провели обработку АЭ, зарегистрированной при монотонном растяжении образца, характеристика нагружения представлена на рис. 4. Расчет спектральных параметров сигнала АЭ выполнен методом постобработки с применением алгоритмов спектральной кластеризации [16].

Результаты исследования микроструктуры методами растровой электронной микроскопии после деформации показывают наличие двойников, которые формируются одновременно с нелинейным упругим поведением и, следовательно, могут являться его причиной. Структура образцов после испытания на сжатие и растяжение до величины остаточной деформации 1,5 % показана на рис. 5.

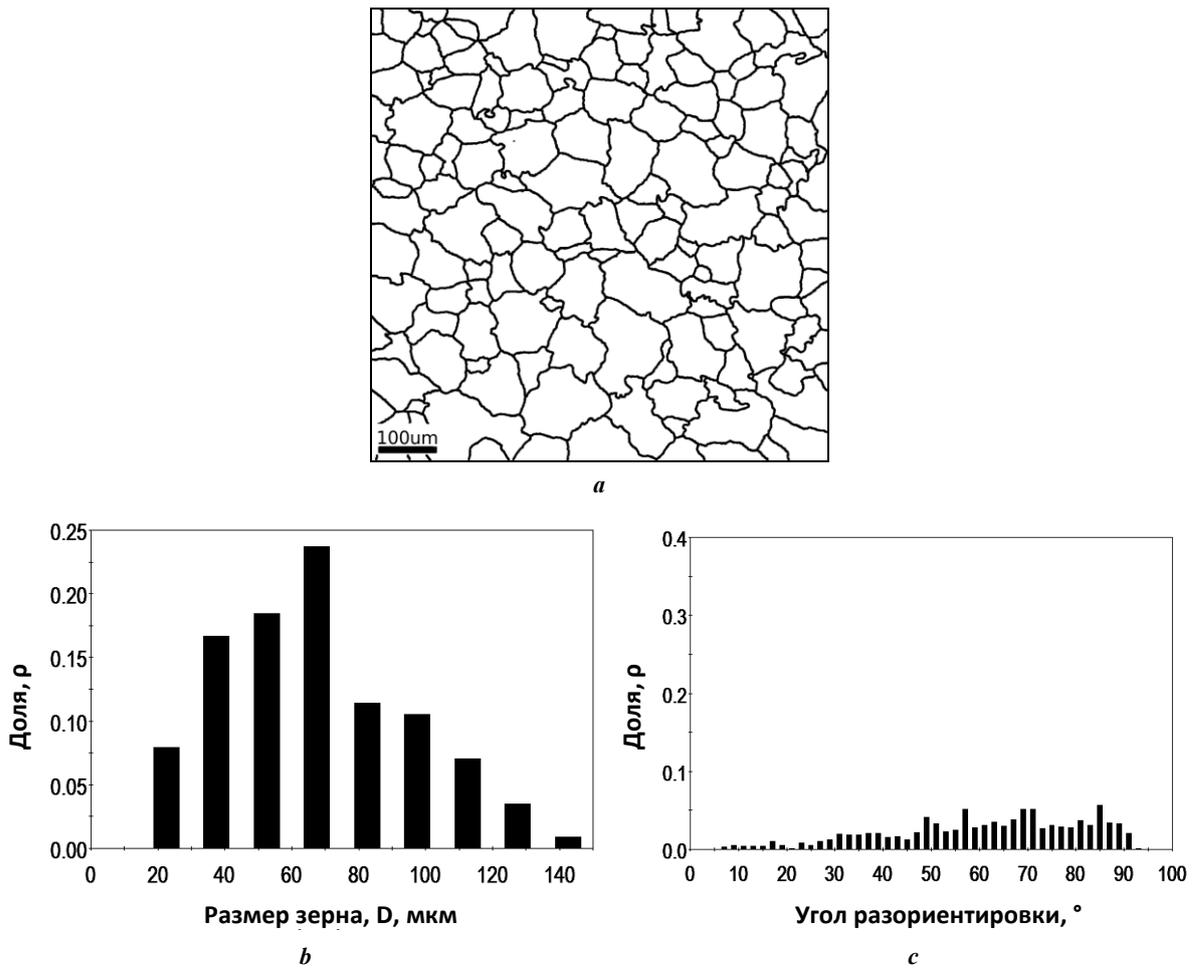


Рис. 1. Исходная структура сплава MA14 (а), гистограммы распределений размера зерна (b) и углов разориентировки кристаллической решетки на границах зерен (c)
 Fig. 1. The initial structure of the MA14 alloy (a), histograms of the grain size distribution (b) and the crystal lattice misorientation at the grain boundaries (c)

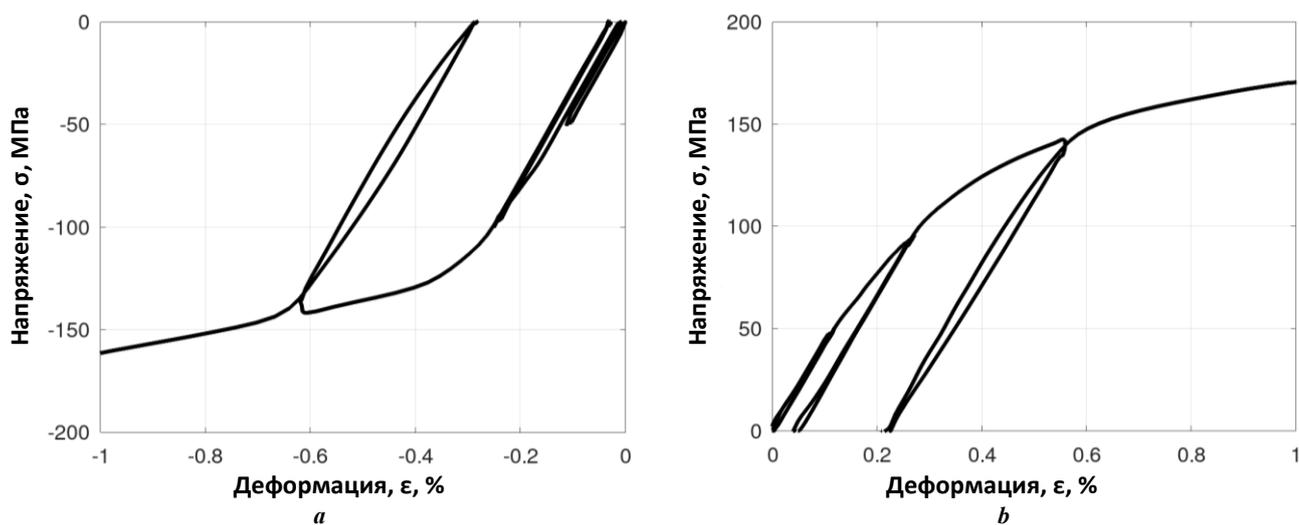


Рис. 2. Диаграммы нагружения – разгрузки сплава MA14.
 При сжатии деформация и напряжение имеют отрицательный знак (а),
 при растяжении – положительный знак (б)

Fig. 2. Loading – unloading diagrams of the MA14 alloy.
 Under compression, strain and stress have a negative sign (a), under tension – a positive sign (b)

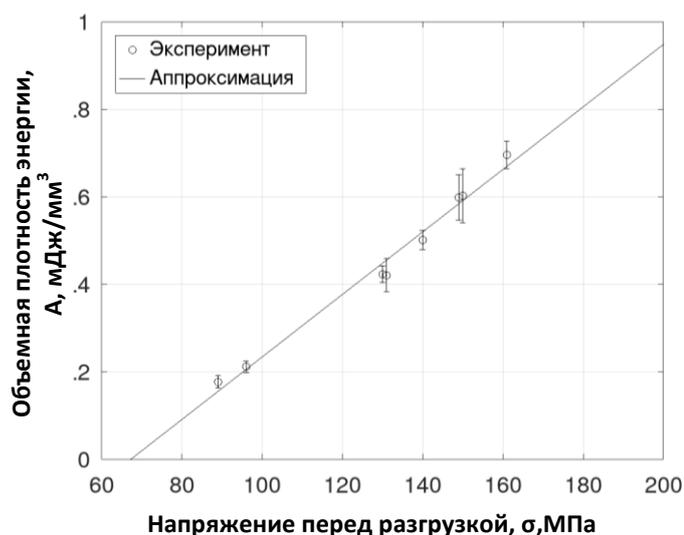


Рис. 3. Объемная плотность энергии вязкоупругого поведения материала
Fig. 3. Energy volumetric density of the material viscoelastic behaviour

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Количественное сравнение полученного модуля упругости 42...44 ГПа полностью согласуется с данными из литературных источников для сплава MA14 (ZK60) – 42...45 ГПа [18; 19]. При нагружении сплава до напряжения 90 МПа, при котором формируется микропластическая деформация 0,05 %, модуль упругости сохраняет свое значение, но разгрузка материала происходит по выгнутой вниз характеристике, формируя гистерезис характеристики «нагрузка – разгрузка». При двойниковании растяжения наблюдается разворот решетки, а направления разворота могут соответствовать максимальной анизотропии упругих констант материа-

ла, $E(0001)=50,8$ ГПа, $E(-1-120) (-1100)=45,5$ ГПа [20], но влияние исключительно фактора анизотропии достаточно мало, или малозначительно, так как повторное нагружение происходит по выгнутой вверх траектории.

При нагружении более 100 МПа происходит переход к режиму активной пластической деформации: в эксперименте это наблюдается после третьего цикла нагружения, который был остановлен по достижении напряжения 145 МПа, а остаточная деформация составила 0,29 и 0,22 % для сжатия и растяжения соответственно. Отличие величины пластической деформации сжатия и растяжения при приложении одинакового по величине напряжения описано в работах [8–11] и является проявлением асимметрии деформационного поведения

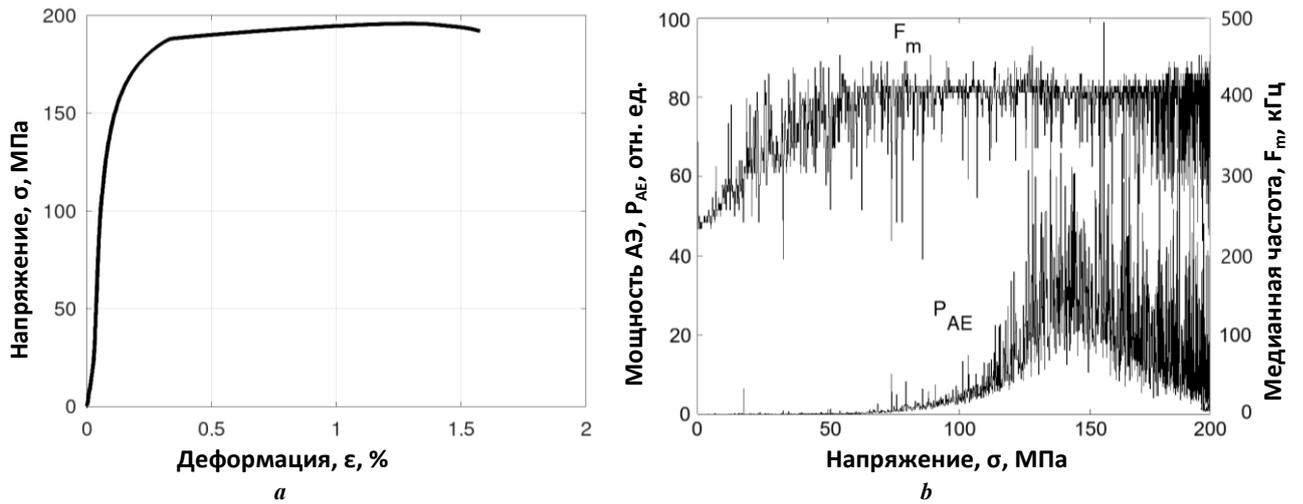


Рис. 4. Диаграмма нагружения образца сплава MA14 (a) и параметры акустической эмиссии в зависимости от напряжения (b)
Fig. 4. Loading diagram of the MA14 alloy sample (a) and acoustic emission parameters depending on the stress (b)

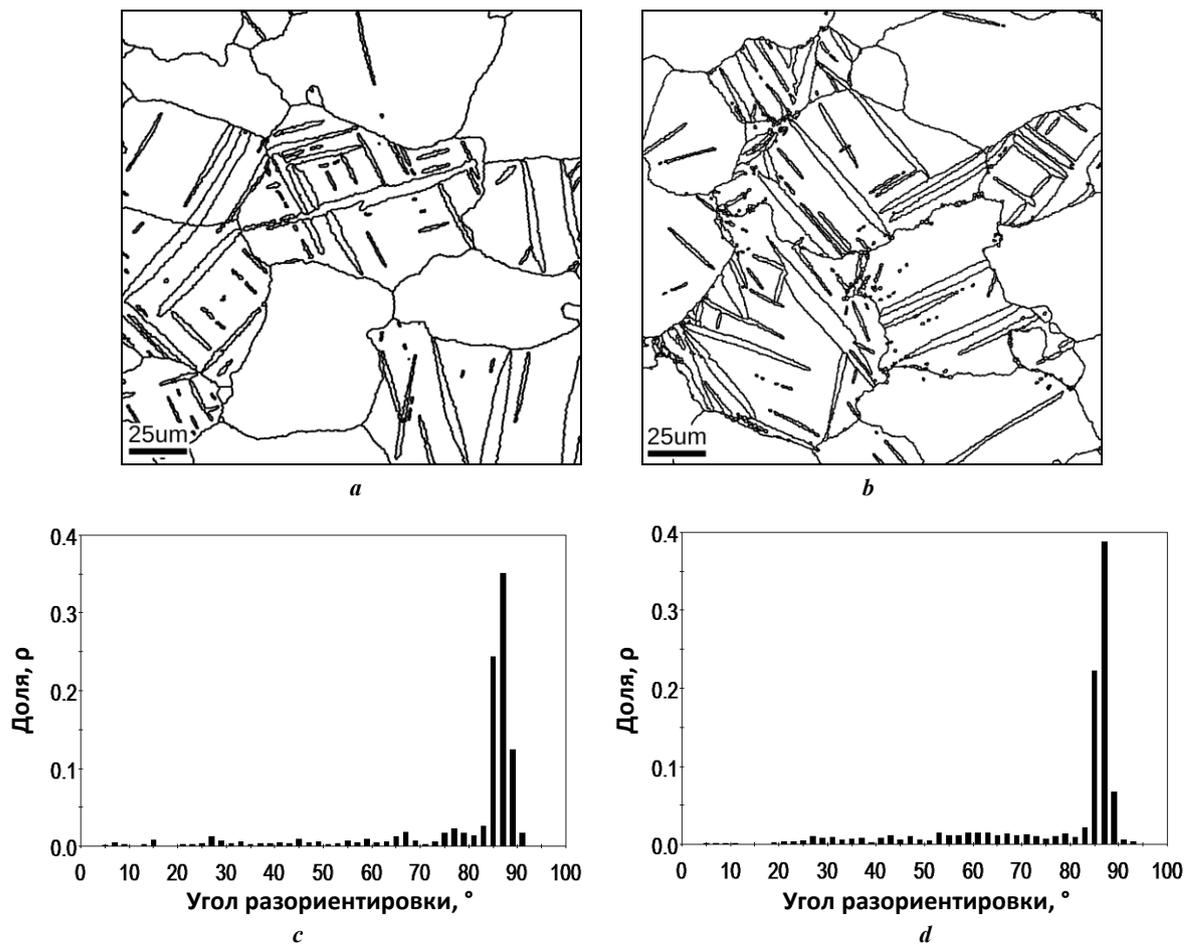


Рис. 5. Структура сплава MA14 после испытания на сжатие (a) и на растяжение (b), гистограммы распределений углов разориентировки кристаллической решетки на границах зерен после испытания на сжатие (c) и на растяжение (d)
Fig. 5. MA14 alloy structure after compression (a) and tensile (b) tests, histograms of the crystal lattice misorientation angles at the grain boundaries after compression (c) and tensile (d) tests

магния и некоторых других металлов и сплавов. Особенностью этапа разгрузки после приложения напряжения 145 МПа является сильная нелинейность, при которой расхождение траекторий нагружения и разгрузки увеличивается, формируя визуальную симметричную петлю механического гистерезиса. Похожее описание поведения сплава МА14 (ZK60) приводятся в работах [1; 4; 6; 7].

Аппроксимация экспериментальных значений объемной плотности энергии, формирующей поведение нелинейной упругости, и интерполяция в сторону оси напряжения на рис. 3 показывают, что эффект нелинейной разгрузки проявляется при достижении значения напряжения в интервале 65...70 МПа.

В работах [13] и [16] показано, что анализ параметров сигнала АЭ и кластеризация сигнала по распределению спектральной плотности мощности позволяют точно отслеживать активность двойникового. Работа деформационных систем двойникового сопровождается высокоамплитудными импульсами АЭ с резким передним фронтом и релаксационным спадом, а спектральная характеристика имеет низкую медианную частоту. АЭ, генерируемая дислокационным скольжением, отличается малыми амплитудами и широким спектром.

В данном случае стоит обратить внимание на характер изменения параметров мощности и медианной частоты сигнала АЭ, которые показаны на рис. 4. Акустическая эмиссия проявляет импульсный характер при активации двойникового, при этом измеряемые параметры сигнала пропорционально реагируют на интенсивность процесса повышением энергии (амплитуды) и медианной частоты в интервале механических напряжений 70...140 МПа, именно в этом интервале напряжений наиболее активно материал деформируется по механизму двойникового.

Очевидно, что «порог» напряжения 65...70 МПа соответствует физическому пределу текучести испытываемого материала: при этом напряжении начинается деформационное упрочнение и проявление релаксационных свойств деформационных механизмов, скольжения и в большей степени двойникового, создающих мощную АЭ.

Структурное состояние образцов, испытанных на сжатие и растяжение, получилось схожим. Деформированные структуры содержат признаки активности систем дислокационного скольжения, формирующие субзернистую структуру с малыми углами разориентировки (3...5°) и двойники растяжения с углами разориентировки кристаллической решетки около 86°. Тип активных деформационных механизмов в смежных зернах может быть неодинаков, так как активация конкретной деформационной системы происходит только после превышения определенного критического сдвигового напряжения: наименьшие величины критического сдвигового напряжения имеют системы скольжения базисной плоскости, следующими по мере повышения критического сдвигового напряжения являются системы призматического скольжения и двойникового растяжения [13; 21], и именно эти системы можно идентифицировать на малых деформациях, наблюдаемых в данном исследовании. Критическое сдвиговое напряжение в первую очередь достигается в кристаллах (зернах), благоприятно ориентированных по отношению

к внешнему напряжению, и численно определяется фактором Шмидта [22; 23]. Неоднородность активации деформационных систем формирует неравномерное в объеме материала напряженное состояние, а градиенты упругих напряжений могут тормозить распространение двойника внутри зерна, а затем при снижении величины внешнего напряжения под действием упругих сил может происходить обратный процесс – раздвойникование [24; 25].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Наиболее вероятным механизмом, формирующим нелинейную характеристику разгрузки и нелинейное упругое поведение сплава МА14, является механизм двойникового – раздвойникового в системах «двойникование – растяжение». Формирование двойника в зерне связано с недостаточным количеством активных систем легкого скольжения в базисной и призматических плоскостях, которые ортогональны относительно друг друга. При этом «двойникование – растяжение» с углом разориентировки 86° не формирует более благоприятные условия для активации систем легкого скольжения. Как следствие, в магнии наблюдаются условия формирования двойника в неупрочненной решетке (с малой длиной отрезков закрепленных дислокаций), при этом после формирования двойника не наблюдается его закрепления (упрочнения) активным скольжением. Таким образом, по-видимому, формируются нерелаксировавшие упругие напряжения как на периферии двойника внутри зерна, так и по периметру зерна, и именно эти напряжения приводят к раздвойникованию при снятии внешнего напряжения. Механизм работы незакрепившегося (неупрочненного «упругого» двойника) похож на поведение выгнутой упругой балки между двух опор, имеющей возможность упругого прогиба и два «пути» деформации в зависимости от направления: увеличения или уменьшения напряжения, при этом знак нагружения не оказывает влияния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu Hai Yan, Wu Hangyu, Wang Lin. Inelastic strain recovery of magnesium alloys and a new elastic modulus model // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 967. Article number 012046. DOI: [10.1088/1757-899X/967/1/012046](https://doi.org/10.1088/1757-899X/967/1/012046).
2. Xiong Ying, Yu Qin, Jiang Yanyao. Deformation of extruded ZK60 magnesium alloy under uniaxial loading in different material orientations // Materials Science and Engineering: A. 2018. Vol. 710. P. 206–213. DOI: [10.1016/j.msea.2017.10.059](https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.059).
3. Shiraishi K., Mayama T., Yamasaki M., Kawamura Y. Enhanced non-linearity during unloading by LPSO phase in as-cast Mg–Zn–Y alloys and slip-dominated non-linear unloading mechanism // Materials Science and Engineering: A. 2020. Vol. 790. Article number 139679. DOI: [10.1016/j.msea.2020.139679](https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139679).
4. Hama T., Matsudai R., Kuchinomachi Y., Fujimoto H., Takuda H. Non-linear Deformation behavior during unloading in various metal sheets // ISIJ International. 2015. Vol. 55. № 5. P. 1067–1075. DOI: [10.2355/isijinternational.55.1067](https://doi.org/10.2355/isijinternational.55.1067).

5. Wang Lifei, Huang Guangsheng, Quan Quan, Bassani P., Mostaed E., Vadani M., Pan Fusheng. The effect of twinning and detwinning on the mechanical property of AZ31 extruded magnesium alloy during strain-path changes // *Material & Design*. 2014. Vol. 63. P. 177–184. DOI: [10.1016/j.matdes.2014.05.056](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.05.056).
6. Frydrych K., Libura T., Kowalewski Z., Maj M., Kowalczyk-Gajewska K. On the role of slip, twinning and detwinning in magnesium alloy AZ31B sheet // *Materials Science and Engineering: A*. 2021. Vol. 813. Article number 141152. DOI: [10.1016/j.msea.2021.141152](https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141152).
7. Tang Weigin, Lee Jeong Yeon, Wang Huamiao, Steglich D., Li Dayong, Peng Yinghong, Wu Peidong. Unloading behaviors of the rare-earth magnesium alloy ZE10 sheet // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. Vol. 9. № 3. P. 927–936. DOI: [10.1016/j.jma.2020.02.023](https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.02.023).
8. Shi Baodong, Yang Chong, Peng Yan, Zhang Fucheng, Pan Fusheng. Anisotropy of wrought magnesium alloys: A focused overview // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. Vol. 10. № 6. P. 1476–1510. DOI: [10.1016/j.jma.2022.03.006](https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.03.006).
9. Chen Hongbing, Liu Tianmo, Zhang Yin, Song Bo, Hou Dewen, Pan Fusheng. The yield asymmetry and precipitation behavior of pre-twinned ZK60 alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2016. Vol. 652. P. 167–174. DOI: [10.1016/j.msea.2015.11.092](https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.092).
10. Zhao Lingyu, Chen Wenhao, Zhou Beian, He Cong, Yan Changjian, Jin Zhaoyang, Yu Huihui, Xin Yunchang. Quantative study on the tension-compression yield asymmetry of a Mg–3Al–1Zn alloy with bimodal texture components // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. Vol. 10. № 6. P. 1680–1693. DOI: [10.1016/j.jma.2022.03.002](https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.03.002).
11. Vinogradov A., Vasilev E., Linderov M., Merson D. Evolution of Mechanical Twinning during Cyclic Deformation of Mg–Zn–Ca Alloys // *Metals*. 2016. Vol. 6. № 12. Article number 304. DOI: [10.3390/met6120304](https://doi.org/10.3390/met6120304).
12. Wang Yang-Yang, Jia Chen, Tayebi M., Hamawandi B. Microstructural Evolution during Accelerated Tensile Creep Test of ZK60/SiCp Composite after KoBo Extrusion // *Materials*. 2022. Vol. 15. № 18. Article number 6428. DOI: [10.3390/ma15186428](https://doi.org/10.3390/ma15186428).
13. Trojanova Z., Drozd Z., Lukac P., Dzugan J. Stress Relaxation Tests: Modeling Issues and Applications in Magnesium Alloys and Composites // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2023. Vol. 32. P. 2766–2783. DOI: [10.1007/s11665-022-06951-w](https://doi.org/10.1007/s11665-022-06951-w).
14. Vinogradov A., Orlov D., Danyuk A., Estrin Y. Effect of grain size on the mechanisms of plastic deformation in wrought Mg–Zn–Zr alloy revealed by acoustic emission measurements // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61. № 6. P. 2044–2056. DOI: [10.1016/j.actamat.2012.12.024](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.12.024).
15. Capek J., Knapek M., Minarik P., Dittrich J., Mathis K. Characterization of Deformation Mechanisms in Mg Alloys by Advanced Acoustic Emission Methods // *Metals*. 2018. Vol. 8. № 8. Article number 644. DOI: [10.3390/met8080644](https://doi.org/10.3390/met8080644).
16. Vinogradov A., Orlov D., Danyuk A., Estrin Y. Deformation mechanisms underlying tension–compression asymmetry in magnesium alloy ZK60 revealed by acoustic emission monitoring // *Materials Science and Engineering: A*. 2015. Vol. 621. P. 243–251. DOI: [10.1016/j.msea.2014.10.081](https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.10.081).
17. Vinogradov A., Nadtochiy M., Hashimoto S., Miura S. Acoustic Emission Spectrum and Its Orientation Dependence in Copper Single Crystals // *Materials Transactions, JIM*. 1995. Vol. 36. № 4. P. 496–503. DOI: [10.2320/matertrans1989.36.496](https://doi.org/10.2320/matertrans1989.36.496).
18. Tromans D. Elastic anisotropy of HCP metal crystals and polycrystals // *IJRAS*. 2011. Vol. 6. № 4. P. 462–483.
19. Pahlevanpour A.H., Karparvarfard S.M.H., Shaha S.K., Behraves S.B., Adibnazari S., Jahed H. Anisotropy in the Quasi-static and Cyclic Behavior of ZK60 Extrusion: Characterization and Fatigue Modeling // *Material & Design*. 2018. Vol. 160. P. 936–948. DOI: [10.1016/j.matdes.2018.10.026](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.10.026).
20. Russell W.D., Bratton N.R., Paudel Y. et al. In Situ Characterization of the Effect of Twin-Microstructure Interactions on {1 0 1 2} Tension and {1 0 1 1} Contraction Twin Nucleation, Growth and Damage in Magnesium // *Metals*. 2020. Vol. 10. № 11. Article number 1403. DOI: [10.3390/met10111403](https://doi.org/10.3390/met10111403).
21. Agnew S.R. Deformation mechanisms of magnesium alloys. *Advances in Wrought Magnesium Alloys // Advances in Wrought Magnesium Alloys. Fundamentals of Processing, Properties and Applications*. 2012. P. 63–104. DOI: [10.1533/9780857093844.1.63](https://doi.org/10.1533/9780857093844.1.63).
22. Wang Jingya, Chen Yiwen, Chen Zhe, Llorca J., Zeng Xiaogin. Deformation mechanisms of Mg–Ca–Zn alloys studied by means of micropillar compression tests // *Acta Materialia*. 2021. Vol. 217. Article number 117151. DOI: [10.1016/j.actamat.2021.117151](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117151).
23. Li Lichao, Kim Chunjoong, Kim Young-Min. Identification of Active Slip Mode and Calculation of Schmid Factors in Magnesium Alloy // *Metals*. 2022. Vol. 12. № 10. Article number 1604. DOI: [10.3390/met12101604](https://doi.org/10.3390/met12101604).
24. Косевич А.М., Бойко В.С. Дислокационная теория упругого двойникования кристаллов // *Успехи физических наук*. 1971. Т. 104. № 2. С. 201–254. DOI: [10.3367/UFNr.0104.197106b.0201](https://doi.org/10.3367/UFNr.0104.197106b.0201).
25. Yu Qin, Wang Jian, Jiang Yanyao, McCabe R.J., Li Nan, Tomé C.N. Twin–twin interactions in magnesium // *Acta Materialia*. 2014. Vol. 77. P. 28–42. DOI: [10.1016/j.actamat.2014.05.030](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.030).

REFERENCES

1. Yu Hai Yan, Wu Hangyu, Wang Lin. Inelastic strain recovery of magnesium alloys and a new elastic modulus model. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 967, article number 012046. DOI: [10.1088/1757-899X/967/1/012046](https://doi.org/10.1088/1757-899X/967/1/012046).
2. Xiong Ying, Yu Qin, Jiang Yanyao. Deformation of extruded ZK60 magnesium alloy under uniaxial loading in different material orientations. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, vol. 710, pp. 206–213. DOI: [10.1016/j.msea.2017.10.059](https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.059).
3. Shiraiishi K., Mayama T., Yamasaki M., Kawamura Y. Enhanced non-linearity during unloading by LPSO phase in as-cast Mg–Zn–Y alloys and slip-dominated non-linear unloading mechanism. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, vol. 790, article number 139679. DOI: [10.1016/j.msea.2020.139679](https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139679).

4. Hama T., Matsudai R., Kuchinomachi Y., Fujimoto H., Takuda H. Non-linear Deformation behavior during unloading in various metal sheets. *ISIJ International*, 2015, vol. 55, no. 5, pp. 1067–1075. DOI: [10.2355/isijinternational.55.1067](https://doi.org/10.2355/isijinternational.55.1067).
5. Wang Lifei, Huang Guangsheng, Quan Quan, Bassani P., Mostaed E., Vadani M., Pan Fusheng. The effect of twinning and detwinning on the mechanical property of AZ31 extruded magnesium alloy during strain-path changes. *Material & Design*, 2014, vol. 63, pp. 177–184. DOI: [10.1016/j.matdes.2014.05.056](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.05.056).
6. Frydrych K., Libura T., Kowalewski Z., Maj M., Kowalczyk-Gajewska K. On the role of slip, twinning and detwinning in magnesium alloy AZ31B sheet. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, vol. 813, article number 141152. DOI: [10.1016/j.msea.2021.141152](https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141152).
7. Tang Weigin, Lee Jeong Yeon, Wang Huamiao, Steglich D., Li Dayong, Peng Yinghong, Wu Peidong. Unloading behaviors of the rare-earth magnesium alloy ZE10 sheet. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, vol. 9, no. 3, pp. 927–936. DOI: [10.1016/j.jma.2020.02.023](https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.02.023).
8. Shi Baodong, Yang Chong, Peng Yan, Zhang Fucheng, Pan Fusheng. Anisotropy of wrought magnesium alloys: A focused overview. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, vol. 10, no. 6, pp. 1476–1510. DOI: [10.1016/j.jma.2022.03.006](https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.03.006).
9. Chen Hongbing, Liu Tianmo, Zhang Yin, Song Bo, Hou Dewen, Pan Fusheng. The yield asymmetry and precipitation behavior of pre-twinned ZK60 alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, vol. 652, pp. 167–174. DOI: [10.1016/j.msea.2015.11.092](https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.092).
10. Zhao Lingyu, Chen Wenhao, Zhou Beian, He Cong, Yan Changjian, Jin Zhaoyang, Yu Huihui, Xin Yunchang. Quantitative study on the tension-compression yield asymmetry of a Mg–3Al–1Zn alloy with bimodal texture components. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, vol. 10, no. 6, pp. 1680–1693. DOI: [10.1016/j.jma.2022.03.002](https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.03.002).
11. Vinogradov A., Vasilev E., Linderov M., Merson D. Evolution of Mechanical Twinning during Cyclic Deformation of Mg–Zn–Ca Alloys. *Metals*, 2016, vol. 6, no. 12, article number 304. DOI: [10.3390/met6120304](https://doi.org/10.3390/met6120304).
12. Wang Yang-Yang, Jia Chen, Tayebi M., Hamawandi B. Microstructural Evolution during Accelerated Tensile Creep Test of ZK60/SiCp Composite after KoBo Extrusion. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 18, article number 6428. DOI: [10.3390/ma15186428](https://doi.org/10.3390/ma15186428).
13. Trojanova Z., Drozd Z., Lukac P., Dzugan J. Stress Relaxation Tests: Modeling Issues and Applications in Magnesium Alloys and Composites. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2023, vol. 32, pp. 2766–2783. DOI: [10.1007/s11665-022-06951-w](https://doi.org/10.1007/s11665-022-06951-w).
14. Vinogradov A., Orlov D., Danyuk A., Estrin Y. Effect of grain size on the mechanisms of plastic deformation in wrought Mg–Zn–Zr alloy revealed by acoustic emission measurements. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, no. 6, pp. 2044–2056. DOI: [10.1016/j.actamat.2012.12.024](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.12.024).
15. Capek J., Knappek M., Minarik P., Dittrich J., Mathis K. Characterization of Deformation Mechanisms in Mg Alloys by Advanced Acoustic Emission Methods. *Metals*, 2018, vol. 8, no. 8, article number 644. DOI: [10.3390/met8080644](https://doi.org/10.3390/met8080644).
16. Vinogradov A., Orlov D., Danyuk A., Estrin Y. Deformation mechanisms underlying tension–compression asymmetry in magnesium alloy ZK60 revealed by acoustic emission monitoring. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, vol. 621, pp. 243–251. DOI: [10.1016/j.msea.2014.10.081](https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.10.081).
17. Vinogradov A., Nadtochiy M., Hashimoto S., Miura S. Acoustic Emission Spectrum and Its Orientation Dependence in Copper Single Crystals. *Materials Transactions, JIM*, 1995, vol. 36, no. 4, pp. 496–503. DOI: [10.2320/matertrans1989.36.496](https://doi.org/10.2320/matertrans1989.36.496).
18. Tromans D. Elastic anisotropy of HCP metal crystals and polycrystals. *IJRAS*, 2011, vol. 6, no. 4, pp. 462–483.
19. Pahlevanpour A.H., Karparvarfard S.M.H., Shaha S.K., Behraves S.B., Adibnazari S., Jahed H. Anisotropy in the Quasi-static and Cyclic Behavior of ZK60 Extrusion: Characterization and Fatigue Modeling. *Material & Design*, 2018, vol. 160, pp. 936–948. DOI: [10.1016/j.matdes.2018.10.026](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.10.026).
20. Russell W.D., Bratton N.R., Paudel Y. et al. In Situ Characterization of the Effect of Twin-Microstructure Interactions on {1 0 1 2} Tension and {1 0 1 1} Contraction Twin Nucleation, Growth and Damage in Magnesium. *Metals*, 2020, vol. 10, no. 11, article number 1403. DOI: [10.3390/met10111403](https://doi.org/10.3390/met10111403).
21. Agnew S.R. Deformation mechanisms of magnesium alloys. *Advances in Wrought Magnesium Alloys. Fundamentals of Processing, Properties and Applications*, 2012, pp. 63–104. DOI: [10.1533/9780857093844.1.63](https://doi.org/10.1533/9780857093844.1.63).
22. Wang Jingya, Chen Yiwen, Chen Zhe, Llorca J., Zeng Xiaogin. Deformation mechanisms of Mg–Ca–Zn alloys studied by means of micropillar compression tests. *Acta Materialia*, 2021, vol. 217, article number 117151. DOI: [10.1016/j.actamat.2021.117151](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117151).
23. Li Lichao, Kim Chunjoong, Kim Young-Min. Identification of Active Slip Mode and Calculation of Schmid Factors in Magnesium Alloy. *Metals*, 2022, vol. 12, no. 10, article number 1604. DOI: [10.3390/met12101604](https://doi.org/10.3390/met12101604).
24. Kosevich A.M., Boyko V.S. Dislocation theory of the elastic twinning of crystals. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1971, vol. 104, no. 2, pp. 201–254. DOI: [10.3367/UFNr.0104.197106b.0201](https://doi.org/10.3367/UFNr.0104.197106b.0201).
25. Yu Qin, Wang Jian, Jiang Yanyao, McCabe R.J., Li Nan, Tomé C.N. Twin–twin interactions in magnesium. *Acta Materialia*, 2014, vol. 77, pp. 28–42. DOI: [10.1016/j.actamat.2014.05.030](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.030).

Determination of the stress threshold and microstructural factors forming the nonlinear unloading effect of the ZK60 (MA14) magnesium alloy

© 2023

Aleksey V. Danyuk^{*1}, PhD (Physics and Mathematics),

senior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

*Dmitry L. Merson*², Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,

Director of the Research Institute of Advanced Technologies

*Aleksandr I. Brilevskiy*³, junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

Maksim A. Afanasyev, researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

*E-mail: A.Danyuk@tltsu.ru,
Alexey.Danyuk@gmail.com

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7352-9947>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5006-4115>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5780-6094>

Received 14.12.2022

Accepted 01.09.2023

Abstract: Magnesium alloys are an ideal material for creating lightweight and durable modern transport systems, but their widespread use is limited due to some physical and chemical properties. This paper considers the effect of nonlinear elastic unloading of the MA14 (ZK60, Mg–5.4Zn–0.5Zr) magnesium alloy in a coarse-grained state after recrystallisation annealing. The study found that the nonlinearity of the unloading characteristic, is formed when reaching a certain threshold stress level. It is expected that the effect under the study is associated with the deformation behavior of the alloy, during which the twin structure formation according to the tensile twinning mechanism is observed. The sample material microstructure was determined, by scanning electron microscopy using electron backscattered diffraction analysis. Determination of the threshold stress, for the formation of unloading nonlinearity was carried out by two methods: 1) by the value of the loop area formed by the nonlinearity of the unloading mechanical characteristics and the repeated loading (mechanical hysteresis) characteristics, and 2) by analysing the acoustic emission recorded during failure strain. A comparison of the results obtained, allows suggesting that the unloading nonlinearity is caused by twinning in grains, in which an unfavorable configuration (low Schmidt factor), for dislocation slip is observed. Rotating the twinned crystal at an angle close to 90° does not contribute to an increase in the Schmidt factor and activation of dislocation slip systems to secure the deformed structure through the dislocation strengthening mechanism. With a subsequent decrease in the external stress, detwinning and partial restoration of the crystal lattice configuration occur.

Keywords: magnesium; magnesium alloy; ZK60 (Mg–5.4Zn–0.5Zr); nonlinear unloading; stress threshold; elasticity; twinning; detwinning; deformation behavior.

Acknowledgements: The research was financially supported by the Russian Science Foundation within the scientific project No. 22-23-01169.

For citation: Danyuk A.V., Merson D.L., Brilevskiy A.I., Afanasyev M.A. Determination of the stress threshold and microstructural factors forming the nonlinear unloading effect of the ZK60 (MA14) magnesium alloy. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 4, pp. 31–39. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-3.

Термическая стабильность субмикроструктурной структуры, сформированной методом «сдвиг под давлением» в Ni и сплаве Ni–2 % Cr

© 2023

Карамышев Константин Юрьевич, инженер лаборатории прецизионных сплавов и интерметаллидов
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, Екатеринбург (Россия)

E-mail: karamyshev.imp@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-1752-2284>

Поступила в редакцию 23.06.2023

Принята к публикации 21.11.2023

Аннотация: Основной проблемой субмикроструктурных (СМК) материалов, сформированных в результате большой пластической деформации, является их термическая стабильность. Большая запасенная энергия и формирование в структуре сильно разориентированных микрокристаллитов ведет к уменьшению температуры начала рекристаллизации и, как следствие, возможно, к снижению стабильности структуры. В работе проведена большая пластическая деформация методом «сдвиг под давлением», а также отжиг чистого никеля и его сплава, содержащего 2 ат. % хрома. Исследование структуры как деформированного, так и отожженного материала осуществляли методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Анализ зависимости твердости от квадратного корня из истинной деформации совместно с анализом структурных изменений позволил выделить границы стадий структурных состояний. Запасенную при деформации энергию оценивали с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии по количеству поглощенной тепловой энергии. Исследовано поведение материалов при отжиге в зависимости от запасенной энергии деформации на стадии СМК-структуры. В чистом никеле выделены три стадии структурных состояний: ячеистой, смешанной и СМК-структуры, тогда как в сплаве, содержащем 2 ат. % Cr, стадия ячеистой структуры не зафиксирована. Обнаружено снижение запасенной энергии деформации на стадии СМК-структуры для обоих материалов. Легирование никеля 2 ат. % хрома повышает термическую стабильность, что проявляется в повышении температуры начала интенсивного роста зерна на 150 °С. Величина запасенной энергии деформации оказывает влияние на рост зерна в сплаве с содержанием хрома 2 ат. %, тогда как в чистом никеле влияние не зафиксировано. В сплаве Ni–Cr большая запасенная энергия соответствует большему размеру рекристаллизованного зерна.

Ключевые слова: никель; сплав Ni–Cr; сдвиг под давлением; субмикроструктурная структура; запасенная энергия деформации.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Давление», № 122021000032-5).

Автор благодарит сотрудников Института физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН: кандидата физико-математических наук, заведующего лабораторией физики высоких давлений В.П. Пилюгина за проведение деформации, а также доктора технических наук, заведующего отделом прецизионной металлургии и технологий обработки давлением М.В. Дегтярева за обсуждения результатов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

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

Для цитирования: Карамышев К.Ю. Термическая стабильность субмикроструктурной структуры, сформированной методом «сдвиг под давлением» в Ni и сплаве Ni–2 % Cr // *Frontier Materials & Technologies*. 2023. № 4. С. 41–51. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-4.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие промышленности требует создания новых материалов с уникальными физико-механическими свойствами. Одним из подходов к достижению данных свойств является формирование в этих материалах субмикроструктурных (СМК) и нанокристаллических (НК) структурных состояний, для получения которых можно использовать большую пластическую деформацию (БПД) [1; 2], в частности сдвиг под высоким квазигидростатическим давлением (СПД) [3; 4]. Формирование структуры напрямую зависит от энергии дефекта упаковки (ЭДУ) исследуемых материалов. Так, в материалах со средней ЭДУ в процессе деформации при комнатной температуре эволюция

структуры представляется тремя последовательными стадиями: ячеистой, смешанной и СМК-структуры [1; 5; 6]. Структура ячеистого типа формируется благодаря движению дислокаций. На второй стадии, наряду с дислокационным механизмом, проявляются ротационные моды деформации, которые приводят к образованию отдельных микрокристаллитов [7]. В такой структуре присутствуют как высоко-, так и малоугловые границы, ее принято называть смешанной структурой [8]. И наконец, на последней стадии структура состоит исключительно из микрокристаллитов – это стадия СМК-структуры. В материалах с высокой ЭДУ при СПД стадия ячеистой структуры не фиксируется, после малых углов поворота наковальни возникает смешанная структура [9].

Наличие СМК-структуры приводит к значительному (примерно на 150 °С) снижению температуры рекристаллизации, что может ассоциироваться со снижением термической стабильности структуры [10]. С другой стороны, в [11–13] показано, что измельчение элементов структуры ниже некоторого критического размера приводит к повышению термической стабильности. В работах [14; 15] установлено, что формирование структуры сотового типа в результате рекристаллизации СМК-структуры придает материалу высокую термическую стабильность. СМК-структура может быть получена в поверхностном слое материала при его фрикционной обработке [16]. Такая обработка сталей мартенситного и аустенитного класса задерживает разупрочнение (на 200–300 °С) поверхностного слоя материала [17].

Другой характеристикой термической стабильности служит скорость роста зерна при рекристаллизации. Понизить скорость роста зерен можно путем легирования с образованием твердого раствора. Важно при этом ограничить содержание легирующего элемента с целью недопущения такого уменьшения ЭДУ, которое привело бы к смене механизма деформации.

На рекристаллизацию также влияет накопленная энергия деформации [18]. В ряде материалов БПД может привести к развитию релаксационных процессов, таких как динамический возврат и динамическая рекристаллизация [3; 5; 19]. В результате этих процессов при увеличении истинной деформации может наблюдаться снижение запасенной энергии деформации, а следовательно, уменьшение движущей силы рекристаллизации.

Цель работы – изучение влияния легирования Ni–2 ат. % Cr на формирование СМК-структуры, величину накопленной энергии при деформации СПД, а также на термическую стабильность полученной структуры при нагреве.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения исследования были выбраны монокристаллический никель (99,98 мас. % Ni) и поликристаллический однофазный сплав Ni–Cr с содержанием хрома 2 ат. % (Ni–2Cr). Образцы имели диаметр 5 мм и толщину 0,3 мм. Их деформировали СПД в наковальнях Бриджмена при комнатной температуре под давлением 8 ГПа осадкой и с поворотом наковальни: для Ni – от 15° до 7 оборотов, а для Ni–2Cr – от 15° до 10 оборотов. Расчет истинной деформации проводился по формуле

$$e = \ln \left(1 + \left(\frac{\varphi r}{h_i} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} + \ln \left(\frac{h_0}{h_i} \right),$$

где φ – угол поворота наковальни, рад.;

r – радиус от центра образца, мм;

h_0 – толщина образца до деформации, мм;

h_i – толщина образца после деформации на i -радиусе, мм.

Твердость исследованных материалов измеряли после деформации с помощью прибора МЕТОЛАБ 502 при нагрузке 0,5 Н по двум взаимно перпендикулярным диаметрам образца с шагом 0,25 мм. Значения твердости усредняли по интервалам истинной деформации

$\Delta e=0,4$. Границы стадий деформации определяли по точкам перегиба на зависимости твердости от квадратного корня из истинной деформации $H=f(e^{1/2})$ в соответствии с методикой, изложенной в [20]. Для оценки механических свойств нано- и субмикроструктурных материалов в качестве напряжения течения использовали значения твердости, как обосновано в работе [21]. Перед измерением твердости образцы подвергали шлифовке и электролитической полировке.

Калориметрические исследования проводили с помощью термоанализатора STA 449 F3 со скоростью нагрева 20 °С/мин в интервале температур 25–1000 °С. Проводили два последовательных нагрева в одинаковом диапазоне температур с охлаждением образца до комнатной температуры после каждого нагрева. При первом нагревании на кривых регистрировали пики тепловыделения. Температуры пиков определяли методом секущих, а величину выделившейся тепловой энергии – как площадь под пиком. Далее данную энергию ассоциировали с запасенной энергией деформации [22]. Повторный нагрев проводили для того, чтобы убедиться, что процесс выделения тепла был необратимым. Погрешность при определении величины выделившейся энергии при калориметрических измерениях не превышала 2,5 %.

Отжиг образцов проводили в вакуумной печи при следующих температурах: для Ni – 200–350 °С с шагом 50 °С в течение 1 ч; для Ni–2Cr – 200–400 °С с шагом 100 °С в течение 1 ч. Для отжига выбрали образцы с максимальной запасенной энергией (для Ni – $e=7,0$, а для Ni–2Cr – $e=9,3$, что соответствует повороту наковальни на 2 и на 10 оборотов) и образцы с СМК-структурой, в которых не достигнут максимум запасенной энергии (для чистого никеля – с поворотом наковальни на 7 оборотов ($e=8,3$), а для Ni–2Cr – на 5 оборотов ($e=8,5$)).

Полученные структуры оценивали при помощи сканирующих электронных микроскопов QUANTA 200 и TESCAN MIRA и просвечивающего электронного микроскопа JEM200CX. С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследовали структуру на расстоянии 1,0 мм от центра образцов. По результатам СЭМ определяли спектры углов разориентировки, размеры зерен. С помощью просвечивающей электронной микроскопии исследовали структуру на расстояниях 1,5 мм от центра образцов. Размеры элементов структуры (дислокационных ячеек, микрокристаллитов и рекристаллизованных зерен) определяли по светлопольным изображениям, а также по темнопольным изображениям в рефлексе типа {111} по результатам более 400 измерений, что обеспечивало погрешность менее 10 %.

Обработку результатов проводили с использованием программы STATISTICA.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1 представлен график зависимости твердости от истинной деформации исследуемых материалов. Видно, что легирование 2 % Cr лишь незначительно влияет на деформационное упрочнение Ni в области относительно малых деформаций (до $e=6$). При $e>6$ легирование обеспечивает повышение коэффициента

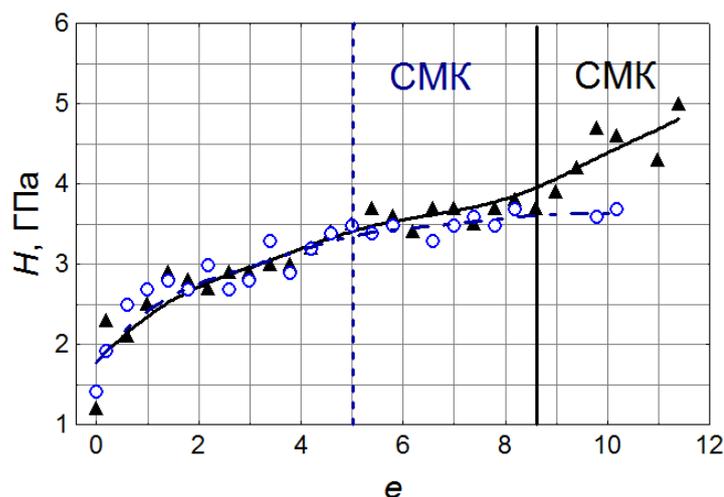


Рис. 1. Зависимость твердости от истинной деформации: \circ – чистый Ni; \blacktriangle – сплав Ni–2Cr
 Fig. 1. Microhardness dependence on true strain: \circ – pure Ni; \blacktriangle – Ni–2Cr alloy

роста твердости, в Ni же фиксируется стабилизация твердости после $e=5$.

Для выделения стадий деформации в исследованных материалах были получены зависимости, приведенные на рис. 2. Для чистого Ni было выделено 3 стадии, их смена происходит при $e=0,8$ и $e=5$. Для сплава, содержащего 2% Cr, получено всего 2 стадии, переход от одной стадии к другой в Ni–2Cr произошел при $e=8,5$.

На рис. 3 представлены структуры чистого Ni и сплава Ni–2Cr, деформированных в настоящей работе. Видно, что эволюция структуры чистого никеля проходит через три этапа. Сначала формируется структура ячеистой типа до $e=0,8$ (рис. 3 а). В промежутке $0,8 < e < 5$ в структуре формируются отдельные микрокристаллиты с высокоугловыми границами, что является признаком структуры смешанного типа (рис. 3 б). А после $e=5$ в структуре присутствуют исключительно микрокристаллиты, что является признаком достижения СМК-структуры (рис. 3 в). В отличие от чистого никеля, в Ni–2Cr стадия ячеистой структуры не была зафиксирована, поэтому в данном сплаве выделена

только одна граница, при которой смешанная структура сменяется СМК-структурой при $e=8,5$ (рис. 3 д, 3 е).

На рис. 4 приведена зависимость среднего размера элементов структуры от истинной деформации. Установлено, что легирование хромом в количестве 2% не приводит к уменьшению размеров микрокристаллитов в однофазном сплаве Ni–2Cr по сравнению с чистым никелем: после $e=9$ средний размер микрокристаллитов в обоих случаях составляет $(0,14 \pm 0,01)$ мкм. Видно, что выход зависимостей, приведенных на рис. 4, на насыщение по измельчению характерен для обоих исследованных материалов.

На рис. 5 видно, что запасенная энергия (E) в исследуемых материалах непрерывно возрастает с увеличением деформации до $e=7$ в чистом Ni и $e=9$ в Ni–2Cr, а при продолжении деформации на стадии СМК-структуры в обоих материалах снижается. Таким образом, максимальная запасенная энергия зафиксирована после деформации $e=7,0$ для Ni и $e=9,3$ для Ni–2Cr, что соответствует поворотам наковальни на 2 и на 10 оборотов.

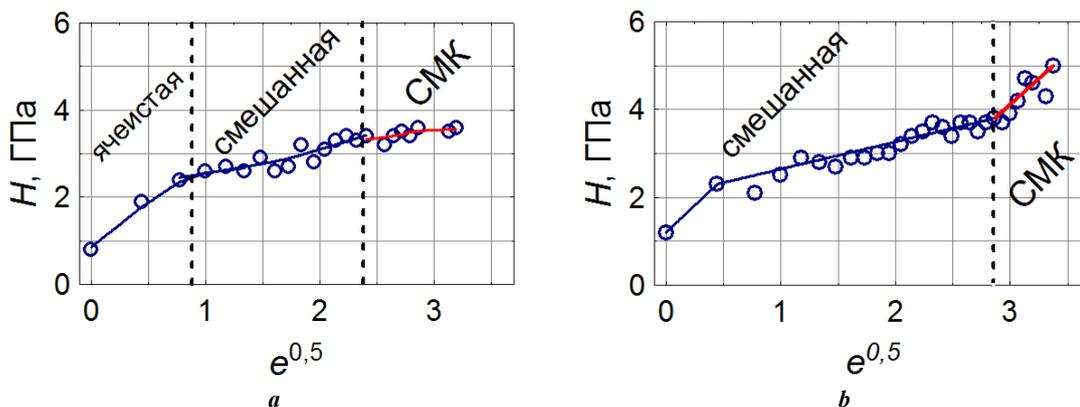


Рис. 2. График зависимости твердости от квадратного корня из истинной деформации:
 а – чистый Ni; б – сплав Ni–2Cr

Fig. 2. Diagram of microhardness dependence on the square root of true strain: а – pure Ni; б – Ni–2Cr alloy

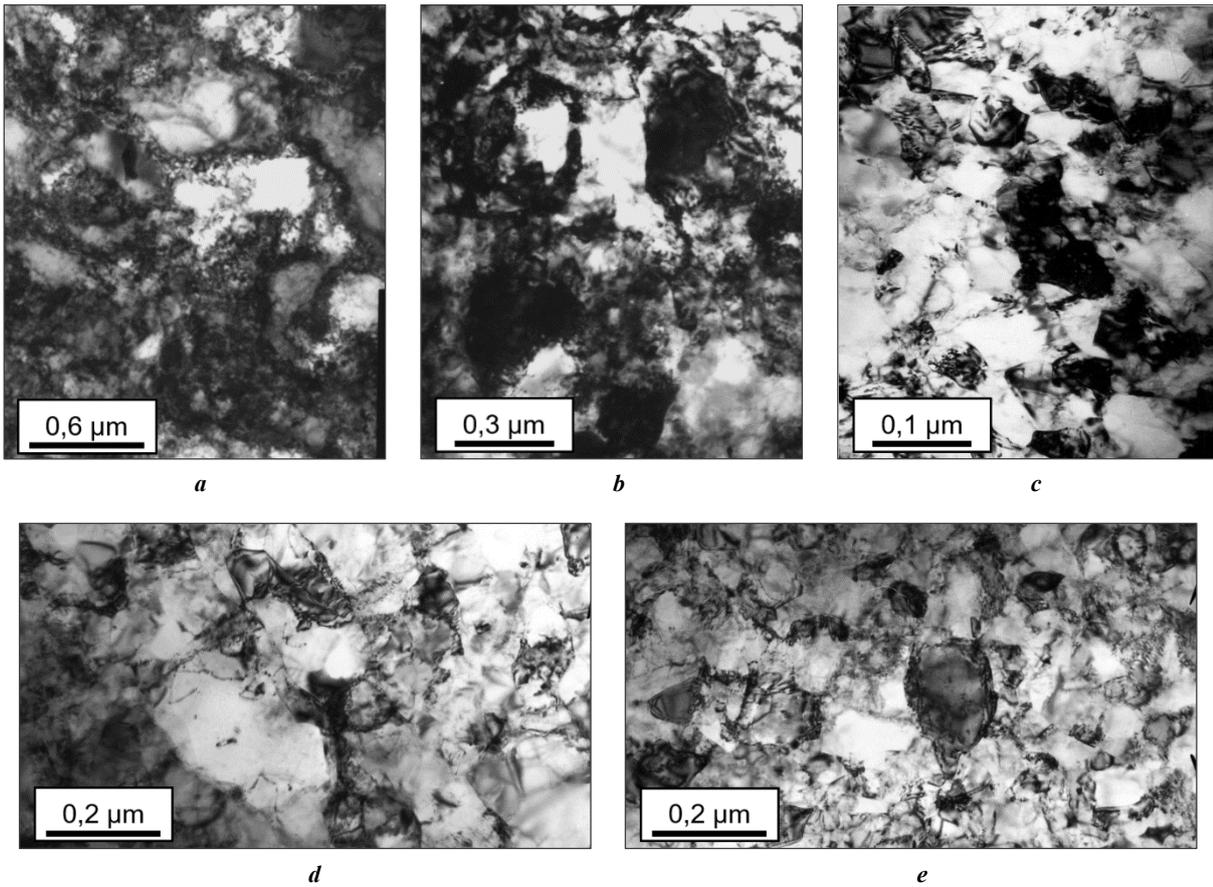


Рис. 3. Тонкая структура чистого никеля и сплава Ni–2Cr, деформированных СПД:
a – Ni, $e=0,3$; **b** – Ni, $e=4,2$; **c** – Ni, $e=6,9$; **d** – Ni–2Cr, $e=4,0$; **e** – Ni–2Cr, $e=8,6$
Fig. 3. Fine structure of pure nickel and Ni–2Cr alloy deformed by high-pressure torsion:
a – Ni, $e=0.3$; **b** – Ni, $e=4.2$; **c** – Ni, $e=6.9$; **d** – Ni–2Cr, $e=4.0$; **e** – Ni–2Cr, $e=8.6$

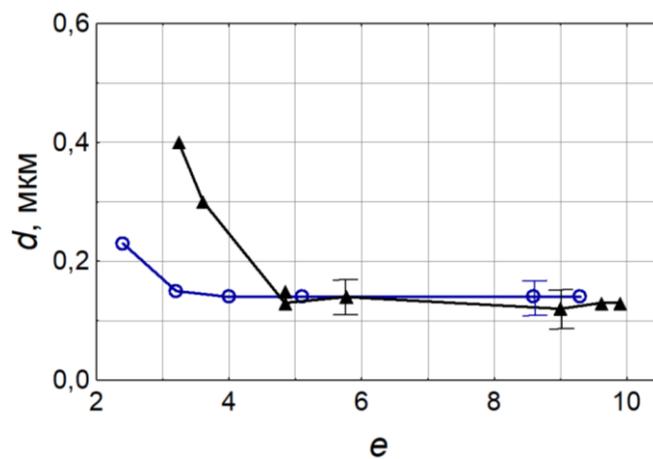


Рис. 4. Зависимость среднего размера элементов структуры от истинной деформации:
 ○ – чистый Ni; ▲ – сплав Ni–2Cr
Fig. 4. Dependence of average size of structural elements on true strain:
 ○ – pure Ni; ▲ – Ni–2Cr alloy

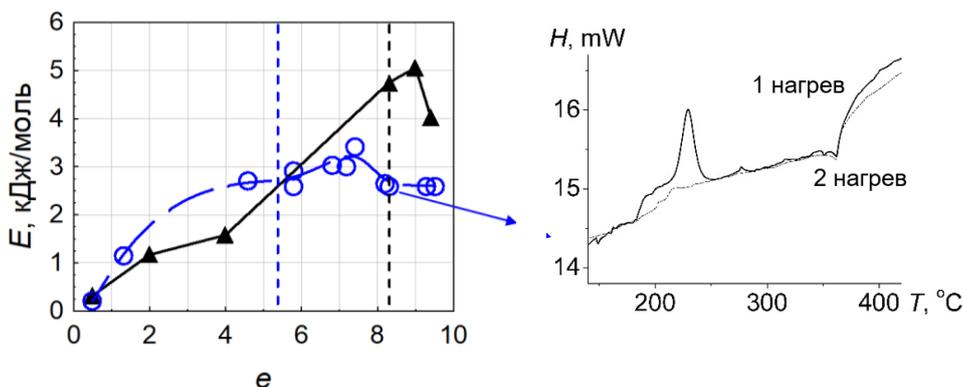


Рис. 5. Зависимость запасенной энергии деформации от истинной деформации: \circ – чистый Ni; \blacktriangle – сплав Ni–2Cr; на вставке пример ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) кривой для Ni, деформированного на 5 оборотов наковальни

Fig. 5. Dependence of stored strain energy on true strain: \circ – pure Ni; \blacktriangle – Ni–2Cr alloy; the inset shows an example of a DSC (differential scanning calorimetry) curve for Ni deformed by 5 anvil revolutions

На рис. 6 приведены изображения структуры чистого никеля после деформации и отжига. Отжиг чистого никеля при 150 °C приводит к началу рекристаллизации (рис. 6 а). Средний размер элементов структуры – 0,2 мкм. Повышение температуры отжига до 200 °C приводит к завершению рекристаллизации (рис. 6 б). Средний размер рекристаллизованных зерен составляет 6 мкм, тогда как максимальный размер рекристаллизованных зерен около 40 мкм. После отжига при 300 °C наблюдается уменьшение среднего размера рекристаллизованных зерен до 5,5 мкм, по-видимому, благодаря появлению зародышей по механизму термической активации (рис. 6 с). При температуре отжига 350 °C скорость роста зерен становится больше скорости зарождения новых центров рекристаллизации (рис. 6 д), и средний размер зерна вновь растет.

На рис. 7 видно, что в никеле средний размер зерна, полученного в результате отжига материала с максимальной (2 оборота) и более низкой (7 оборотов) запасенной энергией деформации, практически одинаковый. Температура начала быстрого роста зерна также не зависит от величины деформации (запасенной энергии). Таким образом, влияния различия запасенной энергии деформации на рекристаллизацию в чистом никеле с СМК-структурой не обнаружено.

В сплаве Ni–2Cr после отжига при 200 °C присутствуют отдельные рекристаллизованные зерна размером около 0,7 мкм (рис. 8 а, 8 б). Средний размер элементов структуры не сильно изменился относительно размера микрокристаллитов в деформированном состоянии и составляет $(0,16 \pm 0,03)$ мкм. Это показывает, что количество рекристаллизованных зерен невелико.

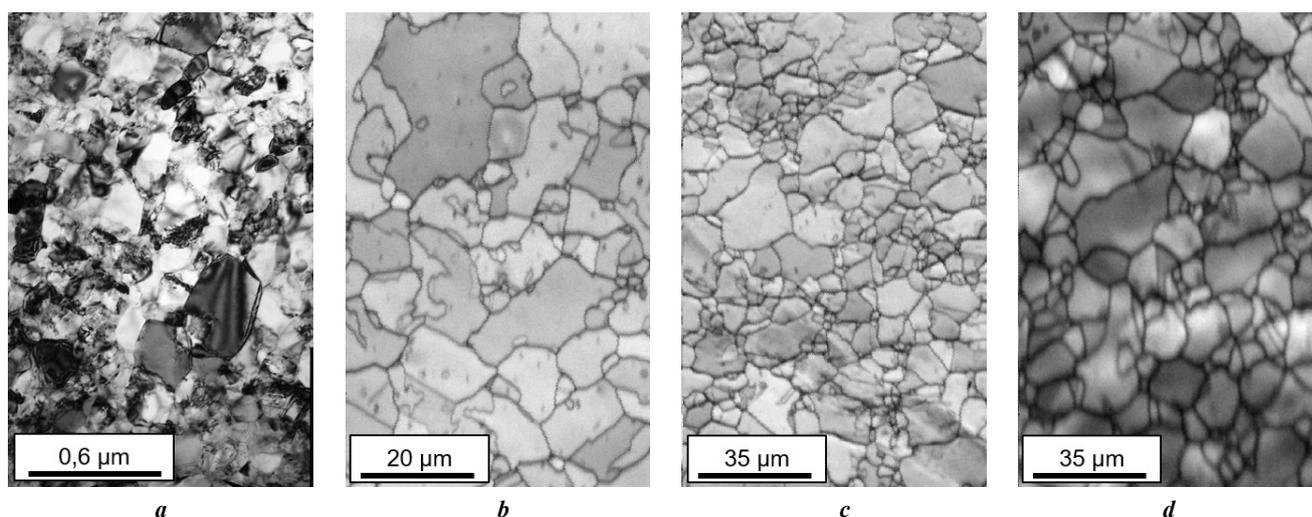


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения структуры чистого никеля, деформированного с $e=7$ (2 оборота наковальни), и последующего отжига при: **a** – 150 °C; **b** – 200 °C; **c** – 300 °C; **d** – 350 °C

Fig. 6. Electron microscope images of the structure of pure nickel deformed with $e=7$ (2 anvil revolutions) and following annealing at: **a** – 150 °C; **b** – 200 °C; **c** – 300 °C; **d** – 350 °C

Таким образом, рекристаллизация в данном материале только начинается при температуре 200 °С.

В свою очередь, отжиг при 300 °С показывает, что в сплаве Ni-2Cr рекристаллизация протекает более полно после деформации с $\epsilon=9,3$ (10 оборотов наковаляни, рис. 8 с). При этом в образце, который был деформирован сдвигом под давлением на 5 оборотов, сохраняется большая доля нерекристаллизованной матрицы (рис. 8 d). В структуре наблюдаются большие

участки деформированной структуры, а также отдельные зерна размером более 1 мкм, в которых отсутствуют дислокации. На СЭМ-изображениях видно, что отжиг привел к формированию бимодальной структуры (рис. 9). Средний размер элементов структуры для обеих обработок близок: 1,2 мкм после деформации с $\epsilon=8,5$ и 0,8 мкм с $\epsilon=9,3$, тогда как максимальный размер отличается в 2 раза и составляет 5 и 9 мкм соответственно.

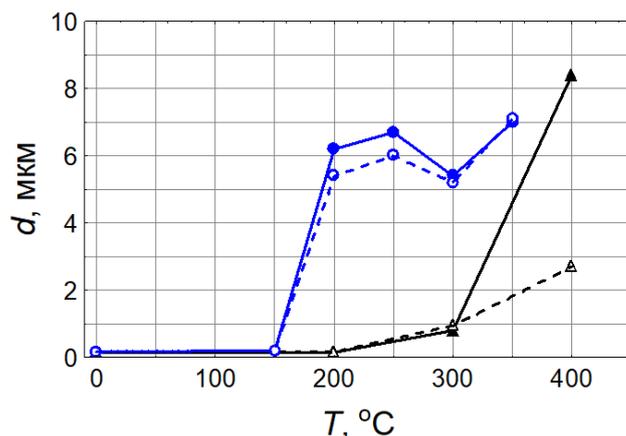


Рис. 7. Зависимость среднего размера элементов структуры от температуры отжига: ● – чистый Ni; ▲ – сплав Ni-2Cr; закрашенные маркеры соответствуют деформации, при которой запасенная энергия максимальна, согласно данным ДСК
Fig. 7. Dependence of average size of structural elements on annealing temperature: ● – pure Ni; ▲ – Ni-2Cr alloy; filled markers correspond to the deformation when the stored energy is maximum according to DSC data

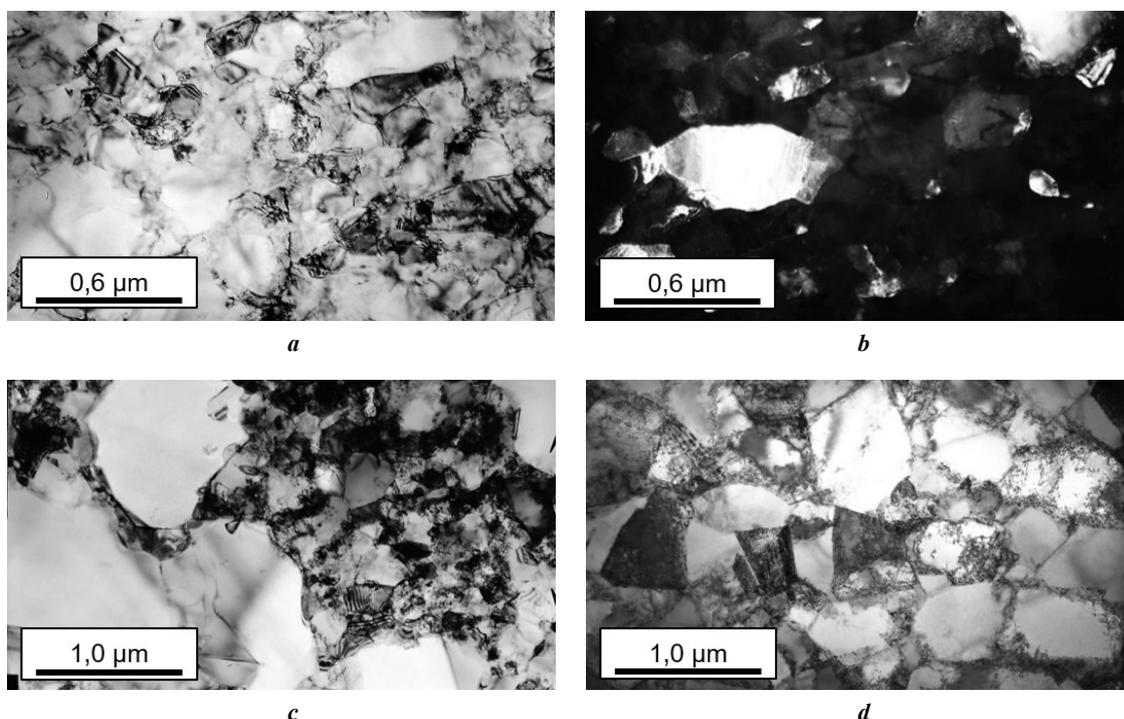


Рис. 8. Микроструктура сплава Ni-2Cr после деформации и последующего отжига при 200 (a, b) и 300 °С (c, d):
a – светлопольное изображение, $\epsilon=8,5$; b – темнопольное изображение, $\epsilon=8,5$;
c – светлопольное изображение, $\epsilon=9,3$; d – светлопольное изображение, $\epsilon=8,5$
Fig. 8. Microstructure of the Ni-2Cr alloy after deformation and subsequent annealing at 200 (a, b) and 300 °С (c, d):
a – bright-field image, $\epsilon=8.5$; b – dark-field image, $\epsilon=8.5$; c – bright-field image, $\epsilon=9.3$; d – bright-field image, $\epsilon=8.5$

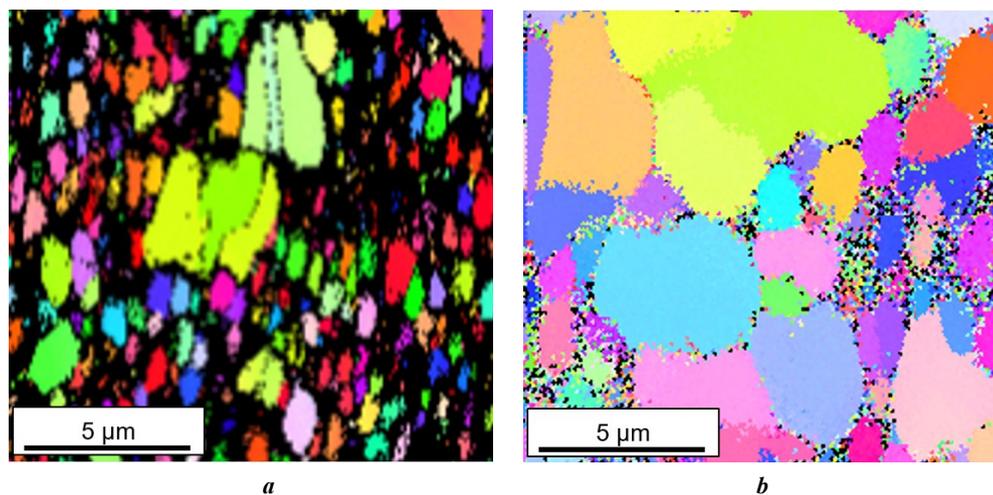


Рис. 9. Ориентационная карта в цветах обратной полюсной фигуры сплава Ni–2Cr после деформации и последующего отжига при 300 °C: **a** – $e=8,5$; **b** – $e=9,3$
Fig. 9. Orientation map in colours of the inverse pole figure of the Ni–2Cr alloy after deformation and subsequent annealing at 300 °C: **a** – $e=8.5$; **b** – $e=9.3$

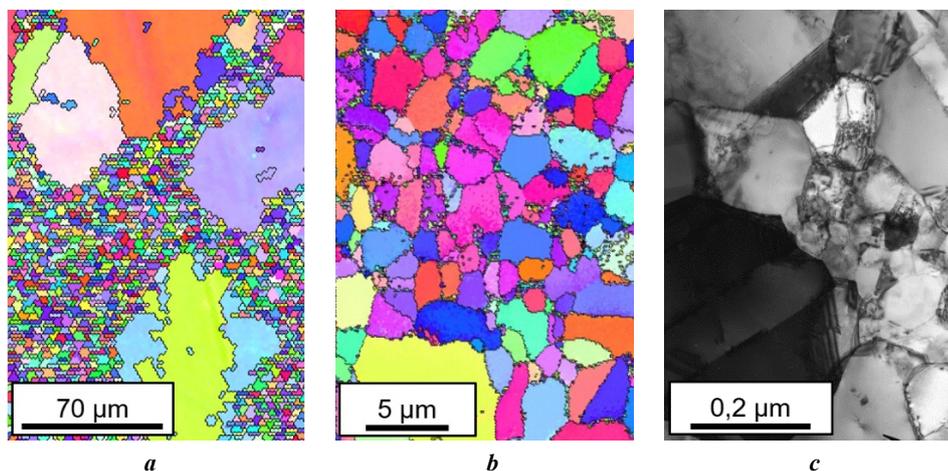


Рис. 10. Ориентационная карта в цветах обратной полюсной фигуры и тонкая структура сплава Ni–2Cr после деформации и последующего отжига при 400 °C: **a** – $e=9,3$; **b**, **c** – $e=8,5$; **a**, **b** – СЭМ; **c** – ПЭМ
Fig. 10. Orientation map in colours of the inverse pole figure and fine structure of the Ni–2Cr alloy after deformation and subsequent annealing at 400 °C: **a** – $e=9.3$; **b**, **c** – $e=8.5$; **a**, **b** – SEM; **c** – TEM

Повышение температуры отжига до 400 °C увеличивает размерную неоднородность структуры сплава с 2% Cr, деформированного как на 5, так и на 10 оборотов наковальни (рис. 10), наряду с крупными зернами наблюдаются мелкие кристаллиты. Видно, что после деформации на 10 оборотов и отжига при 400 °C появились отдельные крупные зерна размером более 50 мкм (рис. 10 а), средний размер зерна составляет примерно 8 мкм. После деформации на 5 оборотов и отжига при 400 °C также наблюдаются относительно крупные зерна размером до 8 мкм и небольшие области нерекристаллизованной структуры (рис. 10 б, 10 с), но средний размер зерна в несколько раз меньше – 2,5 мкм. Таким образом, в данном сплаве первичная рекристаллизация не завершается и при 400 °C. Для сплава Ni–2Cr зависимости среднего размера элементов

структуры от температуры отжига, полученные методами СЭМ и ПЭМ, приведены на рис. 7.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Деформация чистого никеля на стадии СМК-структуры не приводит к изменению твердости (рис. 1). При этом размеры элементов структуры никеля также сохраняются постоянными (рис. 4), а калориметрические исследования показывают снижение запасенной энергии деформации (рис. 5). На основании этих результатов можно заключить, что в никеле, деформируемом СПД на стадии СМК-структуры, доминирующим структурообразующим процессом является динамический возврат. Это согласуется с данными, известными из литературы [23].

Результаты работы подтвердили, что легирование небольшим количеством хрома не вызвало изменения механизма деформации, который наблюдается, например, в сплаве Ni–20Cr [24]. В настоящей работе удалось выявить влияние твердорастворного упрочнения на формирование структуры исследованных материалов при деформации и последующем отжиге. В сплаве Ni–2Cr достижение СМК-структуры происходит при значительно более высокой истинной деформации ($\epsilon=8,5$), чем в чистом Ni ($\epsilon=5$). При этом деформация на стадии СМК-структуры не приводит к стабилизации значения твердости сплава, однако средний размер элементов СМК-структуры, как и в никеле, не изменяется (рис. 1 и 2). Несмотря на стабилизацию размеров в Ni–2Cr, согласно калориметрическим исследованиям, запасенная энергия изменяется: растет до $\epsilon=9,3$ (10 оборотов наковальни), а затем снижается. Следовательно, структура продолжает меняться. Снижение запасенной энергии деформации на стадии СМК-структуры свидетельствует о протекании динамического возврата в сплаве (рис. 5). Однако рост твердости показывает, что в этом случае динамический возврат не является доминирующим процессом.

Отжиг СМК-никеля показал, что рекристаллизация начинается при 150 °С (рис. 6 а) и протекает как рост отдельных центров. Это приводит к сильной разнотекстурности: небольшое количество крупных зерен находится в мелкозернистой матрице. Рекристаллизация завершается при 200 °С (рис. 6 б). После отжига при 300 °С наблюдается уменьшение среднего размера рекристаллизованных зерен (рис. 6 с). Похожий эффект был зафиксирован в работе [15] в результате отжига СМК-структуры железа. В последнем случае уменьшение размеров было связано с появлением термически активированных зародышей рекристаллизации. Дальнейшее увеличение температуры отжига никеля показывает тенденцию к огрублению зеренной структуры (рис. 6 д).

Легирование никеля 2 ат. % хрома повышает температуру начала рекристаллизации с 150 до 200 °С, а температуру начала интенсивного роста зерна – с 150 до 300 °С (рис. 7 и 8). Поэтому можно заключить, что твердорастворное упрочнение повысило термическую стабильность СМК-структуры. Так же как и в Ni, в сплаве Ni–2Cr рекристаллизация протекает по механизму опережающего роста отдельных центров, что не позволяет получить однородную субмикроструктурную структуру, как, например, в железе [14; 15]. Температуру окончания рекристаллизации в сплаве Ni–2Cr в данной работе зафиксировать не удалось.

В чистом никеле изменение запасенной энергии деформации на стадии СМК-структуры не влияет на рекристаллизацию, тогда как в Ni–2Cr запасенная энергия деформации влияет на размер рекристаллизованного зерна: большей запасенной энергии соответствует больший размер рекристаллизованного зерна (рис. 7).

ВЫВОДЫ

1. При деформации методом «сдвиг под давлением» в сплаве Ni–2Cr, в отличие от чистого никеля, наблюдается непрерывный рост твердости во всем исследованном интервале деформации. Легирование хромом зна-

чительно сдерживает переход на стадию СМК-структуры: в сплаве Ni–2Cr переход на стадию субмикроструктурной структуры происходит при истинной деформации $\epsilon=8,5\pm 0,3$ – более высокой, чем для чистого никеля ($\epsilon=5,3$).

2. Легирование никеля хромом в количестве 2 ат. % не приводит к увеличению дисперсности субмикроструктурной структуры, в обоих случаях после деформации с $\epsilon=9$ размер микроструктурных элементов составляет $(0,14\pm 0,01)$ мкм.

3. Легирование хромом оказывает влияние на температуру рекристаллизации никеля. Температура начала рекристаллизации никеля с субмикроструктурной структурой составляет 150 °С, а сплава Ni–2Cr – 200 °С. Температура начала интенсивного роста зерна увеличивается со 150 °С в чистом никеле до 300 °С в сплаве Ni–2Cr.

4. В сплаве Ni–2Cr предварительная деформация методом «сдвиг под давлением» и запасенная при этом энергия влияют на размер рекристаллизованного зерна. В результате отжига сплава Ni–2Cr, в котором в ходе деформации была накоплена максимальная энергия, наблюдается наибольшее рекристаллизованное зерно, а также высокая размерная неоднородность структуры, тогда как в чистом никеле зависимость не обнаружена.

5. В обоих исследованных материалах рекристаллизация субмикроструктурной структуры протекает путем опережающего роста отдельных центров. Это делает невозможным получение однородной по размеру субмикроструктурной рекристаллизованной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk Nanostructured Materials from Severe Plastic Deformation // *Progress in Materials Science*. 2000. Vol. 45. № 2. P. 103–189. DOI: [10.1016/S0079-6425\(99\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00007-9).
2. Valiev R.Z., Estrin Yu., Horita Z., Langdon T.G., Zehetbauer M.J., Zhu Yuntian. Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation: Ten Years Later // *JOM*. 2016. Vol. 68. P. 1216–1226. DOI: [10.1007/s11837-016-1820-6](https://doi.org/10.1007/s11837-016-1820-6).
3. Cao Yang, Ni Song, Liao Xiaozhou, Song Min, Zhu Yuntian. Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2018. Vol. 133. P. 1–59. DOI: [10.1016/j.mser.2018.06.001](https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.06.001).
4. 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).
5. Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using High-Pressure Torsion for Metal Processing: Fundamentals and Applications // *Progress in Materials Science*. 2008. Vol. 53. № 6. P. 893–979. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2008.03.002](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.03.002).
6. Degtyarev M., Chashchukhina T., Voronova L., Gaponseva T., Levit V. Evolution of microstructure and microtexture upon recrystallization of submicrocrystalline niobium // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2020. Vol. 86. Article number 105117. DOI: [10.1016/j.ijrmhm.2019.105117](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105117).

7. Смирнова Н.А., Левит В.И., Пилогин В.П., Кузнецов Р.И., Давыдова Л.С., Сазонова В.А. Эволюция структуры ГЦК монокристаллов при больших пластических деформациях // *Физика металлов и металловедение*. 1986. Т. 61. № 6. С. 1170–1177. EDN: [UCKEJT](#).
8. Гапонцева Т.М., Дегтярев М.В., Пилогин П.В., Чашухина Т.И., Воронова Л.М., Пацелов А.М. Влияние температуры деформации в наковальнях Бриджмена и исходной ориентировки на эволюцию структуры монокристаллического ниобия // *Физика металлов и металловедение*. 2016. Т. 117. № 4. С. 349–361. DOI: [10.7868/S0015323016040069](#).
9. Voronova L.M., Chashchukhina T.I., Gapontseva T.M., Patselov A.M., Pilyugin V.P., Degtyarev M.V. Effect of single-crystal orientation on the molybdenum structure and hardness upon high pressure torsion // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2022. Vol. 103. Article number 105754. DOI: [10.1016/j.ijrmhm.2021.105754](#).
10. Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Нохрин А.В., Макаров И.М., Грязнов М.Ю. Рекристаллизация в микроструктурных меди и никеле, полученных методами РКУ-прессования. III. Аномальный рост зерен. Модель // *Физика металлов и металловедение*. 2004. Т. 97. № 1. С. 3–8. EDN: [OXKNZJ](#).
11. Zhou Xin, Li Xiuyan, Lu Ke. Stabilizing nanograins in metals with grain boundary relaxation // *Scripta Materialia*. 2020. Vol. 187. P. 345–349. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2020.06.047](#).
12. Zhou Xin, Li Xiuyan, Lu Ke. 70 nm: The most unstable grain size in Cu prepared by surface mechanical grinding treatment // *Nano Materials Science*. 2020. Vol. 2. № 1. P. 32–38. DOI: [10.1016/j.nanoms.2020.01.001](#).
13. Zhou Xin, Li Xiuyan, Lu Ke. Enhanced thermal stability of nanograined metals below a critical grain size // *Science*. 2018. Vol. 360. № 6388. P. 526–530. DOI: [10.1126/science.aar6941](#).
14. Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Губернаторов В.В., Чашухина Т.И. О термической стабильности микроструктурной структуры в однофазных металлических материалах // *Доклады Академии наук*. 2002. Т. 386. № 2. С. 180–183. EDN: [MPLCLS](#).
15. Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чашухина Т.И. Рекристаллизация ультрадисперсной структуры чистого железа, сформированной на разных стадиях деформационного наклепа // *Физика металлов и металловедение*. 2007. Т. 104. № 3. С. 275–286. EDN: [IASANZ](#).
16. Guo X.K., Luo Z.P., Li X.Y., Lu K. Plastic deformation induced extremely fine nano-grains in nickel // *Materials Science and Engineering: A*. 2021. Vol. 802. Article number 140664. DOI: [10.1016/j.msea.2020.140664](#).
17. Макаров А.В., Коршунов Л.Г. Металлофизические основы наноструктурирующей фрикционной обработки сталей // *Физика металлов и металловедение*. 2019. Т. 120. № 3. С. 327–336. DOI: [10.1134/S0015323018120124](#).
18. Haessner F. *Recrystallization of Metallic Materials*. Stuttgart: Riederer-Verlag, 1978. 293 p.
19. Дегтярев М.В., Пилогин В.П., Чашухина Т.И., Воронова Л.М. Структура железа, деформированного кручением под давлением при 250°C // *Физика металлов и металловедение*. 2019. Т. 120. № 12. С. 1292–1298. DOI: [10.1134/S0015323019120040](#).
20. Трефилов В.И., Моисеев В.Ф., Печковский Э.П., Горная И.Д., Васильев А.Д. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов. Киев: Наукова думка, 1987. 248 с.
21. Lee Seungwon, Horita Z. High-Pressure Torsion for Pure Chromium and Niobium // *Materials Transactions*. 2012. Vol. 53. № 1. P. 38–45. DOI: [10.2320/matertrans.MD201131](#).
22. Zhang Yubin, Mishin O.V. Stored energy and recrystallized microstructures in nickel processed by accumulative roll bonding to different strains // *Materials Characterization*. 2017. Vol. 129. P. 323–328. DOI: [10.1016/j.matchar.2017.05.024](#).
23. Langdon T.G. Twenty-five years of ultrafine-grained materials: Achieving exceptional properties through grain refinement // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61. № 19. P. 7035–7059. DOI: [10.1016/j.actamat.2013.08.018](#).
24. Dudova N., Belyakov A., Kaibyshev R. Recrystallization behavior of a Ni–20%Cr alloy subjected to severe plastic deformation // *Materials Science and Engineering: A*. 2012. Vol. 543. P. 164–172. DOI: [10.1016/j.msea.2012.02.067](#).

REFERENCES

1. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk Nanostructured Materials from Severe Plastic Deformation. *Progress in Materials Science*, 2000, vol. 45, no. 2, pp. 103–189. DOI: [10.1016/S0079-6425\(99\)00007-9](#).
2. Valiev R.Z., Estrin Yu., Horita Z., Langdon T.G., Zehetbauer M.J., Zhu Yuntian. Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation: Ten Years Later. *JOM*, 2016, vol. 68, pp. 1216–1226. DOI: [10.1007/s11837-016-1820-6](#).
3. Cao Yang, Ni Song, Liao Xiaozhou, Song Min, Zhu Yuntian. Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2018, vol. 133, pp. 1–59. DOI: [10.1016/j.mser.2018.06.001](#).
4. 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](#).
5. Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using High-Pressure Torsion for Metal Processing: Fundamentals and Applications. *Progress in Materials Science*, 2008, vol. 53, no. 6, pp. 893–979. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2008.03.002](#).
6. Degtyarev M., Chashchukhina T., Voronova L., Gapontseva T., Levit V. Evolution of microstructure and microtexture upon recrystallization of submicrocrystalline niobium. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, vol. 86, article number 105117. DOI: [10.1016/j.ijrmhm.2019.105117](#).
7. Smirnova N.A., Levit V.I., Pilyugin V.P., Kuznetsov R.I., Davydova L.S., Sazonova V.A. Evolution of the structure of F.C.C. single crystals under high plastic deformations. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1986, vol. 61, no. 6, pp. 1170–1177. EDN: [UCKEJT](#).

8. Gapontseva T.M., Degtyarev M.V., Pilyugin V.P., Chashchukhina T.I., Voronova L.M., Patselov A.M. Effect of temperature of HPT deformation and the initial orientation on the structural evolution in single-crystal niobium. *The Physics of Metals and Metallography*, 2016, vol. 117, no. 4, pp. 336–347. DOI: [10.1134/S0031918X16040062](https://doi.org/10.1134/S0031918X16040062).
9. Voronova L.M., Chashchukhina T.I., Gapontseva T.M., Patselov A.M., Pilyugin V.P., Degtyarev M.V. Effect of single-crystal orientation on the molybdenum structure and hardness upon high pressure torsion. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, vol. 103, article number 105754. DOI: [10.1016/j.ijrmhm.2021.105754](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105754).
10. Chuvildeev V.N., Kopylov V.I., Nokhrin A.V., Makarov I.M., Gryaznov M.Yu. Recrystallization in microcrystalline copper and nickel produced by equal-channel angular pressing: III. Abnormal grain growth: a model. *The Physics of Metals and Metallography*, 2004, vol. 97, no. 1, pp. 1–6. EDN: [LIRFML](https://www.edn.ru/LIRFML).
11. Zhou Xin, Li Xiuyan, Lu Ke. Stabilizing nanograins in metals with grain boundary relaxation. *Scripta Materialia*, 2020, vol. 187, pp. 345–349. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2020.06.047](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.06.047).
12. Zhou Xin, Li Xiuyan, Lu Ke. 70 nm: The most unstable grain size in Cu prepared by surface mechanical grinding treatment. *Nano Materials Science*, 2020, vol. 2, no. 1, pp. 32–38. DOI: [10.1016/j.nanoms.2020.01.001](https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2020.01.001).
13. Zhou Xin, Li Xiuyan, Lu Ke. Enhanced thermal stability of nanograined metals below a critical grain size. *Science*, 2018, vol. 360, no. 6388, pp. 526–530. DOI: [10.1126/science.aar6941](https://doi.org/10.1126/science.aar6941).
14. Degtyarev M.V., Voronova L.M., Gubernatorov V.V., Chashchukhina T.I. On the thermal stability of the microcrystalline structure in single-phase metallic materials. *Doklady Physics*, 2002, vol. 47, no. 9, pp. 647–650. DOI: [10.1134/1.1512627](https://doi.org/10.1134/1.1512627).
15. Voronova L.M., Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I. Recrystallization of the ultradispersed structure of pure iron formed at different stages of the deformation-induced strain hardening. *The Physics of Metals and Metallography*, 2007, vol. 104, no. 3, pp. 262–273. DOI: [10.1134/S0031918X07090086](https://doi.org/10.1134/S0031918X07090086).
16. Guo X.K., Luo Z.P., Li X.Y., Lu K. Plastic deformation induced extremely fine nano-grains in nickel. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, vol. 802, article number 140664. DOI: [10.1016/j.msea.2020.140664](https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140664).
17. Makarov A.V., Korshunov L.G. Metallophysical foundations of nanostructuring frictional treatment of steels. *The Physics of Metals and Metallography*, 2019, vol. 120, no. 3, pp. 303–311. DOI: [10.1134/S0031918X18120128](https://doi.org/10.1134/S0031918X18120128).
18. Haessner F. *Recrystallization of Metallic Materials*. Stuttgart, Riederer-Verlag Publ., 1978. 293 p.
19. Degtyarev M.V., Pilyugin V.P., Chashchukhina T.I., Voronova L.M. Structure of iron deformed at 250°C by torsion under a pressure. *The Physics of Metals and Metallography*, 2019, vol. 120, no. 12, pp. 1193–1199. DOI: [10.1134/S0031918X19120044](https://doi.org/10.1134/S0031918X19120044).
20. Trefilov V.I., Moiseev V.F., Pechkovskiy E.P., Gornaya I.D., Vasilev A.D. *Deformatsionnoe uprochnenie i razrushenie polikristallicheskih metallov* [Work Hardening and Fracture of Polycrystalline Metals]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1987. 248 p.
21. Lee Seungwon, Horita Z. High-Pressure Torsion for Pure Chromium and Niobium. *Materials Transactions*, 2012, vol. 53, no. 1, pp. 38–45. DOI: [10.2320/matertrans.MD201131](https://doi.org/10.2320/matertrans.MD201131).
22. Zhang Yubin, Mishin O.V. Stored energy and recrystallized microstructures in nickel processed by accumulative roll bonding to different strains. *Materials Characterization*, 2017, vol. 129, pp. 323–328. DOI: [10.1016/j.matchar.2017.05.024](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.05.024).
23. Langdon T.G. Twenty-five years of ultrafine-grained materials: Achieving exceptional properties through grain refinement. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, no. 19, pp. 7035–7059. DOI: [10.1016/j.actamat.2013.08.018](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.08.018).
24. Dudova N., Belyakov A., Kaibyshev R. Recrystallization behavior of a Ni–20%Cr alloy subjected to severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, vol. 543, pp. 164–172. DOI: [10.1016/j.msea.2012.02.067](https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.02.067).

Thermal stability of a submicrocrystalline structure formed by high-pressure torsion in Ni and Ni–2 % Cr alloy

© 2023

Konstantin Yu. Karamyshev, engineer of the Laboratory of Precision Alloys and Intermetallic Compounds
M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg (Russia)

E-mail: karamyshev.imp@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-1752-2284>

Received 23.06.2023

Accepted 21.11.2023

Abstract: The main problem of submicrocrystalline (SMC) materials formed as a result of severe plastic deformation is their thermal stability. The large stored energy and the formation of strongly disordered microcrystallites in the structure lead to a decrease in the recrystallization onset temperature and, therefore, possibly decrease the structure stability. In the work, severe plastic deformation by high-pressure torsion and annealing of pure nickel and an alloy containing 2 at. % chromium were carried out. The structure of both deformed and annealed material was studied by scanning and transmission electron microscopy. The dependence of hardness on the square root of true strain and structure evolution were analyzed to identify the boundaries of the stages of structural states. The energy stored during deformation was estimated using differential scanning calorimetry by the amount of absorbed heat energy. The author studied the behaviour

of materials during annealing depending on the stored strain energy at the SMC structure stage. Three stages of structural states were identified in pure nickel: cellular, mixed, and SMC structure, while in the alloy containing 2 at. % chromium, a cellular structure stage was not detected. A decrease in the stored strain energy was found at the stage of the SMC structure for both materials. Alloying nickel with 2 at. % chromium increases its thermal stability, which increases the temperature when the grain growth becomes intensive by 150 °C. The amount of stored strain energy affects grain growth in the alloy containing 2 at. % chromium, whereas in pure nickel no effect was detected. In the Ni–Cr alloy, greater stored energy corresponds to larger recrystallized grain size.

Keywords: nickel; Ni–Cr alloy; high-pressure torsion; submicrocrystalline structure; stored strain energy.

Acknowledgements: The work was carried out within the state assignment of the Ministry of Education and Science of Russia (topic “Pressure”, No. 122021000032-5).

The author expresses gratitude to the employees of M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the UB of RAS: V.P. Pilyugin, PhD (Physics and Mathematics), Head of the High Pressure Physics Laboratory, for carrying out the deformation, and M.V. Degtyarev, Doctor of Sciences (Engineering), Head of the Department of Precision Metallurgy and Pressure Processing Technologies, for discussion of the results.

The research was carried out using the equipment of the Collaborative Access Center “Testing Center of Nanotechnology and Advanced Materials” of the IMP 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: Karamyshev K.Yu. Thermal stability of a submicrocrystalline structure formed by high-pressure torsion in Ni and Ni–2 % Cr alloy. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 4, pp. 41–51. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-4.

Сочетание криогенной деформации и электроимпульсной обработки как способ получения ультрамелкозернистых металлов

© 2023

*Маркушев Михаил Вячеславович**, доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией
Автократова Елена Викторовна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник
*Валеева Айгуль Хамматовна*¹, кандидат технических наук, научный сотрудник
*Валеев Иршат Шамилович*², кандидат технических наук, научный сотрудник
*Ильясов Рафис Раисович*³, младший научный сотрудник
*Крымский Станислав Вацлавович*⁴, кандидат технических наук, заведующий лабораторией
Ситдииков Олег Шамилович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа (Россия)

*E-mail: mvmark@imsp.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4305-4538>

²ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-5162-7324>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0195-1206>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1534-3239>

Поступила в редакцию 15.08.2023

Принята к публикации 01.12.2023

Аннотация: Проведен сравнительный анализ структуры и твердости чистых металлов с гранцентрированной кубической решеткой – алюминия, никеля и меди, подвергнутых комплексной термомеханической обработке (ТМО), включавшей изотермическую криогенную прокатку при температуре жидкого азота и последующую электроимпульсную обработку (ЭИО) токами высокой плотности. Рассмотрены основные этапы, особенности и преимущества ТМО, обеспечивающие сначала сильный наклеп обрабатываемого материала за счет деформации при отрицательных температурах, а затем его сверхбыстрый контактный электроимпульсный нагрев до заданной температуры. С использованием современных методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа проведено многоуровневое исследование структуры металлов после основных этапов ТМО с фиксацией широкого спектра ее линейных и угловых параметров. Выявлены кинетика и природа процессов трансформации структуры металлов при криопробатке и ЭИО, их движущая сила и контролирующие факторы, а также общие закономерности и температурные интервалы активации возврата и рекристаллизации деформационной структуры под воздействием электроимпульса. На основе результатов анализа структурно-механического поведения металлов сделан вывод о том, что сочетание большой пластической криогенной деформации с последующей однократной обработкой ультракороткими импульсами переменного тока является эффективным способом получения полуфабрикатов с регламентированными параметрами их структуры и свойств, в т. ч. высокопрочного ультрамелкозернистого проката. При этом феноменология и природа упрочнения/разупрочнения металлов при криогенной прокатке и последующей обработке импульсами тока аналогичны наблюдающимся при холодной прокатке и печном отжиге.

Ключевые слова: ГЦК-металлы; криогенная деформация; криогенная прокатка; электроимпульсная обработка; ультрамелкозернистая структура.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук».

Экспериментальные исследования были выполнены на базе Центра коллективного пользования ИПСМ РАН «Структурные и физико-механические исследования материалов».

Для цитирования: Маркушев М.В., Автократова Е.В., Валеева А.Х., Валеев И.Ш., Ильясов Р.Р., Крымский С.В., Ситдииков О.Ш. Сочетание криогенной деформации и электроимпульсной обработки как способ получения ультрамелкозернистых металлов // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 4. С. 53–62. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-5.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка эффективных промышленных методов повышения эксплуатационных свойств металлов и сплавов за счет контролируемых деформационных и термических воздействий на них, приводящих в том числе к уменьшению размеров кристаллитов (зерен и субзерен) до наноразмеров [1–3], является актуальной задачей современного материаловедения. К таким методам можно отнести термомеханическую обработку (ТМО), основан-

ную на сочетании криогенной прокатки (КП) и последующей электроимпульсной обработки (ЭИО) [4–6] и обеспечивающую как минимум формирование в обрабатываемом материале ультрамелкозернистой (УМЗ) (с размером зерна менее 10 мкм) структуры.

В настоящее время влияние снижения температуры при переходе от холодной (при комнатной температуре) к криогенной (при температуре 120 К и ниже) деформации на структуру и механическое поведение металлических материалов изучено достаточно полно.

В основном под ним понимают их дополнительное упрочнение за счет подавления динамического возврата и увеличения плотности дислокаций [7–9]. Кроме того, в ряде работ, например в [9–11], упрочнение также связывают с измельчением кристаллитов.

В то же время эффект от воздействия электрического тока на деформационную структуру металлов и сплавов изучен в значительно меньшей степени, особенно при использовании кратковременных импульсов тока высокой плотности [12] и применительно к криодеформированному материалу. В большинстве работ в этой области экспериментировали с постоянным током, причем при его длительном (до нескольких часов) воздействии [13; 14]. Проведение таких работ было обусловлено прежде всего потребностью в изучении особенностей влияния контактного электронагрева на структурно-механическое поведение объектов при их непосредственной деформационной обработке, а также поиском менее затратной альтернативы их бесконтактному (печному, индукционному) нагреву. К основному результату такого рода исследований можно отнести убедительную демонстрацию высокой эффективности при использовании электронагрева заготовок под деформацию и при постдеформационной термообработке [13; 14]. В работах [15–17] был описан так называемый электропластический эффект, «облегчающий» процесс пластического течения металла при непосредственном воздействии на него электрического тока, а также предложены варианты трактовки его природы.

В результате немногочисленных исследований, в которых реализовали кратковременное электроимпульсное воздействие, было установлено, что активация процессов возврата, полигонизации и рекристаллизации [18] в предварительно деформированных металлических материалах улучшает ряд их технологических свойств [15; 19; 20]. Причина очевидна – уменьшение прочности и повышение пластичности за счет снижения дефектности структуры и увеличения ее дисперсности [2; 18]. Однако в литературе имеется информация и о противоположных тенденциях изменений структуры, свидетельствующих о разнонаправленности эффекта ЭИО на структуру и свойства материалов. Например, в [21] отмечено подавление рекристаллизации в сталях при ЭИО.

Бытует мнение, что разупрочнение предварительно нагартованного материала при электроиндукционном нагреве сопровождается так называемым эффектом «электронного ветра» [22], способствующим увеличению подвижности дислокаций и ускоренному образованию центров рекристаллизации. Если последнее явление можно объяснить в рамках классических представлений о влиянии скорости нагрева на зародышеобразование при рекристаллизации [18], то природа первого до сих пор не имеет четкой физической интерпретации. К другой характерной особенности ЭИО относят скин-эффект [20; 22]. Он обусловлен неравномерным распределением электрического и теплового потоков внутри и на поверхности заготовки (проводника) под воздействием электрического импульса. В результате структура, сформированная на поверхности, может заметно отличаться от структуры внутри заготовки. При этом степень разнородности и глубина приповерхностного слоя напрямую зависят от природы обрабаты-

ваемого материала, формы и площади поперечного сечения проводника, а также от параметров ЭИО, в частности от энергии импульса [20; 22].

Исходя из общих соображений, ТМО, основанная на комбинации КП и ЭИО, должна быть наиболее востребована и эффективна для чистых металлов и твердых растворов. Причина заключается в том, что в таких объектах отсутствуют дисперсные частицы вторых фаз, которые выступают в качестве основного фактора ограничения перестройки в них дислокаций и роста (миграции границ) кристаллитов [18]. При ТМО металлов и твердых растворов их структурирование контролируется дислокационными реакциями, которые зачастую определяются энергией дефекта упаковки (ЭДУ). В наших предыдущих работах [23–26] уже был проведен анализ и частично опубликованы данные о феноменологии и характере структурно-механического поведения различных чистых ГЦК-металлов, подвергнутых прокатке до больших степеней при температуре жидкого азота и последующей однократной ЭИО с различными интегральными плотностями тока. При этом в отмеченных публикациях анализ полученных результатов был выполнен отдельно для каждого металла, и общая картина изменений их структуры и свойств, протекающих при ТМО, не была представлена.

Цель работы – дополнить опубликованные данные, выявить общие закономерности и обсудить характер структурно-механического поведения трех ГЦК-металлов – Al, Cu и Ni при криогенной прокатке и последующей электроимпульсной обработке с учетом различий в их температуре плавления и величине энергии дефекта упаковки.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материалов исследования использовали Al (99,99 %), Ni (99,5 %) и Cu (99,99 %). Криогенную деформацию до суммарной степени 90 % ($\epsilon=2,3$) полос, вырезанных из кованных и отоженных крупнозернистых заготовок, проводили на лабораторном изотермическом шестивалковом прокатном стане с диаметром съемных рабочих валков 64 мм. Изотермические условия прокатки обеспечивали предварительным охлаждением рабочих валков и заготовок в ванне с жидким азотом в течение 1 ч. Деформированные заготовки охлаждали после каждого прохода, а валки – после 4–5 проходов. Критерием достижения необходимой температуры служило отсутствие кипения азота. При этом гомологическая температура деформации составила около 0,05 для Ni, 0,06 для Cu и 0,08 для Al. Степень деформации за проход не превышала 7 % при скорости прокатки порядка 100 мм/с. Прокатанные полосы хранились в морозильной камере при температуре -18°C . Длительность их вылеживания при комнатной температуре при выполнении последующего этапа ТМО, а также работ по изготовлению объектов и анализу структуры и свойств металлов фиксировали с целью контроля степени их разупрочнения, вызванного отжигом при комнатной температуре.

ЭИО проводили на установке МИУ-20 на плоских образцах с рабочей частью 3×4 мм, вырезанных на электроискровом станке из криокатанных полос толщиной 0,4 мм вдоль направления их прокатки. Выбранная

толщина гарантировала отсутствие скин-эффекта в рабочей зоне образцов из всех металлов и равномерное распределение тепловых и электрических потоков по их сечению. Образцы фиксировали в зажимах, служивших тоководами при разряде батареи конденсаторов. Импульс тока регистрировали с помощью пояса Роговского и запоминающего осциллографа АКТАКОМ АСК-3107. За критерий энергии импульса принимали интегральную плотность тока K_j , которую рассчитывали по следующей формуле [22]:

$$K_j = \int_0^{\tau} j^2 \partial \tau = \frac{k^2}{S^2} \cdot \frac{A_1^3}{A_2} \cdot \frac{\tau}{4 \ln(A_1 / A_3)},$$

где j – плотность тока;

τ – длительность импульса;

k – коэффициент пояса Роговского;

S – площадь поперечного сечения образца;

A_1 , A_2 и A_3 – первая, вторая и третья амплитуды затухающего импульса соответственно.

При ЭИО нагрев образца осуществлялся согласно закону Джоуля – Ленца. При этом вследствие импульсного характера термoeлектрического воздействия ($\sim 10^{-4}$ с) достоверный замер температуры нагрева (T_n) представлял непростую техническую задачу. В связи с этим, как было рекомендовано в [22], такую температуру определяли расчетным методом, приняв, что

$$\frac{j^2}{\sigma_e} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t},$$

где ρ , c , σ_e – плотность, теплоемкость и электропроводимость обрабатываемого металла соответственно.

Интегрируя это уравнение, получали зависимости расчетной температуры нагрева металлов от интегральной плотности тока импульса.

Микроструктуру металлов анализировали в плоскости прокатки методом EBSD с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMN и программного комплекса HKL Channel 5. Картины дифракции индентировали по 6 Кикучи-линиям при шаге сканирования не более 0,5 мкм. В качестве критерия разделения на мало- и высокоугловые границы (МУГ и ВУГ) использовали угол разориентировки 15° . Размеры зерен и субзерен (d_3 и $d_{сз}$) определяли методом эквивалентного диаметра. Средний угол разориентировки межкристаллитных границ (Θ_{cp}) и долю высокоугловых и двойниковых границ ($F_{вуг}$ и F_{Σ}) определяли по спектрам разориентировок границ. При этом границы с $\Theta < 2^\circ$ в расчет не принимались. Долю рекристаллизованных зерен ($F_{рек}$) определяли как отношение занимаемой ими площади к площади карты.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 в Си-Ка-излучении при напряжении 40 кВ и токе 30 мА с длиной волны $\lambda = 1,54418 \text{ \AA}$. Съемку осуществляли при вращающемся образце сканированием с шагом $0,1^\circ$ и временем экспозиции 4 с, используя графитовый монохроматор на дифрагированном пучке. Среднеквадратичную микродеформацию кристаллической решетки ($\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$) и размер

областей когерентного рассеяния (D) рассчитывали методом полнопрофильного анализа в программном комплексе MAUD. Плотность дислокаций (ρ) определяли как

$$\rho = \frac{2\sqrt{3} \langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}}{D \times b},$$

где b – вектор Бюргерса.

Прочность металлов оценивали по уровню микротвердости, определяемому по методу Виккерса по 10 измерениям на твердомере MVDM 8 AFFRY при нагрузках 1 и 0,5 Н и длительности их приложения 10 с в центральной части прокатанных полос и образцов, подвергнутых ЭИО.

Анализ структуры и оценку твердости металлов проводили в лабораторных условиях. При этом суммарная длительность нахождения криокатанных образцов при комнатной температуре, потребовавшаяся для изготовления объектов (образцов для ЭИО) и непосредственного их структурно-механического анализа, не превышала 24 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В таблицах 1 и 2 приведены результаты оценки линейных и угловых параметров структуры Al, Cu и Ni, а также их твердости, зафиксированные после криопротекции и ЭИО с различной интегральной плотностью тока. Полученные данные дают возможность сделать заключение о том, что реализованная схема ТМО позволяет эффективно контролировать процессы трансформации деформационной структуры всех исследованных металлов, сравнительно легко изменять ее тип и параметры и, что особенно важно, обеспечивать достижение ее основной цели. А именно – получать листы в трех основных структурных состояниях: 1) с развитой дислокационно-ячеистой структурой с нанометрическим размером ячеек; 2) с однородной УМЗ структурой с размером зерна 1–3 мкм; 3) с «промежуточной» композитной структурой с контролируемыми/регламентируемыми плотностью дислокаций и соотношениями основных компонент, как и мало- и высокоугловых границ.

Как и следовало ожидать, по причине наименьшей температуры плавления (наибольшей гомологической температуры КП) наименее дисперсную (с наибольшими размерами кристаллитов) структуру обоих типов фиксировали в алюминии (таблица 1). Такой результат был обусловлен формированием при криопротекции наименее развитой и наиболее грубой ячеистой структуры с интегральной плотностью дислокаций почти на порядок меньше, чем в других металлах (таблица 2). Другим обратившим на себя внимание фактом являлось то, что с ростом энергии импульса (температуры нагрева) при ЭИО твердость криокатанных металлов заметно снижалась, и наблюдавшееся в исследованном интервале интегральных плотностей тока почти двукратное их разупрочнение было обусловлено преимущественно активацией рекристаллизационных процессов (см. изменения $F_{рек}$ и $F_{вуг}$ в таблице 1 и плотности дислокаций в таблице 2).

Таблица 1. Параметры структуры криокатаных до 90 % и подвергнутых однократной ЭИО с различной энергией импульса металлов по данным EBSD-анализа
 Table 1. EBSD data on metals structure parameters after cryorolling to 90 % and further single electropulsing with different energies

Металл	Состояние	K_j $10^4 \text{ A}^2\text{c}/\text{мм}^4$	T_H , К	$T_H/T_{пл}$	$d_{сз}$, мкм	d_s , мкм	$F_{рек}$, %	$\Theta_{ср}$, град	$F_{выг}$, %	F_{Σ} , %
Al	КП	–	293	0,31	2,0±0,3	4,0±0,4	3	7	11	–
	ЭИО	1,0	398	0,42	2,0±0,4	4,0±0,8	6	16	23	–
		1,2	423	0,45	5,0±0,3	19,0±1,1	66	31	76	–
		2,9	623	0,67	14,0±0,5	53,0±1,3	76	32	74	–
Ni	КП	–	293	0,17	0,2±0,1	2,5±0,5	3	7	7	<1
	ЭИО	1,0	573	0,33	1,3±0,2	1,9±0,4	5	5	4	44
		1,1	593	0,34	2,8±0,6	3,2±0,6	92	47	92	42
		1,6	943	0,55	4,4±1,0	4,7±0,9	95	48	92	41
Cu	КП	–	293	0,20	0,3±0,1	0,7±0,2	15	17	33	2
	ЭИО	3,5	513	0,38	0,4±0,1	0,9±0,1	37	21	42	5
		3,8	573	0,42	0,8±0,2	1,0±0,2	86	39	79	22
		6,8	923	0,68	1,2±0,2	1,3±0,3	96	43	88	30

Примечание. K_j – интегральная плотность тока; $T_H/T_{пл}$ – температура нагрева/плавления; d_s и $d_{сз}$ – размер зерна и субзерна соответственно; $F_{рек}$, $F_{выг}$ и F_{Σ} – доля рекристаллизованных зерен, высокоугловых границ и двойниковых границ соответственно; $\Theta_{ср}$ – средний угол разориентировки межкристаллитных границ.

Note. K_j is integral current density; $T_H/T_{пл}$ is heating/melting temperature; d_s and $d_{сз}$ are grain and subgrain size, respectively; $F_{рек}$, $F_{выг}$ and F_{Σ} are fraction of recrystallized grains, high-angle boundaries and twin boundaries, respectively; $\Theta_{ср}$ is average angle of grain boundary misorientation.

Несмотря на различия в типах и параметрах структуры и в уровне прочности металлов, зафиксированных на различных стадиях ТМО, отмечалась общность в их поведении при ЭИО. Так, качественно подобными оказались зависимости твердости всех криокатаных металлов от гомологической температуры их нагрева (рис. 1). Эти зависимости состоят из трех характерных температурных областей, свидетельствующих о схожей по природе и кинетике стадийности развития термоактивируемых процессов при электроимпульсном воздействии. В первой области деформационные структуры были относительно стабильны и максимально сохраняли упрочняющий эффект, зафиксированный после прокатки. Во второй и третьей областях металлы разупрочнялись. При этом во второй области отмечали интенсивное разупрочнение, происходящее в узком температурном интервале, а в третьей области – слабое разупрочнение, приводящее к практически полной потере криокатаных металлами деформационного и структурного (за счет измельчения кристаллитов) упрочнения.

Примечательно, что для всех трех металлов границы между отмеченными областями были достаточно близки, хотя параметры их деформационной структуры и уровень энергии дефекта упаковки были различными. Так, деформационная структура Ni сохранялась после ЭИО вплоть до температуры нагрева образца до 0,33 $T_{пл}$ при

его ЭДУ порядка 90 мДж/м², Cu – до 0,38 $T_{пл}$ при ЭДУ порядка 70 мДж/м² и Al – до 0,42 $T_{пл}$ при ЭДУ порядка 200 мДж/м². Уточним, что величины ЭДУ металлов приведены по усредненным значениям, опубликованным в [27–29]. Интенсивное разупрочнение Ni завершилось к 0,36 $T_{пл}$, Cu и Al – к 0,42–0,45 $T_{пл}$. Эти данные, на первый взгляд, свидетельствовали об отсутствии влияния ЭДУ на структурно-механическое поведение металлов при ТМО. Однако в реальности этот эффект имел место в виде структурных проявлений процессов накопления внутренних напряжений при прокатке и их релаксации при ЭИО. Так, при прокатке алюминия наибольший уровень его ЭДУ способствовал наименьшему накоплению дислокаций и искажений решетки среди исследованных металлов вследствие наиболее легкого динамического возврата. А при ЭИО этот же фактор обеспечил в алюминии развитие полигонизации, предшествующей рекристаллизации, в то время как в меди и никеле отмечали активное двойникование, придавшее новым рекристаллизованным зернам меньший размер за счет меньшей подвижности двойниковых границ.

Из данных в таблице 2 также следует, что максимальная по величине энергия деформации была запасена в никеле, гомологическая температура прокатки которого была наименьшей, а уровень ЭДУ был близок

Таблица 2. Параметры структуры по данным РСА и твердость криокатаных до 90 % и подвергнутых однократной ЭИО с различной энергией импульса металлов
Table 2. XRD data on structure parameters and hardness of metals after cryorolling to 90 % and further single electropulsing with different energies

Металл	Состояние	K_j , $10^4 \text{ A}^2\text{c}/\text{мм}^4$	T_n , К	$T_n/T_{пл}$	ρ , 10^{14} м^{-2}	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, %	D , нм	HV
Al	КП	–	293	0,31	0,5	0,060±0,001	340±4	49±5
	ЭИО	1,0	398	0,42	<0,01	0,014±0,003	156±2	49±4
		1,2	423	0,45		96±3	31±4	
		2,9	623	0,67		123±4	26±5	
Ni	КП	–	293	0,17	3,5	0,165±0,002	68±4	246±8
	ЭИО	1,0	573	0,33	0,2	0,116±0,001	75±3	242±7
		1,1	593	0,34	<0,01	0,001±0,001	129±2	101±8
		1,6	943	0,55			141±2	91±9
Cu	КП	–	293	0,20	4,5	0,186±0,004	57±2	152±7
	ЭИО	3,5	513	0,38	3,2	0,111±0,005	48±2	143±8
		3,8	573	0,42	<0,1	0,001±0,001	67±4	96±7
		6,8	923	0,68			100±4	81±8

Примечание. K_j – интегральная плотность тока; $T_n/T_{пл}$ – температура нагрева/плавления;
 ρ – плотность дислокаций; $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ – среднеквадратичная микродеформация кристаллической решетки;
 D – размер областей когерентного рассеяния.
 Note. K_j is integral current density; $T_n/T_{пл}$ is heating/melting temperature; ρ is dislocation density;
 $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ is root-mean-square microstrain of crystal lattice; D is coherent domain size.

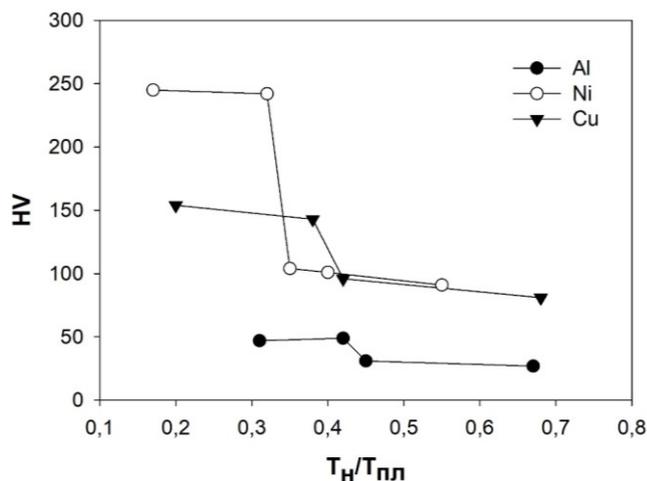


Рис. 1. Изменения твердости криокатаных металлов, вызванные отжигом при комнатной температуре и ЭИО с нагревом до температуры T_n
Fig. 1. Changes in hardness of cryorolled metals after room temperature annealing and further heating to a T_n temperature due to electropulsing

к меди. Поэтому для активизации в никеле рекристаллизации потребовалась обработка с минимальной для трех металлов энергией импульса. В результате после ЭИО даже с энергией всего $K_f=1,1 \times 10^4 \text{ A}^2\text{c}/\text{мм}^4$ в никеле удалось зафиксировать близкую по степени дисперсности к меди зеренную структуру, причем обработанную импульсом тока с интегральной плотностью почти в 4 раза больше (таблица 1). В то же время следует отметить, что ЭИО меди с $K_f=3,5 \times 10^4 \text{ A}^2\text{c}/\text{мм}^4$ не привела к значимым изменениям линейных параметров структуры и твердости при одновременном увеличении доли ВУГ и рекристаллизованных зерен на фоне двукратного уменьшения внутренних искажений решетки. При этом гомологическая температура прокатки меди была чуть выше и занимала промежуточное положение среди исследованных металлов, а ее ЭДУ была чуть меньше, чем в никеле. Структурные изменения при ЭИО, выявленные в меди, были обусловлены большей интенсивностью статических процессов возврата и рекристаллизации, приведшей к более значимому повышению равновесности структуры и к существенной компенсации разупрочняющего эффекта упрочняющим, вызванным образованием зерен субмикронного размера. Другими словами, причиной менее интенсивного разупрочнения криопрокатанной меди в этой области ЭИО, вероятно, было более активное образование и совершенствование структуры ультрамелких кристаллитов и их границ. При увеличении плотности тока до $K_f=3,8 \times 10^4 \text{ A}^2\text{c}/\text{мм}^4$ запасенная энергия деформации (и твердость) меди, аналогично никелю и алюминию, резко уменьшалась вследствие превращения субзеренной структуры в частично рекристаллизованную со значительно подросшими субзернами (таблица 1). Для такой структуры также было характерно практически полное нивелирование микрорискажений решетки за счет снижения плотности дислокаций до равновесного уровня (таблица 2). Дальнейшее увеличение энергии импульса при переходе в третий температурный интервал ЭИО приводило к прохождению рекристаллизации в полном объеме обрабатываемых материалов, сопровождавшемуся последующим нормальным ростом рекристаллизованных зерен (таблица 1), успевающим произойти даже при чрезвычайно малом времени воздействия электрического тока.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обобщенный характер поведения криодеформированных металлов при ЭИО можно представить следующим образом. В первой температурной области основным механизмом преобразования их структуры был статический возврат, который приводил к снижению дефектности деформационной структуры и ее совершенствованию. Наряду с возвратом локально развивалась и статическая рекристаллизация, которая преваляровала во втором интервале температур. В результате при нагреве нагартованных металлов в этом интервале их неравновесная, преимущественно дислокационно-ячеистая структура практически полностью заменялась равновесной структурой зеренного типа, что сопровождалось снижением их прочности почти до уровня недеформированного металла. В третьей области наблюдали укрупнение зерен их нормальным ростом,

приводившим к дальнейшему разупрочнению металлов вследствие потери эффекта Холла – Петча от измельчения рекристаллизованного зерна [18].

В отличие от непрерывной статической рекристаллизации, наблюдаемой при печном отжиге сильно деформированных при комнатной температуре металлов [2; 18], при ЭИО в диапазоне 0,3–0,4 $T_{пл}$ основным процессом преобразования деформационной структуры криокатаных металлов являлся переходный процесс от совершенствования структуры по типу *in situ*, контролируемый возвратом, к нормальному росту зерен. Резкое падение твердости на границе первой и второй температурных областей на рис. 1 было обусловлено двумя основными причинами. С одной стороны, активизировался рост отдельных наноразмерных кристаллитов, образовавшихся при прокатке, которые потенциально могли служить центрами рекристаллизации. С другой стороны, из-за структурной неоднородности, присущей деформированному состоянию, и различной кинетики рекристаллизации в каждом отдельном зерне зерна, образовавшиеся *in situ* в деформированной структуре, приобретали потенциал ускоренного роста. Когда же энергия импульса / температура нагрева при ЭИО достигала определенного порогового уровня, часть зерен оказывалась свободной от дефектов, что активизировало их рост, в то время как соседние зерна оставались «заняты» дислокациями высокой плотности и могли претерпевать полигонизацию или двойникование. Такой рост зерен являлся результатом миграции их границ, которая происходила под действием движущих сил, вызванных предшествующей деформацией. В процессе миграции границы растущих зерен поглощали дефекты кристаллического строения (вакансии, дислокации и другие границы) [18], что приводило к уменьшению внутренней энергии системы и, как следствие, к снижению уровня прочности металла, достигнутого при прокатке.

Необходимо также отметить, что границы новых зерен, сформировавшихся в результате большой низкотемпературной деформации, обладали повышенной удельной энергией и, соответственно, способностью к более быстрой миграции при ЭИО. В отличие от таких границ, низкоэнергетические малоугловые границы как динамически, так и статически сформированных ячеек обладали меньшей подвижностью. В результате при низких энергиях / температурах нагрева преимущественно имела место миграция границ рекристаллизованных зерен в сторону деформированной матрицы. При более же высоких энергиях, а именно после исчезновения деформированной структуры (окончания перехода от процессов полигонизации и рекристаллизации к нормальному росту зерен), границы зерен продолжали мигрировать под действием движущей силы, вызванной уменьшением локального радиуса их кривизны, что сопровождалось увеличением размеров зерен вследствие их нормального роста [18].

На основании сказанного и приняв во внимание результаты ряда работ [5; 10; 18; 26], можно заключить, что процессы, происходящие при ЭИО криокатаных ГЦК-металлов, близки к процессам, происходящим при статическом отжиге холоднодеформированных материалов: статическому возврату, непрерывной статической рекристаллизации и росту зерна. При этом кратковременность (импульсный характер) теплового воздействия

на деформированный металл при ЭИО компенсировалась высокой внесенной энергией. Поскольку возврат и статическая рекристаллизация контролируются самодиффузией [18; 30], то, согласно закону Аррениуса, даже незначительное повышение температуры/энергии ЭИО должно было приводить к ощутимому увеличению скорости этих процессов и, следовательно, к уменьшению времени их завершения, что мы и наблюдали в эксперименте.

Таким образом, полученные нами данные не могут указывать ни на наличие, ни на отсутствие эффекта «электронного ветра», который мог оказать заметное влияние на структурно-механическое поведение криокатанных ГЦК-металлов при ЭИО токами высокой плотности. Все полученные и обсуждаемые в настоящей работе экспериментальные результаты объяснимы с известных, классических позиций, разработанных для холоднодеформированных материалов, подвергаемых отжигу без воздействия электрического тока.

ВЫВОДЫ

1. Термомеханическая обработка, основанная на сочетании большой пластической деформации при криогенных температурах и последующей электроимпульсной обработки токами высокой плотности, является эффективным способом получения листов из чистых ГЦК-металлов с контролируемыми параметрами структуры и прочности, в т. ч. с однородной УМЗ рекристаллизованной структурой с размером зерна 1–3 мкм и с развитой дислокационно-ячеистой структурой с нанометрическим размером ячеек.

2. Процессы разупрочнения криокатанных ГЦК-металлов при электроимпульсном воздействии токами высокой плотности сходны по своей природе и кинетике и характеризуются наличием четко выраженных трех интервалов энергий / температур нагрева. В первом из них ЭИО практически не сказывается на уровне твердости металла после криопротекции с большими степенями. Во втором, начинающемся с определенного порогового значения интегральной плотности тока K_j , соответствующего расчетной температуре, равной $0,33 T_{пл}$ для никеля, $0,38 T_{пл}$ для меди и $0,42 T_{пл}$ для алюминия, их твердость существенно снижается по причине активации процессов статической рекристаллизации деформационной структуры. При превышении значений расчетной температуры, равных $0,36 T_{пл}$ для никеля и $0,42–0,45 T_{пл}$ для меди и алюминия, начинается третья область ЭИО, в которой отмечается вызванное укрупнением зерен еще большее снижение твердости криокатанных металлов до значений, соответствующих исходным недеформированным состояниям.

3. Процессы трансформации сильнонагартованной структуры при ЭИО криокатанных ГЦК-металлов близки к процессам, происходящим при статическом отжиге холоднодеформированных материалов – статическому возврату, непрерывной статической рекристаллизации и росту зерна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Estrin Y., Vinogradov A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61. № 3. P. 782–817. DOI: [10.1016/j.actamat.2012.10.038](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.038).
2. Zhilyaev A.P., Pshenichnyuk A.I., Utyashev F.Z., Raab G.I. Superplasticity and Grain Boundaries in Ultrafine-Grained Materials. Amsterdam: Elsevier, 2020. 416 p.
3. Edalati K., Bachmaier A., Beloshenko V.A., Beygelzimer Y., Blank V.D., Botta W.J. Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances // *Materials Research Letters*. 2022. Vol. 10. № 4. P. 163–256. DOI: [10.1080/21663831.2022.2029779](https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2029779).
4. Pan Dong, Zhao Yuguang, Xu Xiaofeng, Wang Yitong, Jiang Wenqiang, Ju Hong. Effect of High-Energy and Instantaneous Electropulsing Treatment on Microstructure and Properties of 42CrMo Steel // *Acta Metall Sin.* 2018. Vol. 54. № 9. P. 1245–1252. DOI: [10.11900/0412.1961.2017.00562](https://doi.org/10.11900/0412.1961.2017.00562).
5. Konkova T., Valeev I., Mironov S., Korznikov A., Myshlyaev M.M., Semiatin S.L. Effect of electric-current pulses on grain-structure evolution in cryogenically rolled copper // *Journal of Materials Research*. 2014. Vol. 29. № 22. P. 2727–2737. DOI: [10.1557/jmr.2014.299](https://doi.org/10.1557/jmr.2014.299).
6. Konkova T., Valeev I., Mironov S., Korznikov A., Korznikova G., Myshlyaev M.M., Semiatin S.L. Microstructure response of cryogenically-rolled Cu–30Zn brass to electric-current pulsing // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 659. P. 184–192. DOI: [10.1016/j.jallcom.2015.11.059](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.059).
7. Хаймович П.А. Криодеформирование металлов в условиях всестороннего сжатия (обзор) // *Физика низких температур*. 2018. Т. 44. № 5. С. 463–490. EDN: [YTJSLG](https://www.edn.ru/ytjslg/).
8. Panigrahi S.K., Jayaganthan R. A Study on the Combined Treatment of Cryorolling, Short-Annealing, and Aging for the Development of Ultrafine-Grained Al 6063 Alloy with Enhanced Strength and Ductility // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2010. Vol. 41. P. 2675–2690. DOI: [10.1007/s11661-010-0328-x](https://doi.org/10.1007/s11661-010-0328-x).
9. Magalhães D.C.C., Kliauga A.M., Ferrante M., Sordi V.L. Plastic deformation of FCC alloys at cryogenic temperature: the effect of stacking-fault energy on microstructure and tensile behaviour // *Journal of Materials Science*. 2017. Vol. 52. P. 7466–7478. DOI: [10.1007/s10853-017-0979-8](https://doi.org/10.1007/s10853-017-0979-8).
10. Ma E. Eight Routes to Improve the Tensile Ductility of Bulk Nanostructured Metals and Alloys // *JOM*. 2006. Vol. 58. № 4. P. 49–53. DOI: [10.1007/s11837-006-0215-5](https://doi.org/10.1007/s11837-006-0215-5).
11. Krymskiy S., Sitdikov O., Avtokratova E., Markushev M. 2024 aluminum alloy ultrahigh-strength sheet due to two-level nanostructuring under cryorolling and heat treatment // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2020. Vol. 30. № 1. P. 14–26. DOI: [10.1016/S1003-6326\(19\)65176-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65176-9).
12. Sheng Yinying, Hua Youlu, Wang Xiaojian, Zhao Xueyang, Chen Lianxi, Zhou Hanyu, Wang James, Berndt Ch.C., Li Wei. Application of High-Density Electropulsing to Improve the Performance of Metallic Materials: Mechanisms, Microstructure and Properties // *Materials*. 2018. Vol. 11. № 2. Article number 185. DOI: [10.3390/ma11020185](https://doi.org/10.3390/ma11020185).

13. Kang Kaijiao, Li Dayong, Wang Ao, Shi Dequan, Gao Guili, Xu Zhenyu. Experimental investigation on aging treatment of 7050 alloy assisted by electric pulse // *Results in Physics*. 2020. Vol. 3. Article number 103016. DOI: [10.1016/j.rinp.2020.103016](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103016).
14. Xua Hong, Liu Meng, Wang Yu-peng, Ma Pin-kui, Bai Ming, Jiang Bo, Guo Zhi-peng, Zou Yu-jie. Refined microstructure and dispersed precipitates in a gradient rolled AZ91 alloy under pulsed current // *Materialia*. 2021. Vol. 20. Article number 101245. DOI: [10.1016/j.mtla.2021.101245](https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101245).
15. Xu Zhutian, Jiang Tianhao, Huang Jihui, Peng Linfa, Lai Xinmin, Fu M.W. Electroplasticity in electrically-assisted forming: Process phenomena, performances and modelling // *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2022. Vol. 175. Article number 103871. DOI: [10.1016/j.ijmachtools.2022.103871](https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2022.103871).
16. Kim Moon-Jo, Yoon Sangmoon, Park S. et al. Elucidating the origin of electroplasticity in metallic materials // *Applied Materials Today*. 2020. Vol. 21. Article number 100874. DOI: [10.1016/j.apmt.2020.100874](https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100874).
17. Ruszkiewicz B.J., Mears L., Roth J.T. Investigation of Heterogeneous Joule Heating as the Explanation for the Transient Electroplastic Stress Drop in Pulsed Tension of 7075-T6 Aluminum // *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2018. Vol. 140. № 9. Article number 091014. DOI: [10.1115/1.4040349](https://doi.org/10.1115/1.4040349).
18. Humphreys F.J., Hatherly M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2004. 658 p.
19. Conrad H. Electroplasticity in metals and ceramics // *Materials Science and Engineering: A*. 2000. Vol. 287. № 2. P. 276–287. DOI: [10.1016/S0921-5093\(00\)00786-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00786-3).
20. Grimm T.J., Mears L.M. Skin effects in electrically assisted manufacturing // *Manufacturing Letters*. 2022. Vol. 34. P. 67–70. DOI: [10.1016/j.mfglet.2022.09.006](https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2022.09.006).
21. He Changshu, Zhang Yudong, Wang Y.N., Zhao Xingyong, Zuo Liang, Esling C. Texture and microstructure development in cold-rolled interstitial free (IF) steel sheet during electric field annealing // *Scripta Materialia*. 2003. Vol. 48. № 6. P. 737–742. DOI: [10.1016/S1359-6462\(02\)00552-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00552-3).
22. Shneerson G.A., Dolotenko M.I., Krivosheev S.I. *Strong and Superstrong Pulsed Magnetic Fields Generation*. Berlin: De Gruyter, 2014. 439 p. DOI: [10.1515/9783110252576](https://doi.org/10.1515/9783110252576).
23. Валева И.Ш., Валева А.Х., Ильясов Р.Р., Автократова Е.В., Крымский С.В., Ситдииков О.Ш., Маркушев М.В. Влияние электроимпульсной обработки на структуру и твердость криопрокатаного алюминия // *Письма о материалах*. 2021. Т. 11. № 3. С. 351–356. DOI: [10.22226/2410-3535-2021-3-351-356](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2021-3-351-356).
24. Маркушев М.В., Ильясов Р.Р., Крымский С.В., Валева И.Ш., Ситдииков О.Ш. Структура и прочность мелкозернистой меди после криопрокатки и однократной электроимпульсной обработки различной мощности // *Письма о материалах*. 2021. Т. 11. № 4. С. 491–496. DOI: [10.22226/2410-3535-2021-4-491-496](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2021-4-491-496).
25. Markushev M., Valeev I., Valeeva A., Ilyasov R., Avtokratova E., Krymskiy S., Sitdikov O. Effect of electric pulsing on the structure, texture and hardness of cryorolled fine-grain copper // *Facta Universitatis. Series: Mechanical Engineering*. 2022. P. 1–12.
26. Markushev M.V., Valeev I.Sh., Avtokratova E.V., Ilyasov R.R., Valeeva A.K., Krimsky S.V., Sitdikov O.S. Effect of high-dense electropulsing with different energies on the structure and strength of nickel cryorolled to different strains // *Letters on Materials*. 2023. Vol. 13. № 2. P. 126–131. DOI: [10.22226/2410-3535-2023-2-126-131](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2023-2-126-131).
27. Danyuk A., Merson D., Yasnikov I., Agletdinov E., Afanasyev M., Vinogradov A. The effect of stacking fault energy on acoustic emission in pure metals with face-centered crystal lattice // *Letters on Materials*. 2017. Vol. 7. № 4. P. 437–441. DOI: [10.22226/2410-3535-2017-4-437-441](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-4-437-441).
28. Sarma V.S., Wang Jun, Jian W.W., Kauffmann A., Conrad H., Freudenberg J., Zhu Yuntian T. Role of stacking fault energy in strengthening due to cryodeformation of FCC metals // *Materials Science and Engineering: A*. 2010. Vol. 527. № 29-30. P. 7624–7630. DOI: [10.1016/j.msea.2010.08.015](https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.08.015).
29. Zhao Yonghao, Liao X.Z., Zhu Yuntian, Horita Z., Langdon T.G. Influence of stacking fault energy on nanostructure under high pressure torsion // *Materials Science and Engineering: A*. 2005. Vol. 410-411. P. 188–193. DOI: [10.1016/j.msea.2005.08.074](https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.074).
30. Belyakov A., Sakai T., Miura H., Kaibyshev R., Tsuzaki K. Continuous recrystallization in austenitic stainless steel after large strain deformation // *Acta Materialia*. 2002. Vol. 50. № 6. P. 1547–1557. DOI: [10.1016/S1359-6454\(02\)00013-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00013-7).

REFERENCES

1. Estrin Y., Vinogradov A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, no. 3, pp. 782–817. DOI: [10.1016/j.actamat.2012.10.038](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.038).
2. Zhilyaev A.P., Pshenichnyuk A.I., Utyashev F.Z., Raab G.I. *Superplasticity and Grain Boundaries in Ultrafine-Grained Materials*. Amsterdam, Elsevier Publ., 2020. 416 p.
3. Edalati K., Bachmaier A., Beloshenko V.A., Beygelzimer Y., Blank V.D., Botta W.J. Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances. *Materials Research Letters*, 2022, vol. 10, no. 4, pp. 163–256. DOI: [10.1080/21663831.2022.2029779](https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2029779).
4. Pan Dong, Zhao Yuguang, Xu Xiaofeng, Wang Yitong, Jiang Wenqiang, Ju Hong. Effect of High-Energy and Instantaneous Electropulsing Treatment on Microstructure and Properties of 42CrMo Steel. *Acta Metall Sin*, 2018, vol. 54, no. 9, pp. 1245–1252. DOI: [10.11900/0412.1961.2017.00562](https://doi.org/10.11900/0412.1961.2017.00562).
5. Konkova T., Valeev I., Mironov S., Korznikov A., Myshlyayev M.M., Semiatin S.L. Effect of electric-current pulses on grain-structure evolution in cryogenically rolled copper. *Journal of Materials Research*, 2014, vol. 29, no. 22, pp. 2727–2737. DOI: [10.1557/jmr.2014.299](https://doi.org/10.1557/jmr.2014.299).
6. Konkova T., Valeev I., Mironov S., Korznikov A., Korznikova G., Myshlyayev M.M., Semiatin S.L. Microstructure response of cryogenically-rolled Cu–30Zn brass to electric-current pulsing. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 659, pp. 184–192. DOI: [10.1016/j.jallcom.2015.11.059](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.059).

7. Khaymovich P.A. Cryodeformation of metals under all-around compression (Review Article). *Fizika nizkikh temperatur*, 2018, vol. 44, no. 5, pp. 463–490. EDN: [YTJSLG](#).
8. Panigrahi S.K., Jayaganthan R. A Study on the Combined Treatment of Cryorolling, Short-Annealing, and Aging for the Development of Ultrafine-Grained Al 6063 Alloy with Enhanced Strength and Ductility. *Metalurgical and Materials Transactions: A*, 2010, vol. 41, pp. 2675–2690. DOI: [10.1007/s11661-010-0328-x](#).
9. Magalhães D.C.C., Kliuga A.M., Ferrante M., Sordi V.L. Plastic deformation of FCC alloys at cryogenic temperature: the effect of stacking-fault energy on microstructure and tensile behavior. *Journal of Materials Science*, 2017, vol. 52, pp. 7466–7478. DOI: [10.1007/s10853-017-0979-8](#).
10. Ma E. Eight Routes to Improve the Tensile Ductility of Bulk Nanostructured Metals and Alloys. *JOM*, 2006, vol. 58, no. 4, pp. 49–53. DOI: [10.1007/s11837-006-0215-5](#).
11. Krymskiy S., Sitdikov O., Avtokratova E., Markushev M. 2024 aluminum alloy ultrahigh-strength sheet due to two-level nanostructuring under cryorolling and heat treatment. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, vol. 30, no. 1, pp. 14–26. DOI: [10.1016/S1003-6326\(19\)65176-9](#).
12. Sheng Yinying, Hua Youlu, Wang Xiaojian, Zhao Xueyang, Chen Lianxi, Zhou Hanyu, Wang James, Berndt Ch.C., Li Wei. Application of High-Density Electropulsing to Improve the Performance of Metallic Materials: Mechanisms, Microstructure and Properties. *Materials*, 2018, vol. 11, no. 2, article number 185. DOI: [10.3390/ma11020185](#).
13. Kang Kaijiao, Li Dayong, Wang Ao, Shi Dequan, Gao Guili, Xu Zhenyu. Experimental investigation on aging treatment of 7050 alloy assisted by electric pulse. *Results in Physics*, 2020, vol. 3, article number 103016. DOI: [10.1016/j.rinp.2020.103016](#).
14. Xua Hong, Liu Meng, Wang Yu-peng, Ma Pin-kui, Bai Ming, Jiang Bo, Guo Zhi-peng, Zou Yu-jie. Refined microstructure and dispersed precipitates in a gradient rolled AZ91 alloy under pulsed current. *Materialia*, 2021, vol. 20, article number 101245. DOI: [10.1016/j.mtla.2021.101245](#).
15. Xu Zhutian, Jiang Tianhao, Huang Jihui, Peng Linfa, Lai Xinmin, Fu M.W. Electroplasticity in electrically-assisted forming: Process phenomena, performances and modeling. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2022, vol. 175, article number 103871. DOI: [10.1016/j.ijmachtools.2022.103871](#).
16. Kim Moon-Jo, Yoon Sangmoon, Park S. et al. Elucidating the origin of electroplasticity in metallic materials. *Applied Materials Today*, 2020, vol. 21, article number 100874. DOI: [10.1016/j.apmt.2020.100874](#).
17. Ruszkiewicz B.J., Mears L., Roth J.T. Investigation of Heterogeneous Joule Heating as the Explanation for the Transient Electroplastic Stress Drop in Pulsed Tension of 7075-T6 Aluminum. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 2018, vol. 140, no. 9, article number 091014. DOI: [10.1115/1.4040349](#).
18. Humphreys F.J., Hatherly M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. 2nd ed. Amsterdam, Elsevier Publ., 2004. 658 p.
19. Conrad H. Electroplasticity in metals and ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 2000, vol. 287, no. 2, pp. 276–287. DOI: [10.1016/S0921-5093\(00\)00786-3](#).
20. Grimm T.J., Mears L.M. Skin effects in electrically assisted manufacturing. *Manufacturing Letters*, 2022, vol. 34, pp. 67–70. DOI: [10.1016/j.mfglet.2022.09.006](#).
21. He Changshu, Zhang Yudong, Wang Y.N., Zhao Xingyong, Zuo Liang, Esling C. Texture and microstructure development in cold-rolled interstitial free (IF) steel sheet during electric field annealing. *Scripta Materialia*, 2003, vol. 48, no. 6, pp. 737–742. DOI: [10.1016/S1359-6462\(02\)00552-3](#).
22. Shneerson G.A., Dolotenko M.I., Krivosheev S.I. *Strong and Superstrong Pulsed Magnetic Fields Generation*. Berlin, De Gruyter Publ., 2014. 439 p. DOI: [10.1515/9783110252576](#).
23. Valeev I.Sh., Valeeva A.Kh., Ilyasov R.R., Avtokratova E.V., Krymskiy S.V., Sitdikov O.Sh., Markushev M.V. Influence of electric pulse treatment on structure and hardness of cryorolled aluminum. *Pisma o materialakh*, 2021, vol. 11, no. 3, pp. 351–356. DOI: [10.22226/2410-3535-2021-3-351-356](#).
24. Markushev M.V., Ilyasov R.R., Krymskiy S.V., Valeev I.Sh., Sitdikov O.Sh. Structure and strength of fine-grain copper after cryorolling and single electro-pulsing of different capacity. *Pisma o materialakh*, 2021, vol. 11, no. 4, pp. 491–496. DOI: [10.22226/2410-3535-2021-4-491-496](#).
25. Markushev M., Valeev I., Valeeva A., Ilyasov R., Avtokratova E., Krymskiy S., Sitdikov O. Effect of electric pulsing on the structure, texture and hardness of cryorolled fine-grain copper. *Facta Universitatis. Series: Mechanical Engineering*, 2022, pp. 1–12.
26. Markushev M.V., Valeev I.Sh., Avtokratova E.V., Ilyasov R.R., Valeeva A.K., Krymskiy S.V., Sitdikov O.S. Effect of high-dense electropulsing with different energies on the structure and strength of nickel cryorolled to different strains. *Letters on Materials*, 2023, vol. 13, no. 2, pp. 126–131. DOI: [10.22226/2410-3535-2023-2-126-131](#).
27. Danyuk A., Merson D., Yasnikov I., Agletdinov E., Afanasyev M., Vinogradov A. The effect of stacking fault energy on acoustic emission in pure metals with face-centered crystal lattice. *Letters on Materials*, 2017, vol. 7, no. 4, pp. 437–441. DOI: [10.22226/2410-3535-2017-4-437-441](#).
28. Sarma V.S., Wang Jun, Jian W.W., Kauffmann A., Conrad H., Freudenberger J., Zhu Yuntian T. Role of stacking fault energy in strengthening due to cryodeformation of FCC metals. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, vol. 527, no. 29–30, pp. 7624–7630. DOI: [10.1016/j.msea.2010.08.015](#).
29. Zhao Yonghao, Liao X.Z., Zhu Yuntian, Horita Z., Langdon T.G. Influence of stacking fault energy on nanostructure under high pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, vol. 410–411, pp. 188–193. DOI: [10.1016/j.msea.2005.08.074](#).
30. Belyakov A., Sakai T., Miura H., Kaibyshev R., Tsuzaki K. Continuous recrystallization in austenitic stainless steel after large strain deformation. *Acta Materialia*, 2002, vol. 50, no. 6, pp. 1547–1557. DOI: [10.1016/S1359-6454\(02\)00013-7](#).

Combination of cryogenic deformation and electropulse processing as a way to produce ultrafine-grain metals

© 2023

*Mikhail V. Markushev**, Doctor of Sciences (Engineering), senior researcher, Head of laboratory

Elena V. Avtokratova, PhD (Engineering), senior researcher

*Aigul Kh. Valeeva*¹, PhD (Engineering), researcher

*Irshat Sh. Valeev*², PhD (Engineering), researcher

*Rafis R. Ilyasov*³, junior researcher

*Stanislav V. Krymsky*⁴, PhD (Engineering), Head of laboratory

Oleg Sh. Sitdikov, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher

Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS, Ufa (Russia)

*E-mail: mvmark@imsp.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4305-4538>

²ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-5162-7324>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0195-1206>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1534-3239>

Received 15.08.2023

Accepted 01.12.2023

Abstract: The data of a comparative analysis of the structure and hardness of pure metals with a face-centered cubic lattice – aluminum, nickel and copper, subjected to complex thermomechanical treatment (TMT), including isothermal cryogenic rolling at liquid nitrogen temperature and subsequent high-density electropulse treatment (EPT) were presented. The main stages, features and advantages of TMT, which first ensure strong work hardening of the processed material due to deformation at low temperatures and then its ultra-fast contact electropulse heating up to a specified temperature, were considered. A multi-level analysis of the metals structure evolution due to TMT was carried out using modern methods of scanning electron microscopy and X-ray diffractometry, recording a wide range of its linear and angular parameters. The kinetics and nature of the processes of the metals structure evolution under cryogenic rolling and EPT, their driving forces and controlling factors, as well as general patterns and temperature intervals of activation of the deformation structure recovery and recrystallization influenced by an electric pulse are identified and discussed. Based on the results of the analysis of the structural and mechanical behaviour of metals, it was concluded that the combination of severe plastic cryogenic deformation and a single-step treatment with ultrashort alternating current pulses is an effective way to obtain semi-finished products with controlled parameters of their structure and properties, including high-strength ultrafine-grain rolled products. At that the phenomenology and nature of the strengthening/softening of metals during cryogenic rolling and subsequent electropulsing are similar to those observed under cold rolling and furnace annealing.

Keywords: FCC metals; cryogenic deformation; cryogenic rolling; electric pulse treatment; ultrafine-grain structure.

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state assignment of the Federal State Budgetary Institution of Science Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.

Experimental studies were carried out on the base of the Collaborative Access Centre “Structural, Physical and Mechanical Studies of Materials” of the IMSP RAS.

For citation: Markushev M.V., Avtokratova E.V., Valeeva A.Kh., Valeev I.Sh., Ilyasov R.R., Krymsky S.V., Sitdikov O.Sh. Combination of cryogenic deformation and electropulse processing as a way to produce ultrafine-grain metals. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 4, pp. 53–62. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-5.

Исследование фазовых превращений в двухслойном жаростойком покрытии Ti–Al–C+Y–Al–O на жаропрочном никелевом сплаве

© 2023

Назаров Алмаз Юнирович^{*1,4}, кандидат технических наук,
доцент кафедры технологии машиностроения
Маслов Алексей Андреевич^{1,5}, лаборант кафедры технологии машиностроения
Николаев Алексей Александрович¹, ассистент кафедры технологии машиностроения
Шмаков Александр Николаевич^{2,3}, ведущий научный сотрудник
Денисов Владимир Викторович³, кандидат технических наук,
заведующий лабораторией пучково-плазменной инженерии поверхности
Рамазанов Камиль Нуруллаевич¹, доктор технических наук,
заведующий кафедрой технологии машиностроения

¹Уфимский университет науки и технологий, Уфа (Россия)

²Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск (Россия)

³Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск (Россия)

*E-mail: nazarov_almaz15@mail.ru,
nazarov.ayu@ugatu.su

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

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2568-1784>

Поступила в редакцию 03.07.2023

Принята к публикации 17.11.2023

Аннотация: На сегодняшний день происходит активный рост требований к топливной эффективности и удельному весу авиационных турбореактивных двигателей. Существующие покрытия для защиты деталей двигателей на основе диоксида циркония во многом устарели и исчерпали потенциал развития, поэтому ведутся исследования новых керамических систем для производства защитных покрытий на их основе. В работе проведено исследование жаростойкого двухслойного покрытия на основе системы Y–Al–O (внешний слой) и MAX-фазы Ti₂AlC системы Ti–Al–C (подслой), полученного методом вакуумно-дугового осаждения на жаропрочном никелевом сплаве Inconel 738 и на молибдене поочередным осаждением слоев на основе Ti–Al–C и слоя Y–Al–O. При помощи синхротронного излучения исследованы фазовые превращения в покрытии при нагреве образцов до 1400 °C в вакууме и до 1100 °C в атмосфере с целью изучения процесса окисления и формирования покрытия в условиях присутствия кислорода. При помощи растровой электронной микроскопии изучены микроструктура и химический состав покрытия. Установлено, что нагрев покрытия в вакууме и в атмосфере вызывает в нем различные фазовые превращения, но в обоих случаях наблюдается формирование смеси оксидов группы Y–Al–O и дестабилизация подслоя на основе Ti–Al–C. После нагрева покрытия в атмосфере без предварительной термообработки при остывании покрытие разрушилось, чего не наблюдалось при нагреве покрытия в вакууме.

Ключевые слова: жаростойкое покрытие; керамическое покрытие; MAX-фаза; оксид иттрия; вакуумно-дуговое осаждение; синхротронное излучение.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-1348).

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

Для цитирования: Назаров А.Ю., Маслов А.А., Николаев А.А., Шмаков А.Н., Денисов В.В., Рамазанов К.Н. Исследование фазовых превращений в двухслойном жаростойком покрытии Ti–Al–C+Y–Al–O на жаропрочном никелевом сплаве // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 4. С. 63–71. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-6.

ВВЕДЕНИЕ

В современном авиадвигателестроении идет постоянный поиск путей улучшения экономичности газотурбинных двигателей в связи с растущими требованиями авиационных регуляторов. Известно, что для повышения КПД и удельной мощности двигателей главной задачей является повышение рабочей температуры в камере сгорания и турбине, что ведет к повышению требований к применяемым материалам. Традиционно применяемые в турбине никелевые сплавы способны работать при температуре до 1050 °C на поверхности сплава, однако этого недостаточно, чтобы работать в современных двигателях. Поэтому для защиты лопа-

ток газотурбинных двигателей в промышленности применяют многослойные теплобарьерные и жаростойкие покрытия, которые состоят из подслоя на основе MeCrAlY или системы Ni–Al–Pt, создающего в процессе работы прослойку из оксидной пленки, препятствующей диффузии кислорода к материалу подложки, и внешнего столбчатого термобарьерного слоя на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия ZrO₂·Y₂O₃ (6...8 % вес.) [1–3]. Такая архитектура защитного покрытия позволяет лопаткам работать при температуре среды до 1300 °C за счет создания градиента температур между поверхностью слоя и внутренней частью охлаждаемой лопатки [4–6]. Однако упомянутая комбинация покрытий стремительно устаревает и не подходит

для газотурбинных двигателей следующего поколения, чья рабочая температура превышает 1500 °С в турбине [7–9]. Причинами этого устаревания стали происходящие фазовые превращения в керамическом слое при температуре свыше 1300 °С на поверхности покрытия, спекание керамического слоя, резкий рост теплопроводности и деградация жаростойкого подслоя, что ведет к невозможности дальнейшего повышения рабочей температуры газотурбинных двигателей без катастрофического падения ресурса лопаток [10–12].

Перечисленные факторы актуализируют поиск новых жаростойких и теплобарьерных покрытий для защиты лопаток двигателей следующих поколений. Одним из перспективных кандидатов на замену классического покрытия $ZrO_2-Y_2O_3$ является система $Y-Al-O$, включающая в себя стабильные соединения $Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$ и $Y_4Al_2O_9$, которые демонстрируют многообещающие высокотемпературные характеристики, а именно стойкость к окислению и относительно высокий коэффициент термического расширения [13–15]. Одним из перспективных кандидатов для замены подслоя $MCrAlY$ ($Ni-Al-Pt$) может служить покрытие, состоящее из $M_{n+1}AX_n$ -фазы Ti_2AlC , обладающей высокой жаростойкостью за счет формирования прочной оксидной пленки $\alpha-Al_2O_3$ и сравнительно высоким коэффициентом термического расширения, позволяющим создать стойкий к окислению переходный подслоя под керамическим покрытием $Y-Al-O$ [16–18].

Другой важной задачей является изучение структуры и фазовых превращений в комбинированном покрытии во время нагрева для понимания процессов, происходящих в покрытии.

Цель работы – исследование структурных и фазовых превращений в комбинированном покрытии $Y-Al-O+Ti-Al-C$ при нагреве образца в вакууме до температуры 1400 °С в режиме реального времени при помощи синхротронного излучения.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нанесение покрытий системы $Ti-Al-C$ и системы $Y-Al-O$ осуществлялось на модернизированной установке ННВ-6.6-И1. Покрытие наносилось на сплав Inconel 738 и на технически чистый (99,96 %) молибден. Для исследования качественного фазового состава и фазовых превращений в покрытии в режиме реального времени при нагреве образца до 1400 и 1100 °С использовались: источник синхротронного излучения ВЭПП-3 Института ядерной физики Сибирского отделения РАН, высокотемпературная рентгеновская камера Anton Paar НТК-2000, позиционно-чувствительный однокоординатный детектор ОД-3М-350, программное обеспечение для обработки данных Origin.

Ввиду особенностей методики съемки с применением синхротронного излучения с нагревом в атмосфере максимальная температура испытания была ограничена и составила 1100 °С. Все дифрактограммы представлены в шкале углов, соответствующих излучению $CuK\alpha$ (0,15406 нм). Для оценки количественного содержания фаз применялся метод съемки без эталона, основанный на оценке отношения интенсивности рефлексов искомой фазы к суммарной интенсивности оксидных рефлексов на дифрактограмме. Структура покрытия изуча-

лась при помощи растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390. Для получения изображений поверхности шлифа использовался режим вторичных электронов. Оценка химического состава покрытия проводилась с использованием системы для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy.

Покрытие $Ti-Al-C$ было нанесено вакуумно-дуговым методом при ассистировании плазменным источником с накальным катодом, через который подавалась смесь ацетилена и аргона в соотношении 1:4. Ток разряда составлял 10 А. Ток на дуговых испарителях – 50 и 80 А для титана и алюминия соответственно, давление в камере – 0,3 Па. Время осаждения покрытия – 2 ч. После осаждения покрытия проводилась вакуумная термообработка при температуре 800 °С в течение 2 ч.

Нанесение покрытия $Y-Al-O$ осуществлялось вакуумно-дуговым методом. В камеру подавалась смесь кислорода и аргона в соотношении 54,5 л/ч аргона на 42,7 л/ч кислорода. Ток разряда составлял 55 А. Ток на дуговых испарителях – 60 и 80 А для иттрия и алюминия соответственно, давление в камере – 0,3 Па. Время осаждения покрытия – 2 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование фазовых превращений в покрытии $Ti-Al-C+Y-Al-O$ при нагреве в вакууме

На рис. 1 представлена серия рентгенограмм процесса нагрева молибденового образца с покрытием в вакууме в виде проекции интенсивности рефлексов на плоскость «угол дифракции – температура». На первых кадрах видно, что в исходном состоянии покрытие представляет собой аморфную структуру – на рентгенограмме наблюдается плавное повышение дифрагированной интенсивности с максимумом в области углов $2\theta \sim 29...31^\circ$. Регистрируются отдельные рефлексы, которые принадлежат иттрию и алюминию. Рефлексов титана или фаз, содержащих титан и углерод, на дифрактограмме исходного образца (до нагрева) не наблюдается.

В процессе нагрева образца в вакууме до 1400 °С на серии рентгенограмм наблюдается изменение фазового состава покрытия, которое начинается при температуре ~ 1200 °С. Аморфная компонента исчезает, появляются преимущественно фазы смешанного оксида $YAlO_3$ и оксида иттрия Y_2O_3 . Рефлексов, относящихся к фазам, содержащим титан или углерод, по-прежнему не наблюдается. Дальнейших изменений фазового состава покрытия в процессе выдержки образца при температуре 1400 °С не происходит. На рис. 2 представлена конечная дифрактограмма образца с покрытием $Ti-Al-C+Y-Al-O$ на молибдене после остывания до комнатной температуры.

Исследование фазовых превращений в покрытии $Ti-Al-C+Y-Al-O$ при нагреве в атмосфере

На рис. 3 представлена серия рентгенограмм процесса нагрева образца из сплава Inconel 738 с покрытием в атмосфере в виде проекции интенсивности рефлексов на плоскость «угол дифракции – температура». Первые кадры съемки показывают, что в исходном состоянии покрытие имеет аморфную структуру с отдельными

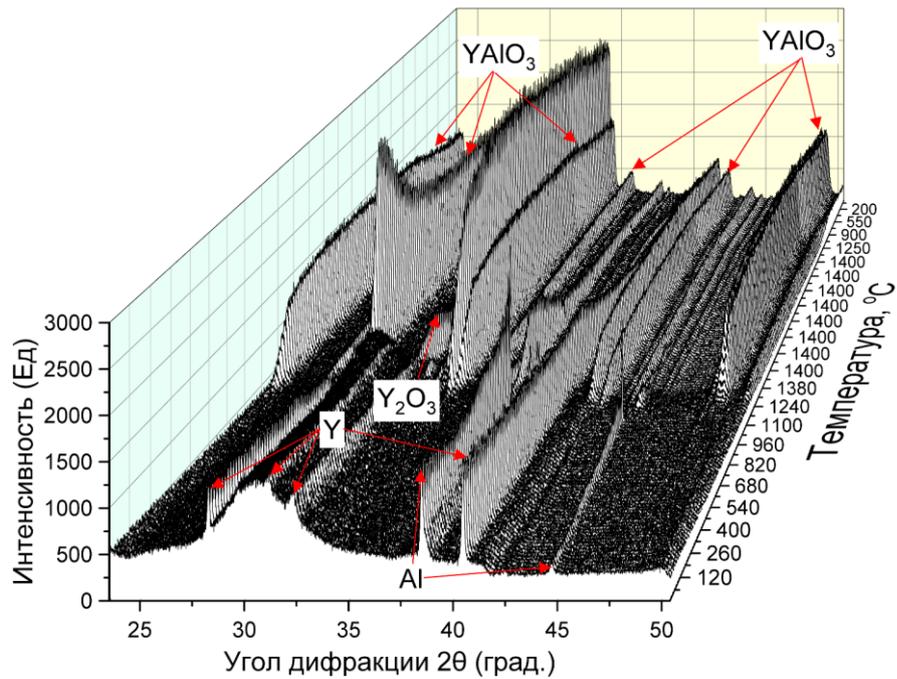


Рис. 1. Серия дифрактограмм процесса нагрева образца с комбинированным покрытием Ti–Al–C+Y–Al–O на молибдене в вакууме в виде набора рефлексов в координатах «угол дифракции – интенсивность – температура»
Fig. 1. Series of diffraction patterns of the process of heating a sample with a combined Ti–Al–C+Y–Al–O coating on molybdenum in a vacuum in the form of a set of reflexes in the “diffraction angle – intensity – temperature” coordinates

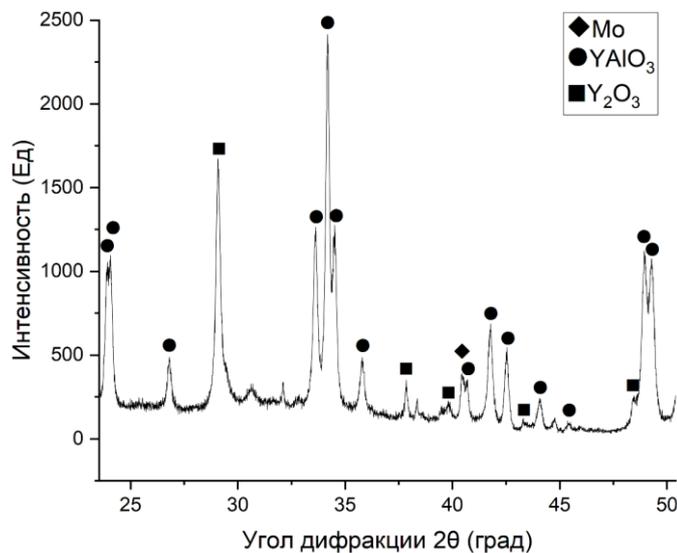


Рис. 2. Дифрактограмма образца с комбинированным покрытием Ti–Al–C+Y–Al–O на молибдене после прогрева и остывания в вакууме
Fig. 2. Diffraction pattern of a sample with a combined Ti–Al–C+Y–Al–O coating on molybdenum after heating and cooling in a vacuum

рефлексами иттрия и алюминия. В процессе нагрева при температуре ~890...910 °C начинается исчезновение широкого максимума, относящегося к аморфной компоненте, и начинается появление рефлексов, принадлежность которых точно определить затруднительно ввиду теплового расширения. Вместе с тем появля-

ются рефлексы оксидов Y₂O₃, YAlO₃, а также Y₄Al₂O₉. Рефлексов, относящихся к титановым или углеродсодержащим фазам, по-прежнему не наблюдается. При дальнейшей выдержке образца при температуре 1100 °C в течение 1 ч фазовый состав покрытия практически не изменяется, за исключением исчезновения

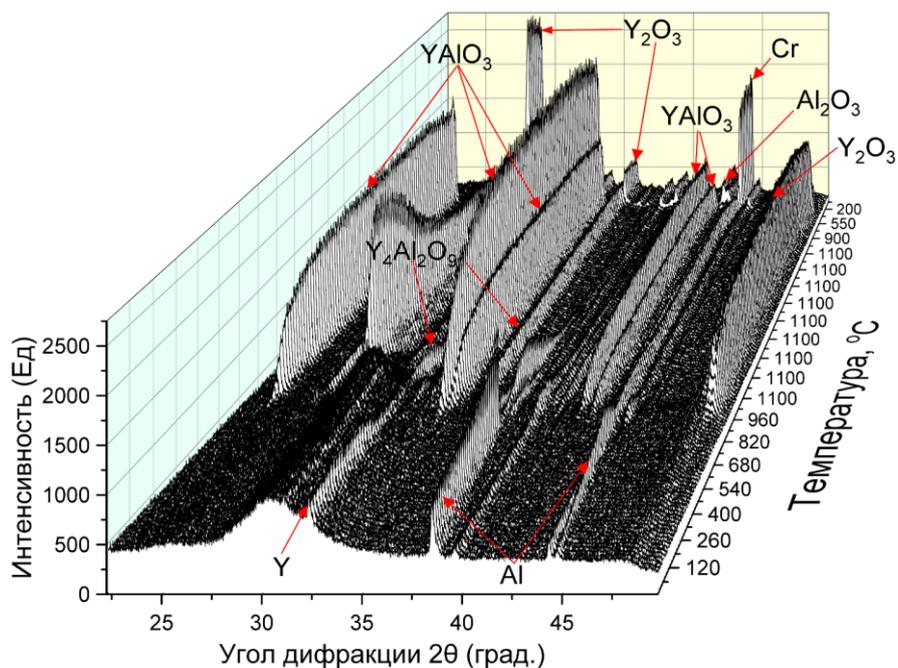


Рис. 3. Серия дифрактограмм процесса нагрева образца с комбинированным покрытием Ti–Al–C+Y–Al–O на сплаве Inconel 738 в атмосфере в виде набора рефлексов в координатах «угол дифракции – интенсивность – температура»

Fig. 3. Series of diffraction patterns of the process of heating a sample with a combined Ti–Al–C+Y–Al–O coating on the Inconel 738 alloy in the atmosphere in the form of a set of reflexes in the “diffraction angle – intensity – temperature” coordinates

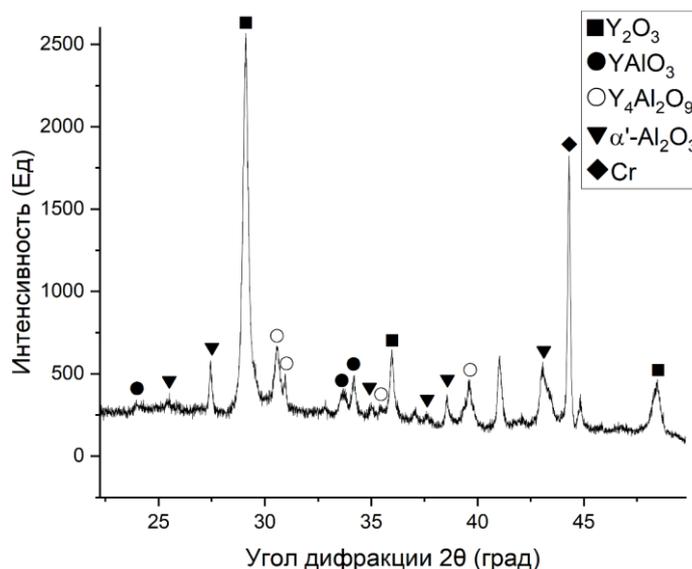


Рис. 4. Дифрактограмма образца с комбинированным покрытием Ti–Al–C+Y–Al–O на сплаве Inconel 738 после прогрева и остывания в атмосфере

Fig. 4. Diffraction pattern of a sample with a combined Ti–Al–C+Y–Al–O coating on the Inconel 738 alloy after heating and cooling in the atmosphere

рефлексов алюминия и фазовых превращений в начале выдержки, что связано с диффузионными процессами и формированием оксидов в покрытии. При охлаждении образца после выдержки при температуре ~420 °С происходит частичное разрушение и отслоение покрытия, а также изменение оптической схемы эксперимен-

та, поэтому конечный состав покрытия определить с достаточной точностью не удалось, в связи с чем указанная на рис. 3 и 4 принадлежность рефлексов носит оценочный характер. В отличие от предыдущего эксперимента с нагревом, в данном покрытии сформировался сложный оксид $Y_4Al_2O_9$, имеющий моноклинную

структуру. Стоит отметить высокую интенсивность рефлексов хрома, присутствующего в сплаве Inconel 738. Появление рефлексов хрома говорит об утрате сплошности покрытия и проникновении пучка к подложке.

На рис. 4 представлена конечная дифрактограмма образца с покрытием Ti–Al–C+Y–Al–O на сплаве Inconel 738 после остывания до комнатной температуры.

Исследование структуры и химического состава покрытия

На рис. 5 и 6 представлены результаты растровой электронной микроскопии образцов с покрытием Ti–Al–C+Y–Al–O, нанесенным на сплав Inconel 738. Анализ снимков показывает формирование двух областей: на внешней поверхности образца располагается покрытие Y–Al–O, демонстрирующее сравнительно несплошную слоистую структуру (без вакуумной термообработки), под ним располагается подслой Ti–Al–C (подвергнутый вакуумной термообработке), сохраняющий свою сплошность и адгезию с поверхностью. В слое Ti–Al–C наблюдается повышенное содержание никеля (до 57 вес. %). Диффузии между слоями Y–Al–O и Ti–Al–C не наблюдается. Под покрытием в сплаве наблюдаются две характерные диффузионные зоны, насыщенные алюминием.

В таблице 1 представлен набор точек для спектрального элементного анализа покрытий. Диффузионная зона I (рис. 5) расположена от границы покрытия Ti–Al–C в глубь никелевого сплава и имеет толщину ~11 мкм. Согласно элементному анализу зона, охваченная спектрами 9 и 11, состоит из интерметаллидов системы Ni–Al (спектры 9–11 на рис. 6 и в таблице 1) и, возможно, содержит δ -фазу интерметаллида Ni_2Al_3 , подходящую стехиометрически. В составе данной зоны обнаружено также повышенное содержание хрома, который выделяется по границам δ -фазы в виде мелко-

дисперсных частиц размером менее 1 мкм. Диффузионная зона II (рис. 5) расположена под диффузионной зоной I и имеет толщину 7 мкм. Строение данной зоны характеризуется игольчатыми выделениями избыточных фаз на основе хрома и кобальта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленные результаты показали, что сразу после осаждения покрытие Y–Al–O имеет аморфную структуру, что также наблюдалось в работах других авторов [15; 21]. Для кристаллизации фазы $YAlO_3$ необходимо превышение определенного уровня энергии и поддержание требуемой температуры. Кроме того, скорость охлаждения должна быть достаточно низкой для завершения перегруппировки атомов и образования дальнего порядка [15]. Такие условия можно реализовать в условиях вакуумно-дугового осаждения покрытия с помощью дополнительных источников нагрева. Однако в этом случае, ввиду нестационарных условий осаждения в каждой точке вакуумной камеры и распыления более легкоплавких элементов при дополнительном нагреве, будет происходить сдвиг от стехиометрически необходимого фазового состава и образование вторичных фаз. Следовательно, для формирования требуемого фазового состава рационально произвести последующую термическую обработку покрытия.

Результаты исследования изменения фазового состава при вакуумном нагреве покрытия Y–Al–O (рис. 1) показали, что для полной его кристаллизации и распада вторичных фаз необходимая температура отжига составляет 1200 °C. В этом случае фазовый состав покрытия будет представлен преимущественно необходимой фазой $YAlO_3$ с небольшим содержанием фазы Y_2O_3 . Полуколичественный анализ, основанный на оценке отношения интенсивности рефлексов фазы $YAlO_3$ к суммарной интенсивности всех оксидных рефлексов

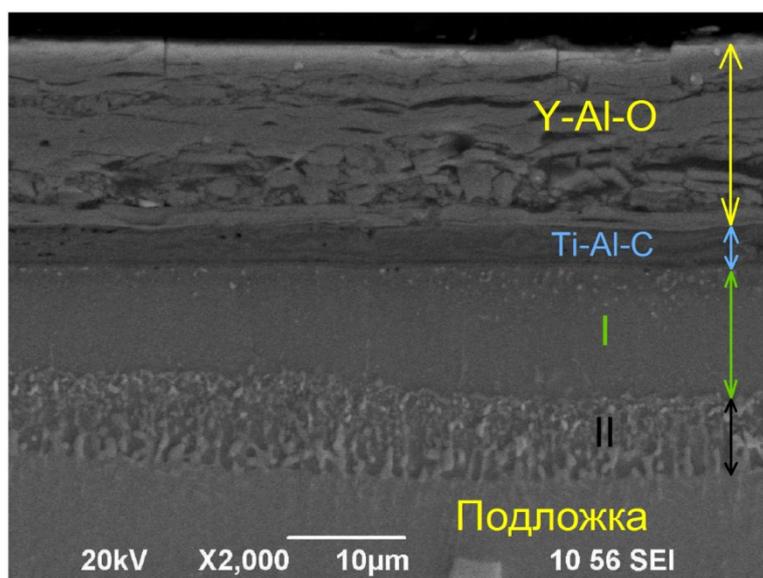


Рис. 5. Структура комбинированного покрытия Y–Al–O+Ti–Al–C на сплаве Inconel 738 после осаждения
Fig. 5. The structure of the combined Y–Al–O+Ti–Al–C coating on the Inconel 738 alloy after deposition

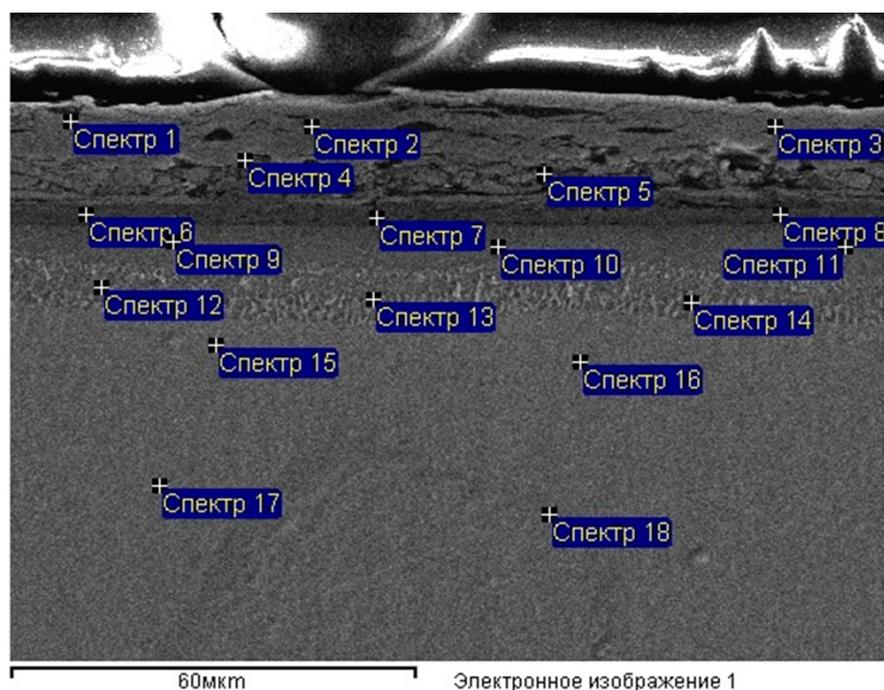


Рис. 6. Набор точек для спектрального анализа
 Fig. 6. Set of points for spectral analysis

Таблица 1. Результаты спектрального анализа по точкам
 Table 1. Results of spectral analysis by points

Спектр	O	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Y
Спектр 1	22,34	17,67	0,00	0,00	0,00	0,00	59,99
Спектр 2	26,01	16,05	0,00	0,00	0,00	0,00	57,95
Спектр 3	25,25	16,28	0,00	0,36	0,00	0,00	58,11
Спектр 4	20,84	20,13	0,33	0,00	0,00	0,00	58,70
Спектр 5	17,77	29,22	5,72	0,00	0,00	1,95	45,34
Спектр 6	7,17	16,04	51,39	1,60	2,19	21,61	0,00
Спектр 7	0,00	24,48	6,99	4,36	6,68	57,49	0,00
Спектр 8	0,00	26,30	16,73	2,88	4,92	49,18	0,00
Спектр 9	0,00	20,64	4,11	6,00	7,32	61,93	0,00
Спектр 10	3,53	11,13	4,33	36,93	6,48	37,61	0,00
Спектр 11	0,00	19,99	4,96	7,23	7,83	59,99	0,00
Спектр 12	0,00	14,08	4,87	10,92	9,44	60,68	0,00
Спектр 13	4,29	9,53	4,20	22,24	10,36	49,39	0,00
Спектр 14	0,00	6,10	5,72	16,24	9,12	62,82	0,00
Спектр 15	2,83	3,74	3,19	19,74	10,37	60,12	0,00
Спектр 16	0,00	5,08	3,75	15,54	7,78	67,86	0,00
Спектр 17	0,00	2,60	2,89	23,18	11,49	59,85	0,00
Спектр 18	3,54	2,50	2,11	22,20	10,87	58,77	0,00

дифрактограммы (рис. 2), показал, что содержание необходимой фазы в покрытии составляет ~85 %. Образование фазы Y_2O_3 обусловлено большим содержанием иттрия в покрытии – до 60 вес. % (таблица 1, спектры 1–5). Из этого следует, что для формирования однородного покрытия $YAlO_3$ необходимо повышать содержание алюминиевой компоненты.

В работе [22] было отмечено, что фаза Y_2O_3 повышает адгезию покрытия и обладает схожим с фазами $YAlO_3$ и Al_2O_3 коэффициентом термического расширения. В случае нагрева покрытия на воздухе (рис. 3) кристаллизация покрытия происходит при меньших значениях температуры. Образование оксидных фаз происходит уже при температуре 890 °С. Предположительно, это связано с тем, что ввиду избыточной концентрации кислорода из атмосферы происходит окисление поверхности, и указанные рефлексы отражают фазовый состав поверхностного слоя, а не покрытия в целом. При этом в процессе охлаждения произошло отслоение покрытия, что связано с напряжениями и трещинами, которые появились сразу после осаждения (рис. 5), а также высокой скоростью окисления по сравнению с вакуумным нагревом. Образование трещин, по-видимому, обусловлено возникновением в покрытии нежелательных напряжений ввиду несоответствия физико-механических свойств Ti_2AlC -фазы и слоя $Y-Al-O$. Для точного объяснения требуются дополнительные исследования и определение оптимальных параметров осаждения покрытия $Y-Al-O$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе при помощи синхротронного излучения проведено исследование фазовых превращений в реальном времени в двухслойном покрытии $Ti-Al-C+Y-Al-O$. Во время нагрева в вакууме до температуры 1400 °С покрытие кристаллизуется с формированием преимущественно ортоалюмината иттрия $YAlO_3$ и оксида иттрия Y_2O_3 . После нагрева в атмосфере покрытие кристаллизуется с формированием смеси оксидов $YAlO_3$, Y_2O_3 , а также $Y_4Al_2O_9$, однако в случае нагрева в атмосфере покрытие разрушается при остывании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mondal K., Nunez L., Lii C.M., Downey I.J., Rooyen I.J. Thermal barrier coatings overview: Design, manufacturing, and applications in high-temperature industries // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021. Vol. 60. № 17. P. 6061–6077. DOI: [10.1021/acs.iecr.1c00788](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00788).
- Liu Bin, Liu Yuchen, Zhu Changhua, Xiang Huimin, Chen Hongfei, Sun Luchao, Gao Yanfeng, Zhou Yanchun. Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials // *Journal of Materials Science & Technology*. 2019. Vol. 35. № 5. P. 833–851. DOI: [10.1016/j.jmst.2018.11.016](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.11.016).
- Vaßen R., Bakan E., Mack D.E., Guillon O. A perspective on thermally sprayed thermal barrier coatings: current status and trends // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2022. Vol. 31. № 4. P. 685–698. DOI: [10.1007/s11666-022-01330-2](https://doi.org/10.1007/s11666-022-01330-2).
- Lashmi P.G., Ananthapadmanabhan P.V., Unnikrishnan G., Aruna S.T. Present status and future prospects of plasma sprayed multilayered thermal barrier coating systems // *Journal of the European Ceramic Society*. 2020. Vol. 40. № 8. P. 2731–2745. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.016](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.016).
- Thakare J.G., Pandey Ch., Mahapatra M.M., Mulik R.S. Thermal barrier coatings – A state of the art review // *Metals and Materials International*. 2021. Vol. 27. P. 1947–1968. DOI: [10.1007/s12540-020-00705-w](https://doi.org/10.1007/s12540-020-00705-w).
- Cernuschi F., Bison P. Thirty Years of Thermal Barrier Coatings (TBC), Photothermal and thermographic techniques: Best practices and lessons learned // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2022. Vol. 31. № 4. P. 716–744. DOI: [10.1007/s11666-022-01344-w](https://doi.org/10.1007/s11666-022-01344-w).
- Tejero-Martin D., Bennett C., Hussain T. A review on environmental barrier coatings: History, current state of the art and future developments // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. Vol. 41. № 3. P. 1747–1768. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.057](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.057).
- Liu Yuchen, Zhang Wei, Wang Banghui, Sun Luchao, Li Fangzhi, Xue Zhenhai, Zhou Guohong, Liu Bin, Nian Hanggiang. Theoretical and experimental investigations on high temperature mechanical and thermal properties of $BaZrO_3$ // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. № 14. P. 16475–16482. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.06.064](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.064).
- Jarligo M.O., Mack D.E., Vassen R., Stover D. Application of plasma-sprayed complex perovskites as thermal barrier coatings // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2009. Vol. 18. P. 187–193. DOI: [10.1007/s11666-009-9302-9](https://doi.org/10.1007/s11666-009-9302-9).
- Guo Hongbo, Zhang Hongju, Ma Guohui, Gong Shengkai. Thermo-physical and thermal cycling properties of plasma-sprayed $BaLa_2Ti_3O_{10}$ coating as potential thermal barrier materials // *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 204. № 5. P. 691–696. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2009.09.009](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.009).
- Yuan Jieyan, Sun Junbin, Wang Jinshuang, Zhang Hao, Dong Shujuan, Jiang Jianing, Deng Longhui, Zhou Xin, Cao Xueqiang. $SrCeO_3$ as a novel thermal barrier coating candidate for high-temperature applications // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 740. P. 519–528. DOI: [10.1016/j.jallcom.2018.01.021](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.021).
- Li Enbo, Ma Wen, Zhang Peng, Zhang Chennan, Bai Yu, Liu Hongxia, Yan Shufang, Dong Hongying, Meng Xiangfeng. The effect of Al^{3+} doping on the infrared radiation and thermophysical properties of $SrZrO_3$ perovskites as potential low thermal infrared material // *Acta Materialia*. 2021. Vol. 209. Article number 116795. DOI: [10.1016/j.actamat.2021.116795](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116795).
- Plaza A.V., Krause A.R. Mitigating CMAS Attack in Model $YAlO_3$ Environmental Barrier Coatings: Effect of $YAlO_3$ Crystal Orientation on Apatite Nucleation // *Coatings*. 2022. Vol. 12. № 10. Article number 1604. DOI: [10.3390/coatings12101604](https://doi.org/10.3390/coatings12101604).
- Turcer L.R., Krause A.R., Garces H.F., Lin Zhang, Padture N.P. Environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcia-magnesia-aluminosilicate (CMAS) glass: Part I, $YAlO_3$ and γ - $Y_2Si_2O_7$ // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38. № 11. P. 3905–3913. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.021](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.021).

15. Gatzert C., Mack D.E., Guillon O., Vaben R. YAlO_3 – a novel environmental barrier coating for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ –ceramic matrix composites // *Coatings*. 2019. Vol. 9. № 10. Article number 609. DOI: [10.3390/coatings9100609](https://doi.org/10.3390/coatings9100609).
16. Haftani M., Heydari M.S., Baharvandi H.R., Ehsani N. Studying the oxidation of Ti_2AlC MAX phase in atmosphere: A review // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016. Vol. 61. P. 51–60. DOI: [10.1016/j.ijrmhm.2016.07.006](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.07.006).
17. Badie S., Sebold D., Vaben R., Guillon O., Gonzalez-Julian J. Mechanism for breakaway oxidation of the Ti_2AlC MAX phase // *Acta Materialia*. 2021. Vol. 215. Article number 117025. DOI: [10.1016/j.actamat.2021.117025](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117025).
18. Eklund P., Rosen J., Persson P.O. Layered ternary $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phases and their 2D derivative MXene: an overview from a thin-film perspective // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017. Vol. 50. № 11. Article number 113001. DOI: [10.1088/1361-6463/aa57bc](https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa57bc).
19. Garkas W., Leyens C., Flores-Renteria A. Synthesis and characterization of Ti_2AlC and Ti_2AlN MAX phase coatings manufactured in an industrial-size coater // *Advanced Materials Research*. 2010. Vol. 89. P. 208–213. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMR.89-91.208](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.89-91.208).
20. Tang C., Klimenkov M., Jaentsch U., Leiste H., Rinke M., Ulrich S., Steinbruck M., Saifert H.J., Stueber M. Synthesis and characterization of Ti_2AlC coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and ex-situ annealing // *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 309. P. 445–455. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2016.11.090](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.090).
21. Weyant C.M., Faber K.T. Processing–microstructure relationships for plasma-sprayed yttrium aluminum garnet // *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202. № 24. P. 6081–6089. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2008.07.008](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.07.008).
22. Mechnich P., Braue W. Air plasma-sprayed Y_2O_3 coatings for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic matrix composites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2013. Vol. 33. № 13-14. P. 2645–2653. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.034](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.034).
4. Lashmi P.G., Ananthapadmanabhan P.V., Unnikrishnan G., Aruna S.T. Present status and future prospects of plasma sprayed multilayered thermal barrier coating systems. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, vol. 40, no. 8, pp. 2731–2745. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.016](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.016).
5. Thakare J.G., Pandey Ch., Mahapatra M.M., Mulik R.S. Thermal barrier coatings – A state of the art review. *Metals and Materials International*, 2021, vol. 27, pp. 1947–1968. DOI: [10.1007/s12540-020-00705-w](https://doi.org/10.1007/s12540-020-00705-w).
6. Cernuschi F., Bison P. Thirty Years of Thermal Barrier Coatings (TBC), Photothermal and thermographic techniques: Best practices and lessons learned. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2022, vol. 31, no. 4, pp. 716–744. DOI: [10.1007/s11666-022-01344-w](https://doi.org/10.1007/s11666-022-01344-w).
7. Tejero-Martin D., Bennett C., Hussain T. A review on environmental barrier coatings: History, current state of the art and future developments. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, vol. 41, no. 3, pp. 1747–1768. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.057](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.057).
8. Liu Yuchen, Zhang Wei, Wang Banghui, Sun Luchao, Li Fangzhi, Xue Zhenhai, Zhou Guohong, Liu Bin, Nian Hanggiang. Theoretical and experimental investigations on high temperature mechanical and thermal properties of BaZrO_3 . *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 14, pp. 16475–16482. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.06.064](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.064).
9. Jarligo M.O., Mack D.E., Vassen R., Stover D. Application of plasma-sprayed complex perovskites as thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009, vol. 18, pp. 187–193. DOI: [10.1007/s11666-009-9302-9](https://doi.org/10.1007/s11666-009-9302-9).
10. Guo Hongbo, Zhang Hongju, Ma Guohui, Gong Shengkai. Thermo-physical and thermal cycling properties of plasma-sprayed $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ coating as potential thermal barrier materials. *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 204, no. 5, pp. 691–696. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2009.09.009](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.009).
11. Yuan Jieyan, Sun Junbin, Wang Jinshuang, Zhang Hao, Dong Shujuan, Jiang Jianing, Deng Longhui, Zhou Xin, Cao Xueqiang. SrCeO_3 as a novel thermal barrier coating candidate for high-temperature applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 740, pp. 519–528. DOI: [10.1016/j.jallcom.2018.01.021](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.021).
12. Li Enbo, Ma Wen, Zhang Peng, Zhang Chennan, Bai Yu, Liu Hongxia, Yan Shufang, Dong Hongying, Meng Xiangfeng. The effect of Al^{3+} doping on the infrared radiation and thermophysical properties of SrZrO_3 perovskites as potential low thermal infrared material. *Acta Materialia*, 2021, vol. 209, article number 116795. DOI: [10.1016/j.actamat.2021.116795](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116795).
13. Plaza A.V., Krause A.R. Mitigating CMAS Attack in Model YAlO_3 Environmental Barrier Coatings: Effect of YAlO_3 Crystal Orientation on Apatite Nucleation. *Coatings*, 2022, vol. 12, no. 10, article number 1604. DOI: [10.3390/coatings12101604](https://doi.org/10.3390/coatings12101604).
14. Turcer L.R., Krause A.R., Garces H.F., Lin Zhang, Padture N.P. Environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcium-magnesia-aluminosilicate (CMAS) glass: Part I, YAlO_3 and $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, no. 11, pp. 3905–3913. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.021](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.021).

REFERENCES

1. Mondal K., Nunez L., Lii C.M., Downey I.J., Rooyen I.J. Thermal barrier coatings overview: Design, manufacturing, and applications in high-temperature industries. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, vol. 60, no. 17, pp. 6061–6077. DOI: [10.1021/acs.iecr.1c00788](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00788).
2. Liu Bin, Liu Yuchen, Zhu Changhua, Xiang Huimin, Chen Hongfei, Sun Luchao, Gao Yanfeng, Zhou Yanchun. Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, vol. 35, no. 5, pp. 833–851. DOI: [10.1016/j.jmst.2018.11.016](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.11.016).
3. Vaßen R., Bakan E., Mack D.E., Guillon O. A perspective on thermally sprayed thermal barrier coatings: current status and trends. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2022, vol. 31, no. 4, pp. 685–698. DOI: [10.1007/s11666-022-01330-2](https://doi.org/10.1007/s11666-022-01330-2).

15. Gatzert C., Mack D.E., Guillon O., Vaben R. YAlO₃ – a novel environmental barrier coating for Al₂O₃/Al₂O₃–ceramic matrix composites. *Coatings*, 2019, vol. 9, no. 10, article number 609. DOI: [10.3390/coatings9100609](https://doi.org/10.3390/coatings9100609).
16. Haftani M., Heydari M.S., Baharvandi H.R., Ehsani N. Studying the oxidation of Ti₂AlC MAX phase in atmosphere: A review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, vol. 61, pp. 51–60. DOI: [10.1016/j.ijrmhm.2016.07.006](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.07.006).
17. Badie S., Sebold D., Vaben R., Guillon O., Gonzalez-Julian J. Mechanism for breakaway oxidation of the Ti₂AlC MAX phase. *Acta Materialia*, 2021, vol. 215, article number 117025. DOI: [10.1016/j.actamat.2021.117025](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117025).
18. Eklund P., Rosen J., Persson P.O. Layered ternary M_{n+1}AX_n phases and their 2D derivative MXene: an overview from a thin-film perspective. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, vol. 50, no. 11, article number 113001. DOI: [10.1088/1361-6463/aa57bc](https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa57bc).
19. Garkas W., Leyens C., Flores-Renteria A. Synthesis and characterization of Ti₂AlC and Ti₂AlN MAX phase coatings manufactured in an industrial-size coater. *Advanced Materials Research*, 2010, vol. 89, pp. 208–213. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMR.89-91.208](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.89-91.208).
20. Tang C., Klimenkov M., Jaentsch U., Leiste H., Rinke M., Ulrich S., Steinbruck M., Saifert H.J., Stueber M. Synthesis and characterization of Ti₂AlC coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and ex-situ annealing. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 309, pp. 445–455. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2016.11.090](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.090).
21. Weyant C.M., Faber K.T. Processing–microstructure relationships for plasma-sprayed yttrium aluminum garnet. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, no. 24, pp. 6081–6089. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2008.07.008](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.07.008).
22. Mechnich P., Braue W. Air plasma-sprayed Y₂O₃ coatings for Al₂O₃/Al₂O₃ ceramic matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, vol. 33, no. 13-14, pp. 2645–2653. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.034](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.034).

Investigation of phase transformations in a two-layer Ti–Al–C+Y–Al–O coating on a heat-resistant nickel alloy

© 2023

Almaz Yu. Nazarov^{*1,4}, PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Mechanical Engineering

Aleksey A. Maslov^{1,5}, laboratory assistant of Chair of Mechanical Engineering

*Aleksey A. Nikolaev*¹, assistant of Chair of Mechanical Engineering

Aleksandr N. Shmakov^{2,3}, leading researcher

*Vladimir V. Denisov*³, PhD (Engineering), Head of Laboratory of Beam-Plasma Surface Engineering

*Kamil N. Ramazanov*¹, Doctor of Sciences (Engineering), Head of Chair of Mechanical Engineering

¹Ufa University of Science and Technology, Ufa (Russia)

²Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis SB of RAS, Novosibirsk (Russia)

³Institute of High Current Electronics SB of RAS, Tomsk (Russia)

*E-mail: nazarov_almaz15@mail.ru,
nazarov.ayu@ugatu.su

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

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2568-1784>

Received 03.07.2023

Accepted 17.11.2023

Abstract: Currently, an active increase in requirements for fuel efficiency and specific gravity of aircraft turbojet engines is observed. Existing coatings based on zirconium dioxide intended for protecting engine parts are largely outdated and have exhausted their development potential, so new ceramic systems for the production of protective coatings based on them are an area of research. The authors carried out a study of a heat-resistant two-layer coating based on the Y–Al–O system (outer layer) and the Ti₂AlC MAX phase of the Ti–Al–C system (sublayer) produced using vacuum-arc deposition on the Inconel 738 heat-resistant nickel alloy and molybdenum by alternate deposition of layers based on Ti–Al–C and a Y–Al–O layer. Using synchrotron radiation, phase transformations in the coating were examined when samples were heated to 1400 °C in a vacuum and to 1100 °C in the atmosphere to study the process of oxidation and coating formation in the presence of oxygen. Using scanning electron microscopy, the authors studied the microstructure and chemical composition of the coating. The study identified that heating the coating in a vacuum and in the atmosphere causes various phase transformations in it, but in both cases, the formation of a mixture of oxides of the Y–Al–O group and destabilization of the Ti–Al–C-based sublayer are observed. After heating the coating in the atmosphere without preliminary heat treatment, the coating was destroyed upon cooling, which was not observed when the coating was heated in a vacuum.

Keywords: heat-resistant coating; ceramic coating; MAX phase; yttrium oxide; vacuum-arc deposition; synchrotron radiation.

Acknowledgments: The work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. 075-15-2021-1348).

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: Nazarov A.Yu., Maslov A.A., Nikolaev A.A., Shmakov A.N., Denisov V.V., Ramazanov K.N. Investigation of phase transformations in a two-layer Ti–Al–C+Y–Al–O coating on a heat-resistant nickel alloy. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 4, pp. 63–71. DOI: [10.18323/2782-4039-2023-4-66-6](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2023-4-66-6).

Моделирование электрических параметров гальванической ячейки в процессе микродугового оксидирования

© 2023

*Печерская Екатерина Анатольевна*¹, доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Информационно-измерительная техника и метрология»

Семёнов Анатолий Дмитриевич, доктор технических наук,
профессор кафедры «Информационно-измерительная техника и метрология»

Голубков Павел Евгеньевич^{*2}, кандидат технических наук,
доцент кафедры «Информационно-измерительная техника и метрология»

Пензенский государственный университет, Пенза (Россия)

*E-mail: iit@pnzgu.ru,
golpavpnz@yandex.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5657-9128>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4387-3181>

Поступила в редакцию 26.06.2023

Принята к публикации 11.12.2023

Аннотация: Микродуговое оксидирование является перспективной технологией получения износостойких антикоррозионных покрытий изделий из вентильных металлов и сплавов и применяется во многих отраслях промышленности. Одной из основных проблем данной технологии является низкая управляемость, обусловленная сложностью и взаимосвязанностью физико-химических явлений, происходящих в процессе нанесения покрытий. Для решения подобных проблем в настоящее время активно используются цифровые двойники. Исследование посвящено разработке математических моделей, которые целесообразно использовать в качестве структурных элементов цифрового двойника процесса микродугового оксидирования. Представлена электрическая схема замещения гальванической ячейки микродугового оксидирования, учитывающая сопротивление электролита, сопротивление покрытия детали в виде параллельного соединения нелинейного активного сопротивления и реактивного емкостного сопротивления. Предложена математическая модель, описывающая поведение электрической схемы замещения гальванической ячейки микродугового оксидирования. Разработана методика определения параметров указанной модели, включающая построение осциллограммы изменения сопротивления ячейки и ее аппроксимацию, оценку значений сопротивлений и емкости схемы замещения гальванической ячейки. Предложен способ расчета и разработана Simulink-модель процесса микродугового оксидирования, позволяющая имитировать осциллограммы тока и напряжения гальванической ячейки. Анализ модели показал, что модель устойчива, управляема и наблюдаема, но плохо обусловлена, что приводит к возникновению ошибок моделирования, максимальное значение которых составляет 7 % для напряжения и 10 % для тока. Методом параметрической идентификации с использованием экспериментальных осциллограмм тока и напряжения получены зависимости параметров схемы замещения гальванической ячейки от времени оксидирования. Установлено, что изменение среднего за период активного сопротивления гальванической ячейки коррелирует с толщиной покрытия.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование; электрическая схема замещения; математическая модель; Simulink-модель; сопротивление и емкость покрытия; адекватность модели.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 1022041100284-5-2.3.1.

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

Для цитирования: Печерская Е.А., Семёнов А.Д., Голубков П.Е. Моделирование электрических параметров гальванической ячейки в процессе микродугового оксидирования // *Frontier Materials & Technologies*. 2023. № 4. С. 73–85. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-7.

ВВЕДЕНИЕ

Микродуговое оксидирование (МДО) применяется для улучшения механических и физико-химических свойств поверхностей деталей, выполненных из алюминиевых сплавов. Процесс применим не только к алюминию, но и к другим металлам вентильной группы, таким как Ti, Zr, Mg, Ta. Сочетание высокой микротвердости и износостойкости с коррозионной стойкостью покрытий, получаемых методом МДО, обеспечивает широкое применение изделий с такими покрытиями во многих отраслях промышленности [1; 2]. Однако в настоящее время имеется ряд нерешен-

ных вопросов, сдерживающих развитие технологии МДО, главными из которых являются высокая энергозатратность [3; 4] и низкая управляемость технологического процесса, связанная с совместным влиянием многих разнородных факторов на свойства формируемых покрытий [5; 6].

В настоящее время одним из перспективных способов управления сложными производственными процессами является использование цифровых двойников, которые позволяют имитировать и прогнозировать поведение реального объекта в виртуальном мире с помощью информации, поступающей с датчиков на объекте, на протяжении всего его жизненного цикла. При

этом, как правило, модели компонентов реальной системы известны или легко создаются с помощью САД-систем, как, например, 3D-модели на машиностроительных производствах [7]. Однако для сложных многофакторных технологических процессов, таких как МДО, процесс создания цифрового двойника значительно затруднен по причине несовершенства или отсутствия математических моделей некоторых физических явлений, приводящих к формированию оксидных покрытий. Большое количество работ посвящено исследованию механизма формирования покрытий при МДО [8; 9], однако лишь в некоторых из них приводится его аналитическое описание. Так, в обзорной статье [10], посвященной МДО титановых сплавов, имеется достаточно подробная математическая интерпретация механизма электролиза при высоком напряжении, однако не рассматриваются микроплазменные процессы. В [11] приводятся формулы для расчета электронной температуры плазмы микроразрядов при МДО в условиях локального термодинамического равновесия, однако связь с электрохимическими процессами не прослеживается. Более того, согласно [10; 12], фундаментальная теория плазменного электролиза, содержащая аналитическое описание разнородных явлений (электрохимических, микроплазменных и др.), происходящих в процессе МДО как единой взаимосвязанной системы, в настоящее время не разработана.

Таким образом, актуальной научной задачей является построение математической модели, которая могла бы служить основой цифрового двойника процесса МДО. В первом приближении данная модель должна производить оценку толщины формируемых покрытий на основе скрытой информации, содержащейся в осциллограммах тока и напряжения, измеренных в процессе МДО, путем идентификации параметров схемы замещения гальванической ячейки.

Цель исследования – выявление параметров электрической схемы замещения гальванической ячейки, коррелирующих с толщиной МДО-покрытий, и разработка методики определения этих параметров.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ходе исследования получены 30 образцов МДО-покрытий на заготовках из технического алюминия марки АД31, ГОСТ 4784-97 (2000) (таблица 1), размером $20 \times 15 \times 2$ мм. МДО-покрытия формировались с помощью разработанной авторами автоматизированной установки МДО, содержащей источник технологического тока, измерительные каналы тока, напряжения и температуры электролита и модуль управления на основе микроконтроллера. Источник технологического тока данной системы представляет собой последовательное соединение батареи конденсаторов с регулируемой емкостью и гальванической ячейки. Питание источника технологического тока осуществляется синусоидальным напряжением от сети 220 В 50 Гц. Перед началом процесса МДО задавалось амплитудное значение тока через гальваническую ячейку путем изменения емкости батареи конденсаторов (подключения необходимого числа конденсаторов), которое оставалось постоянным до завершения МДО-обработки. МДО прово-

дилось при плотности тока 5 А/дм^2 в анодно-катодном режиме с соотношением анодного и катодного тока, равным 1, в электролите состава NaOH (2 г/л), Na_2SiO_3 (9 г/л) в течение 30 мин, причем первый образец обрабатывался 1 мин, второй – 2 мин и т. д. Каждую минуту измерялись осциллограммы двух периодов формовочного напряжения и тока в гальванической ячейке с помощью встроенных в установку МДО измерительных каналов с относительной погрешностью $\pm 0,5 \%$ и частотой дискретизации 128 точек за период, равный периоду напряжения питающей сети (20 мс). Температура электролита в процессе нанесения покрытий не превышала $30 \text{ }^\circ\text{C}$. После обработки образцы с МДО-покрытиями вынимались из гальванической ячейки, промывались дистиллированной водой и высушивались. Толщина покрытий измерялась на поперечных шлифах с помощью 3D-контурографа-профилометра Mitaka PF-60. Программная обработка полученных экспериментальных зависимостей осуществлялась в среде MATLAB+Simulink.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Математическая модель процесса микродугового оксидирования

На рис. 1 показан характерный вид экспериментально измеренных осциллограмм напряжения и тока гальванической ячейки. Отклонение формовочного напряжения от синусоидальной формы обусловлено несовершенством напряжения питающей сети, а также односторонней проводимостью системы «анод – покрытие – электролит – катод», в результате чего наблюдается выпрямление напряжения (так называемый «вентильный эффект»). Изломы осциллограммы напряжения в анодном полупериоде при напряжении около 320 и 370 В связаны с зажиганием и гашением микроразрядов. Отличие формы тока от синусоидальной (треугольные импульсы тока в анодном и катодном полупериодах) обусловлено электрическим пробоем оксидного слоя, который имеет место только на пике синусоиды, когда напряжение на образце превышает напряжение пробоя. Нелинейность вольтамперной характеристики свидетельствует о нелинейном характере процесса формирования покрытия, а наличие гистерезиса с характерной петлей указывает на емкостный характер нагрузки. Для построения математической модели процесса МДО воспользуемся разработанной в [13] нелинейной электрофизической моделью в виде электрической схемы замещения гальванической ячейки (рис. 2).

Сопrotивление электролита моделируется активным сопротивлением R_1 , сопротивление покрытия – параллельным соединением нелинейного активного сопротивления R_2 и реактивного сопротивления емкости C_2 . Емкость C_1 , подключенная последовательно с гальванической ячейкой, не относится к исследуемому образцу и предназначена для моделирования выходного сигнала источника технологического тока (ограничения тока в цепи).

Математическая модель, описывающая поведение электрической схемы замещения гальванической ячейки МДО (рис. 2), выглядит следующим образом:

Перейдем от модели (1) к модели в пространстве состояний:

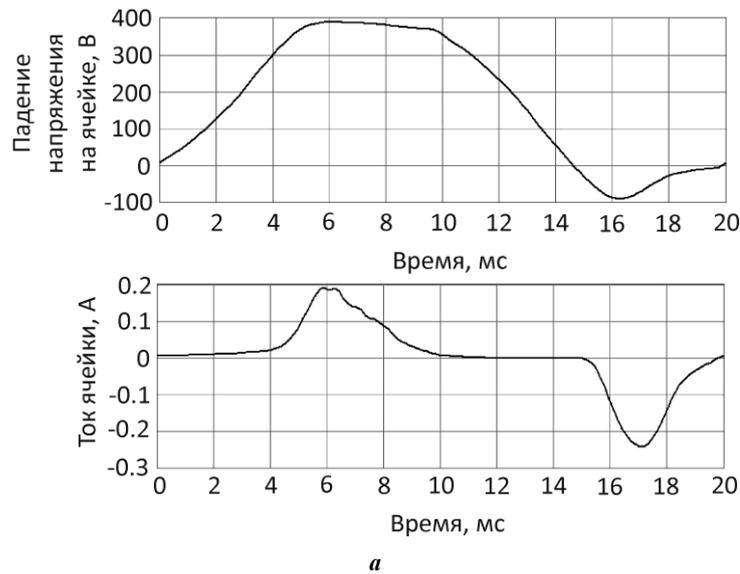
$$\begin{cases} \frac{1}{C_1} \int I_1 dt + R_1 I_1 + R_2 (U_1) I_2 = U \\ \frac{1}{C_2} \int I_3 dt - R_2 (U_1) I_2 = 0 \\ U_1 = U - \frac{1}{C_1} \int I_1 dt \\ I_1 = I_2 + I_3 \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = Ax + BU \\ y = Cx + DU \end{cases} \quad (2)$$

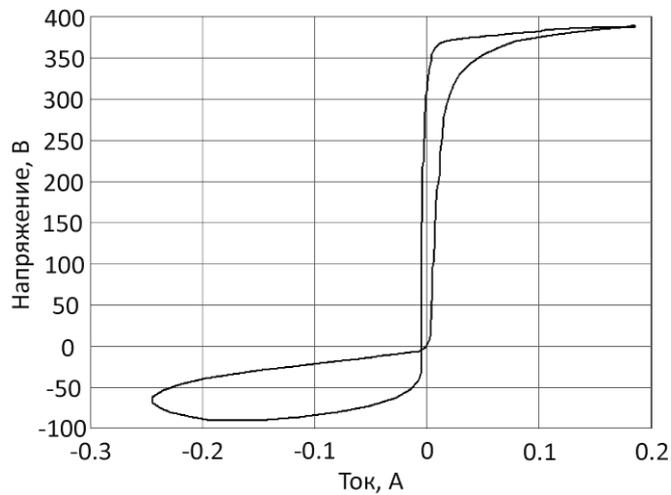
где $x = (I_1 \quad I_2)^T$;
 $y = I_1 + \frac{U}{R_1}$;

Таблица 1. Состав сплава АД31
 Table 1. AD31 alloy composition

Элемент	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Прочие	Al
Содержание, мас. %	0,2–0,6	0,5	0,1	0,1	0,45–0,9	0,1	0,2	0,15	0,15	Остальное



a



b

Рис. 1. Осциллограммы напряжения и тока гальванической ячейки (a) и ее вольтамперная характеристика (b)
 Fig. 1. Waveforms of voltage and current of a galvanic cell (a) and its current-voltage characteristics (b)

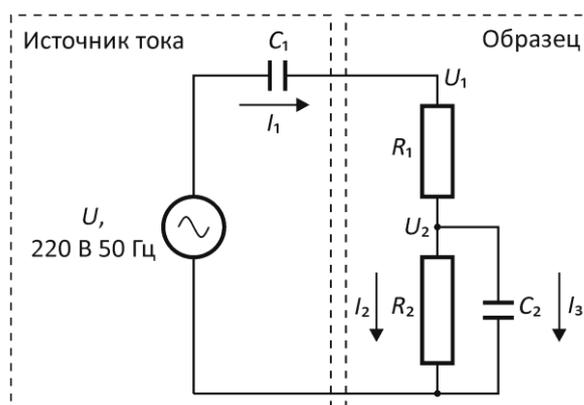


Рис. 2. Электрическая схема замещения процесса МДО

Fig. 2. An equivalent electrical circuit of the MAO process

$$A = \begin{pmatrix} -\frac{C_1 + C_2}{C_1 C_2 R_1} & \frac{1}{C_2 R_1} \\ \frac{1}{C_2 R_2} & -\frac{1}{C_2 R_2} \end{pmatrix};$$

$$B = \begin{pmatrix} \frac{1}{R_1} \\ 0 \end{pmatrix}; C = (0 \quad 1);$$

$$D = 0; R_2 = f(U_1).$$

Выполним оценку параметров модели электрической схемы замещения гальванической ячейки МДО. Оценке подвергаются три параметра схемы замещения: активное сопротивление электролита R_1 , нелинейное активное сопротивление покрытия R_2 и его эквивалентная емкость C_2 .

Поскольку модель нелинейная, то использование традиционных методов идентификации нецелесообразно и может привести к недопустимым ошибкам в определении параметров модели. В связи с этим предлагается последовательная процедура определения параметров модели.

1. Построение осциллограммы изменения сопротивления ячейки и ее аппроксимация. Для построения осциллограммы изменения сопротивления ячейки найдем производную от вольтамперной характеристики:

$$R_1 + R_2 \approx \frac{\Delta U_1}{\Delta I_1}. \quad (3)$$

Осциллограммы напряжения U_1 , тока I_1 и суммарного сопротивления, рассчитанного по формуле (3), приведены на рис. 3. Видно, что осциллограмма суммарного сопротивления гальванической ячейки содержит четыре характерных участка. На первом участке ($\approx 2-7$ мс) происходит пробой покрытия положительной полуволной приложенного к нему напряжения, сопротивление покрытия при этом резко падает до величины порядка 100 Ом. На втором участке ($\approx 7-13$ мс) ток в ячейке меняет полярность, и сопротивление покрытия восстанавливается до первоначальной величины примерно в 12 кОм.

На третьем участке ($\approx 13-17$ мс) происходит пробой покрытия отрицательным падением напряжения. На четвертом участке ($\approx 17-22$ мс) напряжение на ячейке меняет знак, и сопротивление покрытия восстанавливается.

Известно, что удельная проводимость электролита лежит в диапазоне $6,75 \dots 22,5$ мСм·см⁻¹ [14]. Полагая, что сопротивление электролита R_1 остается постоянным, можно считать, что сопротивление покрытия нелинейно зависит от приложенного к нему напряжения и протекающего по нему тока.

Полученные осциллограммы позволяют найти зависимость $R_1 + R_2 = f(U_1)$, которая показана на рис. 4. Значения аппроксимирующей кривой зависимости сопротивления ячейки от приложенного к ней напряжения сведены в таблицу 2.

На рис. 5 показана аппроксимация расчетной кривой сопротивления ячейки, представленной в таблице 2, уравнением косинуса вида

$$R_1 + R_2 = 70 \cdot \left(1 - \cos \left(\frac{U_1 - 150}{96} \right) \right).$$

2. Оценка значения сопротивлений R_1 и R_2 . С учетом того, что после пробоя сопротивление покрытия R_2 близко к нулю, оценкой R_1 будет

$$R_1 = \min(R_n), \quad (4)$$

где R_n – множество полных сопротивлений гальванической ячейки, формируемых на участках пробоя покрытия.

На рис. 6 приведены участки низкого сопротивления ячейки, соответствующие интервалам времени от 2 до 7 и от 13 до 17 мс (см. рис. 3). Среднее значение сопротивления на этих участках равно $R_{2н} = 163$ Ом, что является оценкой низкого значения сопротивления R_2 . Оценкой высокого значения сопротивления R_2 может служить среднее значение сопротивлений, взятых из таблицы 2, что соответствует значению в $R_{2в} = 5,9$ кОм. В соответствии с (4) оценка сопротивления электролита R_1 будет равна $R_1 = 22$ Ом.

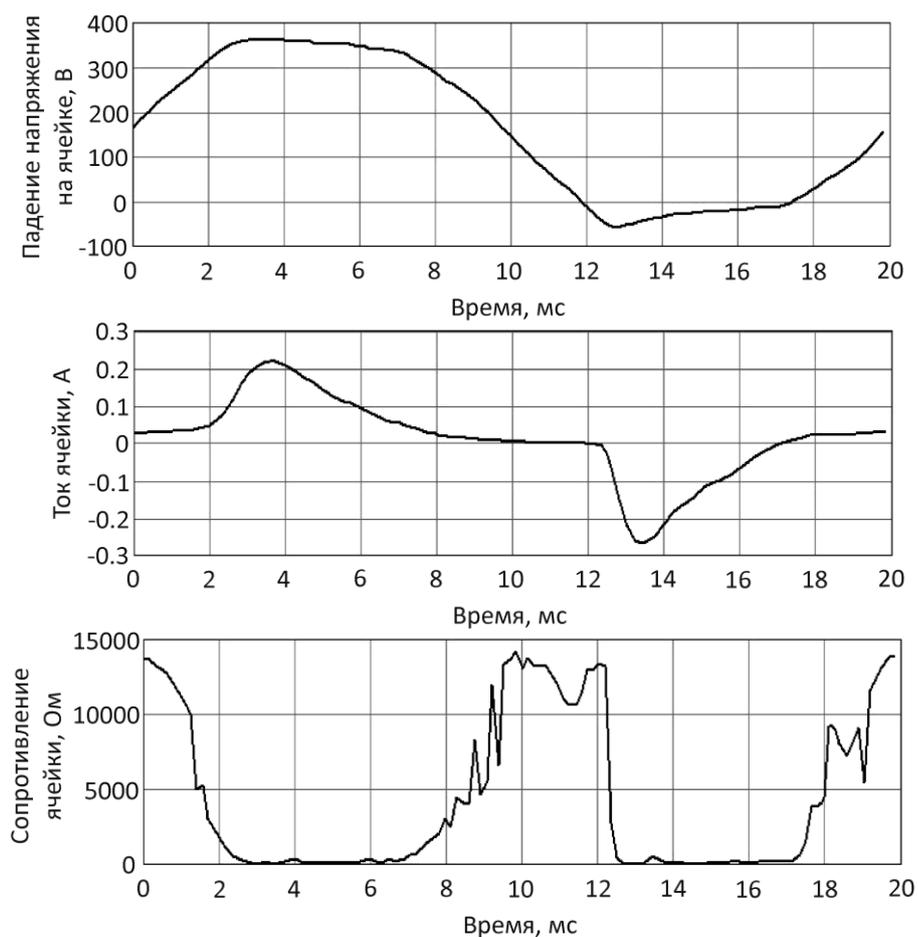


Рис. 3. Осциллограммы напряжения, тока и сопротивления гальванической ячейки
 Fig. 3. Waveforms of voltage, current and resistance of a galvanic cell

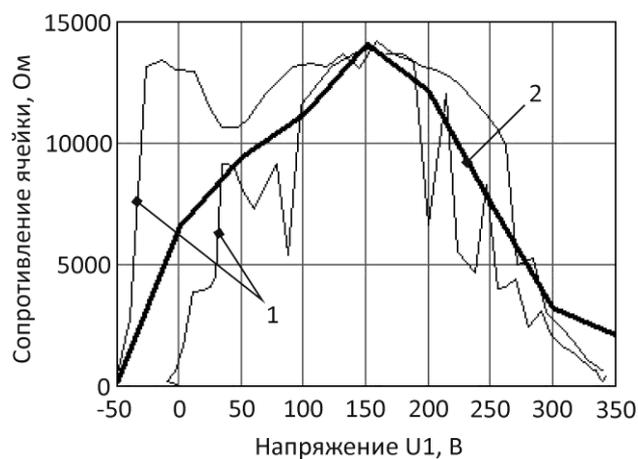


Рис. 4. Зависимости сопротивления ячейки от приложенного к ней напряжения
 Fig. 4. Dependences of cell resistance on voltage applied to it

Таблица 2. Значения аппроксимирующей кривой
Table 2. Approximating curve values

Напряжение, В	-100	-50	0	50	100	150	200	250	300	350	400
Сопротивление, кОм	0,15	0,15	6,6	9,4	11,2	14,1	12,2	7,5	3,2	2,1	0,15

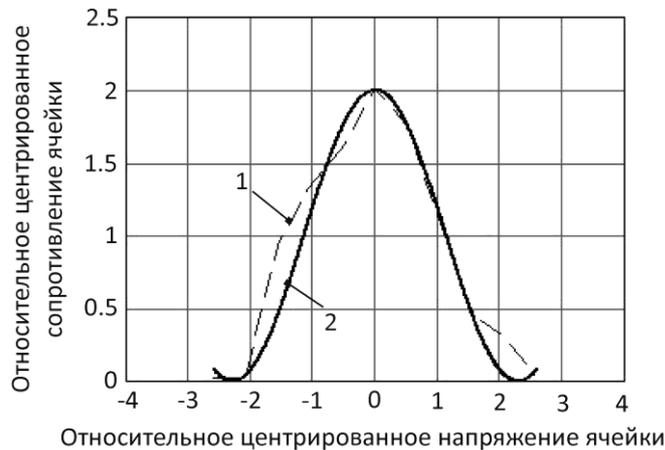


Рис. 5. Аппроксимация расчетной кривой сопротивления ячейки уравнением косинуса
Fig. 5. Approximation of the calculated curve of cell resistance by the cosine equation

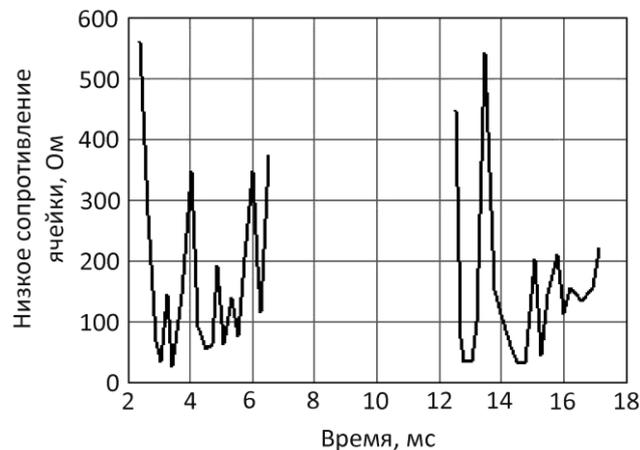


Рис. 6. Участки низкого сопротивления ячейки
Fig. 6. Cell low resistance areas

3. Оценка значения емкости ячейки C_2 . Для оценки C_2 запишем выражение для передаточной функции проводимости. Из (1) следует, что

$$W(p) = \frac{I_1(p)}{U_1(p)} = \frac{R_2 C_2 p + 1}{R_1 R_2 C_2 p + R_1 + R_2} \quad (5)$$

Найдем параметры передаточной функции проводимости ячейки, используя приложение MATLAB System

Identification Toolbox. В результате получены следующие постоянные времени передаточной функции:

$$\begin{aligned} T_1 &= R_1 R_2 C_2 = 0,002417 \text{ с} \\ T_2 &= R_2 C_2 = 0,0009829 \text{ с} \end{aligned} \quad (6)$$

Значение сопротивления R_2 примем равным его среднему значению за период питающего напряжения $R_{2c} = 4,4 \text{ кОм}$. Тогда оценка емкости C_2 согласно (6) будет равна $C_2 = 0,22 \text{ мкФ}$.

Расчет временных и частотных характеристик модели процесса микродугового оксидирования

Зная оценку параметров модели (2), нетрудно рассчитать и ее временные и частотные характеристики, используя приложение MATLAB Control System Toolbox. Были рассчитаны основные характеристики линеаризованной модели процесса МДО для режимов пробоя покрытия (короткое замыкание) и холостого хода, когда сопротивление покрытия высокое (рис. 7).

Передаточные функции проводимости по току I_2 имеют вид:

$$w_{i2} = \frac{46,957 \cdot s}{(s + 2,179 \cdot 10^5)(s + 48,97)};$$

$$w_{i2k} = \frac{46,957 \cdot (s - 5,639 \cdot 10^6)}{(s + 2,436 \cdot 10^5)(s + 11,82)},$$

где индексом k обозначена модель короткого замыкания.

Точность определения параметров схемы замещения гальванической ячейки методом параметрической идентификации оценивалась с точки зрения устойчивости, управляемости, наблюдаемости и обусловленности модели с использованием временных и частотных характеристик модели процесса МДО. Выявлено, что модель устойчива, поскольку корни характеристического уравнения отрицательны. Модель управляема и наблюдаема, поскольку ранги матриц управляемости и наблюдаемости равны порядку системы, однако модель плохо обусловлена, что может привести к существенным ошибкам при ее параметрической идентификации. Числа обусловленности для модели холостого хода R_{xx} и короткого замыкания R_{kz} равны 8410 и 317 соответственно. Большое значение числа обусловленности модели говорит о ее плохой обусловленности, т. е. малое изменение входного сигнала может привести к достаточно большому изменению выходного сигнала, что вносит ошибку в результаты моделирования.

Моделирование осциллограмм тока и напряжения в процессе МДО

Построение математической модели (1) процесса МДО и оценка ее параметров позволяют перейти к моделированию рассматриваемого процесса. Моделирование процесса МДО осуществлялось в Simulink. Результаты моделирования представлены на рис. 8. Установлено, что максимальная ошибка моделирования напряжения по отношению к амплитудному значению U_{\max} не превышает 7 %, максимальная ошибка моделирования тока по отношению к амплитудному значению I_{\max} не превышает 10 %.

Методика определения значимых параметров схемы замещения гальванической ячейки процесса МДО

На основе предложенных математических моделей разработана методика, которая позволяет установить, какие параметры схемы замещения гальванической ячейки наиболее значительно изменяются с ростом толщины покрытий в процессе МДО. Методика реализуется следующим образом.

1. В процессе формирования МДО-покрытия последовательно через каждую минуту происходит регистрация 30 осциллограмм падения напряжения и тока гальванической ячейки.

2. В каждом опыте вычисляют $R_{1i} + R_{2i}$ по формуле (3) и находят оценку $R_1 = \min(R_{1i} + R_{2i})$.

3. Вычисляют мгновенное значение сопротивления R_2 в каждом опыте:

$$R_1 + R_{2i} \approx \frac{\Delta U_{li}}{\Delta I_{li}}.$$

4. Строят временную зависимость среднего за период значения сопротивления R_2 (рис. 9).

5. В каждом опыте, используя приложение MATLAB System Identification Toolbox, вычисляют параметры передаточной функции (5).

6. По формулам (6), принимая $R_2 = 4400$ Ом, вычисляют емкость C_2 , график изменения которой представлен на рис. 10.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработанные модели процесса МДО позволяют методом параметрической идентификации оценить численные значения параметров нелинейной электрической схемы замещения гальванической ячейки, а также выявить наиболее значимые параметры, коррелирующие с толщиной покрытий.

Использованная в расчетах нелинейная электрофизическая модель в виде электрической схемы замещения гальванической ячейки является упрощенной и не учитывает некоторые особенности процесса формирования МДО-покрытий. Одним из источников погрешности модели является использование для моделирования оксидного слоя идеальной емкости C , в то время как в электрохимических процессах обычно используют элементы постоянной фазы СРЕ с разложением на частотно-независимый фактор Q и показатель степени гетерогенности системы n [15; 16]. Тем не менее модель дает удовлетворительные результаты (максимальная ошибка моделирования вольтамперной характеристики составляет по напряжению не более $\pm 7\%$, по току – не более $\pm 10\%$) и в первом приближении может быть использована для формализации процесса нанесения покрытий.

Разработанная методика последовательного определения параметров схемы замещения гальванической ячейки является физически обоснованной, поскольку форма полученной осциллограммы изменения суммарного сопротивления ячейки подтверждает имеющиеся представления о механизме процесса МДО [17; 18]. Например, на рис. 3 отчетливо видны участки низкого сопротивления гальванической ячейки при максимальном анодном и катодном напряжении, соответствующие диэлектрическому пробое покрытия с последующим зажиганием микроразрядов.

Как видно на рис. 4, величина сопротивления покрытия составляет 12–15 кОм. С другой стороны, известно, что модуль импеданса оксидных слоев на алюминиевых сплавах достигает значений 20–200 МОм·см², а сопротивление поляризации – до 130–150 МОм·см² и выше [15; 19]. Выявленное расхождение в значениях сопротивления

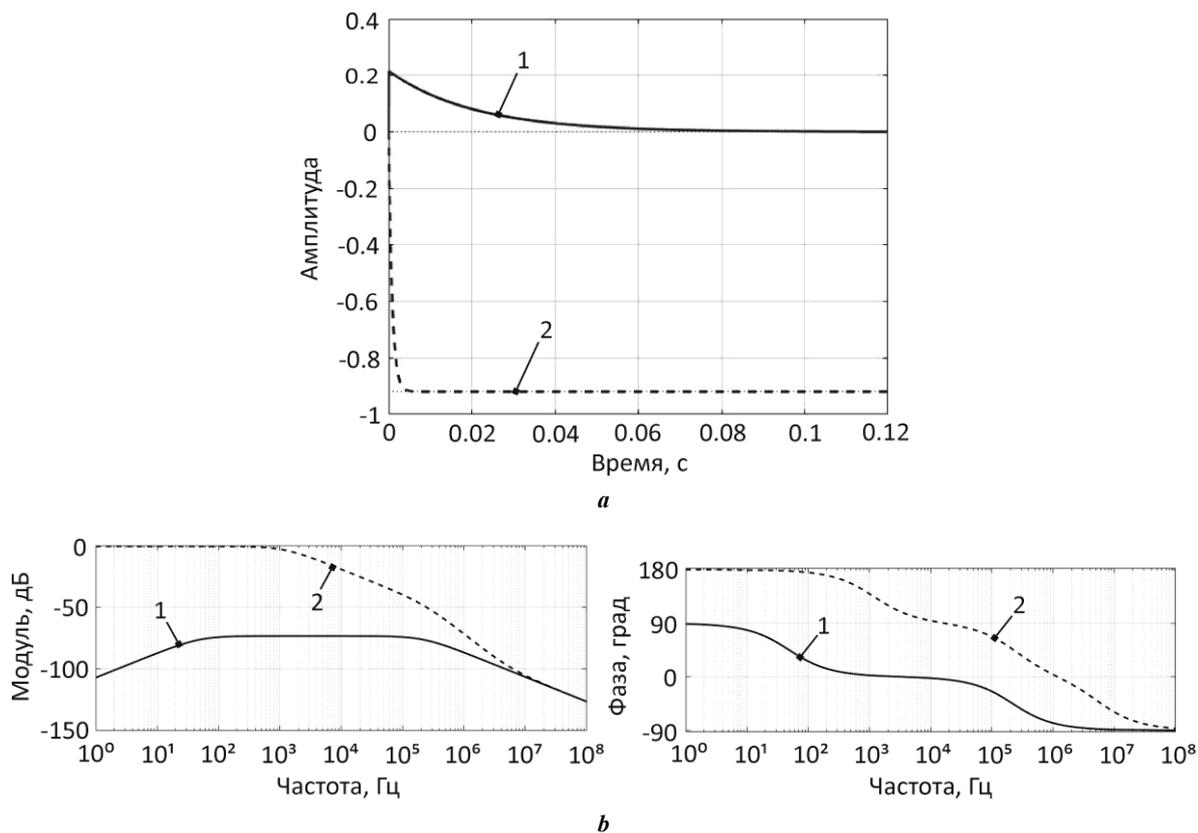


Рис. 7. Временные (а) и частотные характеристики (b) модели процесса МДО
 Fig. 7. Time (a) and frequency characteristics (b) of the MAO process model

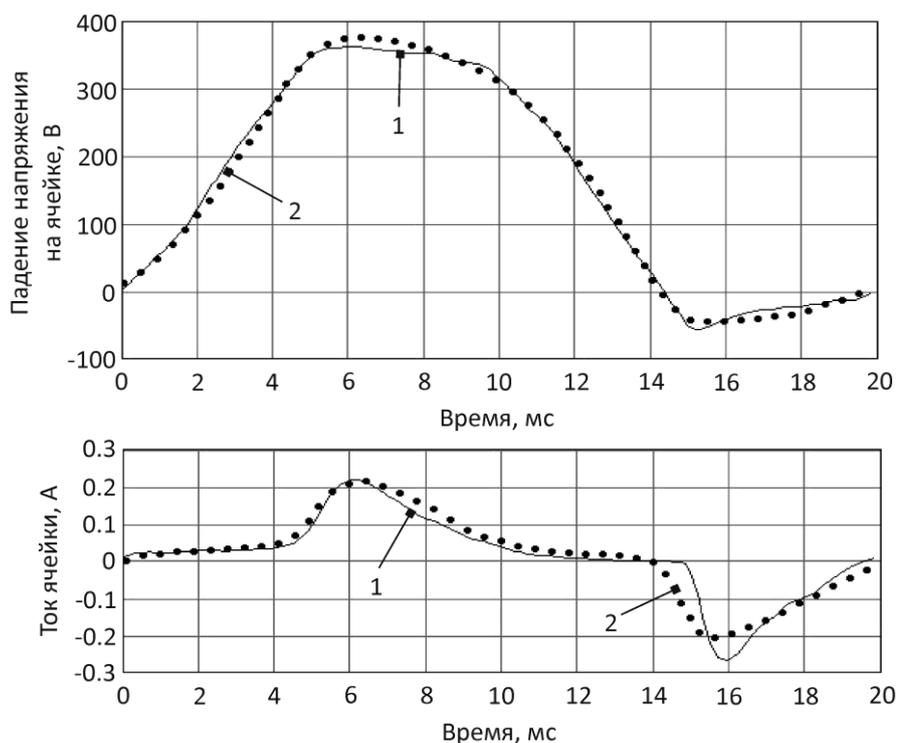


Рис. 8. Экспериментальные и расчетные осциллограммы напряжения и тока гальванической ячейки
 Fig. 8. Experimental and calculated waveforms of galvanic cell voltage and current

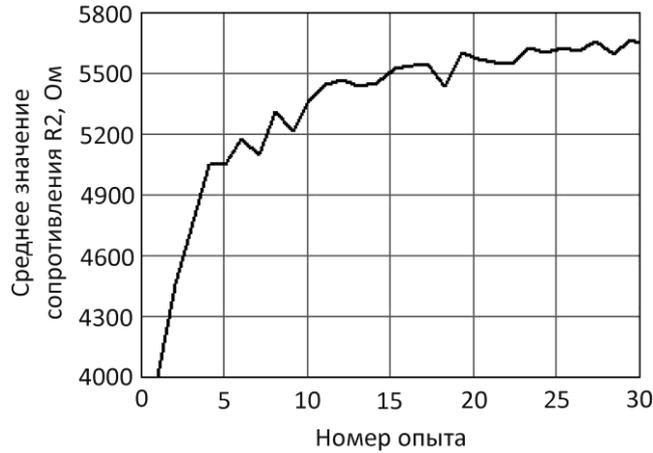


Рис. 9. Изменение за период среднего значения сопротивления R_2 в каждом опыте
Fig. 9. Change in the period average value of R_2 resistance in each experiment

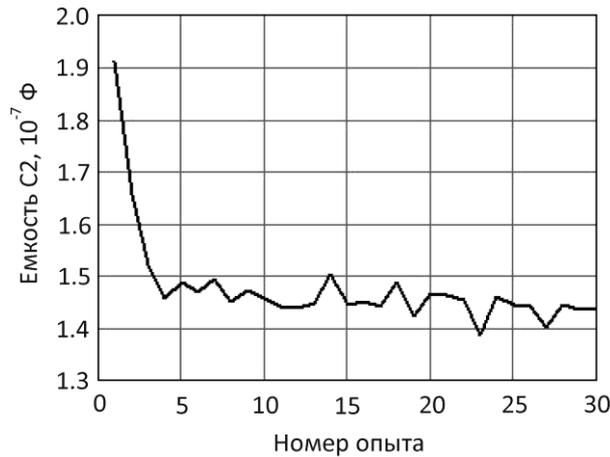


Рис. 10. Изменение емкости C_2
Fig. 10. Change in capacitance C_2

покрытия объясняется тем, что известные значения модуля импеданса получены на низкой частоте (до 10 Гц), а в данном исследовании расчет импеданса производился по вольтамперным характеристикам, измеренным при частоте 50 Гц. Согласно имеющимся данным [16], на этой частоте модуль импеданса покрытия имеет величину порядка 10^4 – 10^5 Ом/см², что согласуется с результатами экспериментов.

На графике зависимости сопротивления гальванической ячейки от формовочного напряжения (рис. 4) наблюдается максимум, наличие которого определяется выбором относительно простой аппроксимирующей функции (уравнения косинуса) и не связано с физическими явлениями, происходящими в гальванической ячейке. Выбор простой аппроксимирующей функции улучшает обусловленность изначально плохо обусловленного уравнения динамики процесса МДО. Фактически резкое уменьшение сопротивления барьерного слоя R_2 обусловлено его элек-

трическим пробоем как положительной, так и отрицательной полуволной прикладываемого к гальванической ячейке напряжения. В положительный полупериод пробой происходит при напряжении около +320 В, в отрицательный полупериод – около –40 В. Электрический пробой барьерного слоя на дне пор при обеднении электролита ионами приводит к вскипанию электролита, возникновению парогазового пузырька и зажиганию в нем микродугового разряда. Восстановление сопротивления барьерного слоя связано с гашением микродугового разряда, которое происходит в результате увеличения размеров и выхода за пределы поры парогазового пузырька и сопутствующего падения напряженности поля в нем [16; 20]. Таким образом, сложная форма изменения сопротивления барьерного слоя R_2 обусловлена сочетанием различных физических и химических процессов, возникающих в поровых каналах барьерного слоя в процессах его пробоя и восстановления.

Результаты моделирования осциллограмм тока и напряжения гальванической ячейки в среде Simulink представлены на рис. 8. Видно, что расчетная зависимость хорошо аппроксимирует экспериментальную кривую в анодном полупериоде, тогда как в катодном полупериоде расхождение между этими кривыми становится существенным. Это связано с тем, что предложенная электрическая схема замещения гальванической ячейки не полностью отражает поведение реальной электрохимической системы, а также с погрешностью метода параметрической идентификации и плохой обусловленностью модели.

Результаты применения разработанной методики определения значимых параметров схемы замещения гальванической ячейки процесса МДО представлены на рис. 9 и 10. Для выявления степени взаимосвязи сопротивления и емкости с толщиной покрытия выполнен корреляционный анализ, в ходе которого получены точечные и интервальные оценки коэффициента корреляции по критерию Фишера с доверительной вероятностью 95 %. Результаты корреляционного анализа представлены на рис. 11 и в таблице 3. Видно, что имеет место сильная прямая корреляция между сопротивлением и толщиной покрытия; в случае емкости имеет место обратная корреляция, но она выражена слабее (возможно, это связано с особенностями схемы замещения гальванической ячейки и с погрешностью модели). Таким образом, в качестве значимого параметра для определения толщины покрытий в процессе МДО целесообразно использовать сопротивление покрытия,

рассчитанное по предложенной методике с помощью вольтамперных характеристик гальванической ячейки.

С учетом вышесказанного можно заключить следующее. Предложенная математическая модель принципиально обеспечивает возможность определения толщины покрытий в процессе МДО, несмотря на невысокую точность. Кроме того, модель позволяет воспроизводить осциллограммы тока и напряжения гальванической ячейки, которые удовлетворительно аппроксимируют экспериментальные данные. Усовершенствование модели с учетом электрохимических импедансов позволит повысить точность моделирования, воспроизводимость результата и его сходимость с экспериментом, а использование в расчетах экспериментальных осциллограмм из пополняемой базы данных обеспечит возможность прогнозирования толщины покрытий для различных режимов МДО-обработки.

Результаты исследования могут быть использованы как в научных исследованиях при разработке цифровых двойников и автоматизированных систем управления процессом МДО, так и на производстве при отработке технологии нанесения микродуговых оксидных покрытий.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Предложенная математическая модель на основе электрической схемы замещения гальванической ячейки отражает связь между током и напряжением в гальванической ячейке и позволяет моделировать осциллограммы тока и напряжения в процессе МДО

Таблица 3. Результаты корреляционного анализа
Table 3. Correlation analysis results

Параметр покрытия	Коэффициент корреляции	Доверительный интервал
Сопротивление	0,968	[0,93; 0,98]
Емкость	-0,611	[-0,80; -0,30]

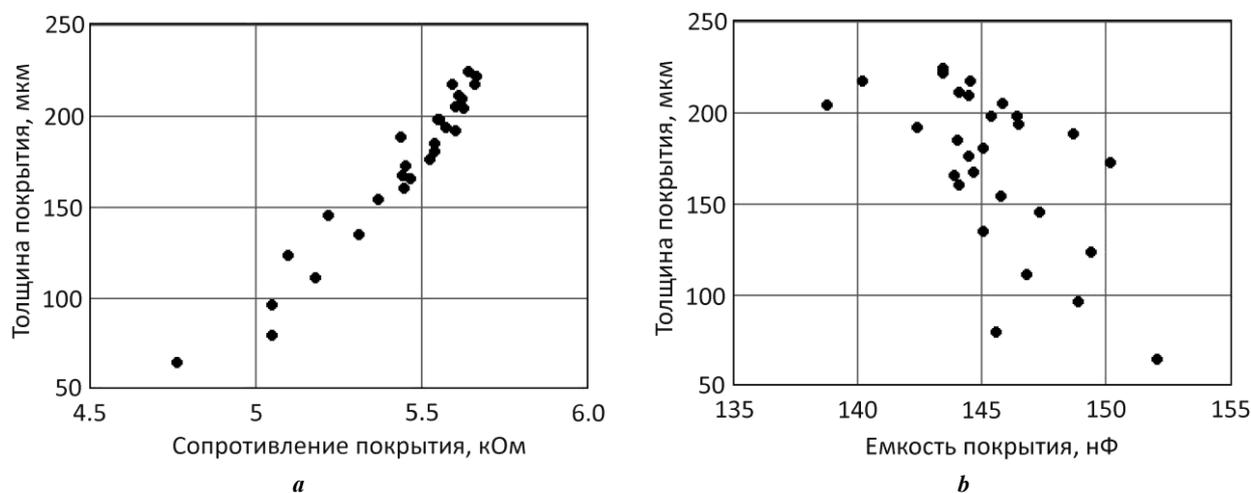


Рис. 11. Диаграммы рассеяния для сопротивления (а) и емкости (b) покрытия
Fig. 11. Scattering graphs for coating resistance (a) and capacitance (b)

с погрешностью не более $\pm 10\%$. Модель является упрощенной и не учитывает некоторые физико-химические закономерности формирования оксидных покрытий, что является ее недостатком. Тем не менее модель имеет удовлетворительную точность, что позволяет использовать результаты расчета в качестве начального приближения при оценке электрических параметров покрытий.

Разработанная методика идентификации параметров предложенной модели позволяет по экспериментальным полученным осциллограммам тока и напряжения в гальванической ячейке определить временные зависимости сопротивления и емкости покрытия в ходе процесса МДО. Методом корреляционного анализа установлена степень взаимосвязи этих параметров с толщиной покрытия. Обнаружена сильная корреляция между сопротивлением и толщиной покрытия, что позволяет использовать сопротивление покрытия в качестве значимого параметра для оценки толщины покрытия в процессе его формирования.

С помощью разработанной методики идентификации выявлены параметры электрической схемы замещения гальванической ячейки, коррелирующие с толщиной МДО-покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yu Ji-Min, Choe Han-Cheol. Morphology Changes and Bone Formation on PEO-treated Ti-6Al-4V Alloy in Electrolyte Containing Ca, P, Sr, and Si Ions // *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 477. P. 121–130. DOI: [10.1016/j.apsusc.2017.11.223](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.223).
- Simchen F., Sieber M., Kopp A., Lampke Th. 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).
- Troughton S.C., Nomine A., Nomine A.V., Henrion G., Clyne T.W. Synchronised electrical monitoring and high speed video of bubble growth associated with individual discharges during plasma electrolytic oxidation // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 359. P. 405–411. DOI: [10.1016/j.apsusc.2015.10.124](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.124).
- Yang Kai, Zeng Jiaquan, Huang Haisong, Chen Jiadui, Cao Biao. A Novel Self-Adaptive Control Method for Plasma Electrolytic Oxidation Processing of Aluminum Alloys // *Materials*. 2019. Vol. 12. № 17. Article number 2744. DOI: [10.3390/ma12172744](https://doi.org/10.3390/ma12172744).
- Печерская Е.А., Голубков П.Е., Карпанин О.В., Артамонов Д.В., Сафронов М.И., Печерский А.В. Исследование влияния технологических параметров процесса микродугового оксидирования на свойства оксидных покрытий // *Известия высших учебных заведений. Электроника*. 2019. Т. 24. № 4. С. 363–369. DOI: [10.24151/1561-5405-2019-24-4-363-369](https://doi.org/10.24151/1561-5405-2019-24-4-363-369).
- Tu Wenbin, Zhu Zhunda, Zhuang Xiujian, Cheng Yingliang, Skeldon P. Effect of frequency on black coating formation on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in aluminate-tungstate electrolyte // *Surface and Coatings Technology*. 2019. Vol. 372. P. 34–44. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2019.05.012](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.05.012).
- Botin-Sanabria D.M., Mihaita A.-S., Peimbert-Garcia R.E., Ramirez-Moreno M.A., Ramirez-Mendoza R.A., Lozoya-Santos J.J. Digital Twin Technology Challenges and Applications: A Comprehensive Review // *Remote Sensing*. 2022. Vol. 14. № 6. Article number 1335. DOI: [10.3390/rs14061335](https://doi.org/10.3390/rs14061335).
- Zhu Lujun, Ke Xiaoxing, Li Jingwei, Zhang Yuefei, Zhang Zhenhua, Sui Manling. Growth mechanisms for initial stages of plasma electrolytic oxidation coating on Al // *Surfaces and Interfaces*. 2021. Vol. 25. Article number 101186. DOI: [10.1016/j.surfint.2021.101186](https://doi.org/10.1016/j.surfint.2021.101186).
- Rogov A.B., Huang Yingying, Shore D., Matthews A., Yerokhin A. Toward rational design of ceramic coatings generated on valve metals by plasma electrolytic oxidation: The role of cathodic polarization // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. № 24. P. 34137–34158. DOI: [10.1016/j.ceramint.2021.08.324](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.324).
- Aliofkhaezrai M., Macdonald D.D., Matykina E., Parfenov E.V., Egorkin V.S., Curran J.A., Troughton S.C., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Lampke T., Simchen F., Nabavi H.F. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations // *Applied Surface Science Advances*. 2021. Vol. 5. Article number 100121. DOI: [10.1016/j.apsadv.2021.100121](https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100121).
- Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O., Yerokhin A., Matthews A. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010. Vol. 43. № 10. Article number 105203. DOI: [10.1088/0022-3727/43/10/105203](https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/10/105203).
- Clyne T.W., Troughton S.C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals // *International Materials Reviews*. 2018. Vol. 64. № 3. P. 1–36. DOI: [10.1080/09506608.2018.1466492](https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1466492).
- Голубков П.Е., Печерская Е.А., Артамонов Д.В., Зинченко Т.О., Герасимова Ю.Е., Розенберг Н.В. Электрофизическая модель процесса микродугового оксидирования // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2019. Т. 62. № 11. С. 166–171. DOI: [10.17223/00213411/62/11/166](https://doi.org/10.17223/00213411/62/11/166).
- Mengesha G.A., Chu Jinn P., Lou Bih-Show, Lee Jyh-Wei. Corrosion performance of plasma electrolytic oxidation grown oxide coating on pure aluminum: effect of borax concentration // *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. Vol. 9. № 4. P. 8766–8779. DOI: [10.1016/j.jmrt.2020.06.020](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.06.020).
- Sowa M., Olesinski A., Szumski B., Maciej A., Bik M., Jelen P., Sitarz M., Simka W. Electrochemical characterization of anti-corrosion coatings formed on 6061 aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in the corrosion inhibitor-enriched aqueous solutions // *Electrochimica Acta*. 2022. Vol. 424. Article number 140652. DOI: [10.1016/j.electacta.2022.140652](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140652).
- Polunin A.V., Cheretaeva A.O., Borgardt E.D., Rastegaev I.A., Krishtal M.M., Katsman A.V., Yasnikov I.S. Improvement of oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on cast Al-Si alloy by incorporating TiC nanoparticles // *Surface and Coatings Technology*. 2021. Vol. 423. Article number 127603. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2021.127603](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127603).
- Moga S.G., Negrea D.A., Ducu C.M., Malinovsky V., Schiopu A.G., Coaca E., Patrascu I. The Influence of Processing Time on Morphology, Structure and Func-

- tional Properties of PEO Coatings on AZ63 Magnesium Alloy // *Applied Sciences*. 2022. Vol. 12. № 24. Article number 12848. DOI: [10.3390/app122412848](https://doi.org/10.3390/app122412848).
18. Mortazavi G., Jiechao Jiang, Meletis E.I. Investigation of the plasma electrolytic oxidation mechanism of titanium // *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 488. P. 370–382. DOI: [10.1016/j.apsusc.2019.05.250](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.250).
 19. Egorin V.S., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Gnedenkov A.S., Chizhikov R.G. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 334. P. 29–42. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2017.11.025](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.025).
 20. Kaseem M., Fatimah S., Nashrah N., Ko Young Gun. 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).
- ### REFERENCES
1. Yu Ji-Min, Choe Han-Cheol. Morphology Changes and Bone Formation on PEO-treated Ti-6Al-4V Alloy in Electrolyte Containing Ca, P, Sr, and Si Ions. *Applied Surface Science*, 2019, vol. 477, pp. 121–130. DOI: [10.1016/j.apsusc.2017.11.223](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.223).
 2. Simchen F., Sieber M., Kopp A., Lampke Th. 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. Troughton S.C., Nomine A., Nomine A.V., Henrion G., Clyne T.W. Synchronised electrical monitoring and high speed video of bubble growth associated with individual discharges during plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 359, pp. 405–411. DOI: [10.1016/j.apsusc.2015.10.124](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.124).
 4. Yang Kai, Zeng Jiaquan, Huang Haisong, Chen Jiadui, Cao Biao. A Novel Self-Adaptive Control Method for Plasma Electrolytic Oxidation Processing of Aluminum Alloys. *Materials*, 2019, vol. 12, no. 17, article number 2744. DOI: [10.3390/ma12172744](https://doi.org/10.3390/ma12172744).
 5. Pecherskaya E.A., Golubkov P.E., Karpanin O.V., Artamonov D.V., Safronov M.I., Pecherskiy A.V. Study on Effects of Technological Parameters of Micro-Arc Oxidation on Properties of Oxide Coatings. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Elektronika*, 2019, vol. 24, no. 4, pp. 363–369. DOI: [10.24151/1561-5405-2019-24-4-363-369](https://doi.org/10.24151/1561-5405-2019-24-4-363-369).
 6. Tu Wenbin, Zhu Zhunda, Zhuang Xiujuan, Cheng Yingliang, Skeldon P. Effect of frequency on black coating formation on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in aluminate-tungstate electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 372, pp. 34–44. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2019.05.012](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.05.012).
 7. Botin-Sanabria D.M., Mihaita A.-S., Peimbert-Garcia R.E., Ramirez-Moreno M.A., Ramirez-Mendoza R.A., Lozoya-Santos J.J. Digital Twin Technology Challenges and Applications: A Comprehensive Review. *Remote Sensing*, 2022, vol. 14, no. 6, article number 1335. DOI: [10.3390/rs14061335](https://doi.org/10.3390/rs14061335).
 8. Zhu Lujun, Ke Xiaoxing, Li Jingwei, Zhang Yuefei, Zhang Zhenhua, Sui Manling. Growth mechanisms for initial stages of plasma electrolytic oxidation coating on Al. *Surfaces and Interfaces*, 2021, vol. 25, article number 101186. DOI: [10.1016/j.surfin.2021.101186](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101186).
 9. Rogov A.B., Huang Yingying, Shore D., Matthews A., Yerokhin A. Toward rational design of ceramic coatings generated on valve metals by plasma electrolytic oxidation: The role of cathodic polarization. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, no. 24, pp. 34137–34158. DOI: [10.1016/j.ceramint.2021.08.324](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.324).
 10. Aliofkhazraei M., Macdonald D.D., Matykina E., Parfenov E.V., Egorin V.S., Curran J.A., Troughton S.C., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Lampke T., Simchen F., Nabavi H.F. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations. *Applied Surface Science Advances*, 2021, vol. 5, article number 100121. DOI: [10.1016/j.apsadv.2021.100121](https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100121).
 11. Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O., Yerokhin A., Matthews A. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, vol. 43, no. 10, article number 105203. DOI: [10.1088/0022-3727/43/10/105203](https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/10/105203).
 12. Clyne T.W., Troughton S.C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International Materials Reviews*, 2018, vol. 64, no. 3, pp. 1–36. DOI: [10.1080/09506608.2018.1466492](https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1466492).
 13. Golubkov P.E., Pecherskaya E.A., Artamonov D.V., Zinchenko T.O., Gerasimova Yu.E., Rozenberg N.V. Electrophysical model of micro-arc oxidation process. *Russian Physics Journal*, 2020, vol. 62, no. 11, pp. 2137–2144. DOI: [10.1007/s1182-020-01958-z](https://doi.org/10.1007/s1182-020-01958-z).
 14. Mengesha G.A., Chu Jinn P., Lou Bih-Show, Lee Jyh-Wei. Corrosion performance of plasma electrolytic oxidation grown oxide coating on pure aluminum: effect of borax concentration. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, vol. 9, no. 4, pp. 8766–8779. DOI: [10.1016/j.jmrt.2020.06.020](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.06.020).
 15. Sowa M., Olesinski A., Szumski B., Maciej A., Bik M., Jelen P., Sitarz M., Simka W. Electrochemical characterization of anti-corrosion coatings formed on 6061 aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in the corrosion inhibitor-enriched aqueous solutions. *Electrochimica Acta*, 2022, vol. 424, article number 140652. DOI: [10.1016/j.electacta.2022.140652](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140652).
 16. Polunin A.V., Cheretaeva A.O., Borgardt E.D., Rastegaev I.A., Krishtal M.M., Katsman A.V., Yasnikov I.S. Improvement of oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on cast Al-Si alloy by incorporating TiC nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 423, article number 127603. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2021.127603](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127603).
 17. Moga S.G., Negrea D.A., Ducu C.M., Malinovsky V., Schiopu A.G., Coaca E., Patrascu I. The Influence of Processing Time on Morphology, Structure and Functional Properties of PEO Coatings on AZ63 Magnesium Alloy. *Applied Sciences*, 2022, vol. 12, no. 24, article number 12848. DOI: [10.3390/app122412848](https://doi.org/10.3390/app122412848).
 18. Mortazavi G., Jiang Jiechao, Meletis E.I. Investigation of the plasma electrolytic oxidation mechanism of tita-

- nium. *Applied Surface Science*, 2019, vol. 488, pp. 370–382. DOI: [10.1016/j.apsusc.2019.05.250](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.250).
19. Egorkin V.S., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Vyalyiy I.E., Gnedenkov A.S., Chizhikov R.G. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2018, vol. 334, pp. 29–42. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2017.11.025](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.025).
20. Kaseem M., Fatimah S., Nashrah N., Ko Young Gun. 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).

Simulation of electrical parameters of a galvanic cell in the process of microarc oxidation

© 2023

Ekaterina A. Pecherskaya¹, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Head of Chair “Information and Measuring Equipment and Metrology”

Anatoly D. Semenov, Doctor of Sciences (Engineering), professor of Chair “Information and Measuring Equipment and Metrology”

Pavel E. Golubkov*², PhD (Engineering), assistant professor of Chair “Information and Measuring Equipment and Metrology”

Penza State University, Penza (Russia)

*E-mail: iit@pnzgu.ru,
golpavpnz@yandex.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5657-9128>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4387-3181>

Received 26.06.2023

Accepted 11.12.2023

Abstract: Microarc oxidation is a promising technology for producing wear-resistant anticorrosive coatings for goods made of valve metals and alloys and is used in many industries. One of the main problems of this technology is low controllability caused by the complexity and interconnectedness of physical and chemical phenomena occurring during the coating process. To solve such problems, digital twins are currently actively used. The paper covers the development of mathematical models that are advisable to use as structural elements of the digital twin of the microarc oxidation process. An equivalent electrical circuit of a galvanic cell of microarc oxidation is given, which takes into account the electrolyte resistance, the part coating resistance in the form of a parallel connection of nonlinear active resistance and capacitive reactance. The authors propose a mathematical model describing the behaviour of the equivalent electrical circuit of a galvanic cell of microarc oxidation. A technique for determining the parameters of this model was developed, including the construction of a waveform of changes in the resistance of the cell and its approximation, estimation of the values of resistances and capacitance of the galvanic cell equivalent circuit. The authors proposed a calculation method and developed a Simulink model of the microarc oxidation process, which allows simulating the current and voltage waveforms of a galvanic cell. The analysis of the model showed that the model is stable, controllable and observable, but poorly conditioned, which leads to modelling errors, the maximum value of which is 7 % for voltage and 10 % for current. By the parametric identification method using experimental current and voltage waveforms, the dependences of the parameters of the galvanic cell equivalent circuit on the oxidation time are obtained. It is found that the change in the period average of the galvanic cell active resistance correlates with the coating thickness.

Keywords: microarc oxidation; equivalent electrical circuit; mathematical model; Simulink model; coating resistance and capacitance; model adequacy.

Acknowledgments: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No. 1022041100284-5-2.3.1.

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: Pecherskaya E.A., Semenov A.D., Golubkov P.E. Simulation of electrical parameters of a galvanic cell in the process of microarc oxidation. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 4, pp. 73–85. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-7.

Влияние добавки наночастиц ZrO_2 в электролит на структуру и антикоррозионные свойства оксидных слоев, формируемых плазменно-электролитическим оксидированием на сплаве $Mg_{97}Y_2Zn_1$

© 2023

Полунина Алиса Олеговна^{*1}, научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий
*Полунин Антон Викторович*², кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий
*Криштал Михаил Михайлович*³, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий
Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

*E-mail: a.cheretaeva@tltso.ru,
alice_raduga@mail.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3952-9556>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8484-2456>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7189-0002>

Поступила в редакцию 26.06.2023

Принята к публикации 27.10.2023

Аннотация: Магниево-цинковые сплавы с упрочняющей длиннопериодической упорядоченной структурой (long-period stacking ordered structure, LPSO-фаза) обладают выдающимися механическими свойствами, однако их низкая коррозионная стойкость обуславливает необходимость в дополнительной поверхностной защите. В работе исследовано влияние добавок в электролит наночастиц ZrO_2 в концентрации 1–4 г/л на толщину, структуру, состав, смачиваемость и антикоррозионные свойства оксидных слоев, формируемых при плазменно-электролитическом оксидировании (ПЭО) сплава $Mg_{97}Y_2Zn_1$ с LPSO-фазой. Установлено, что при ПЭО наночастицы ZrO_2 под действием электрического поля внедряются в формирующийся оксидный слой, а также снижают его пористость. Выявлено снижение количества и размеров пор вблизи барьерного слоя в местах выхода LPSO-фазы сплава к границе раздела с оксидным слоем. Малые концентрации наночастиц ZrO_2 (1–2 г/л) снижают скорость коррозии сплава по сравнению с базовым вариантом до двух раз. Минимальной плотностью тока коррозии $i_{корр} \approx 14$ нА/см² и наибольшим поляризационным сопротивлением $R_{п} \approx 2,6$ МОм·см² обладает образец, сформированный в электролите с добавкой 1 г/л наночастиц ZrO_2 . Расчет параметров барьерной зоны оксидных слоев показал, что повышение концентрации ZrO_2 в электролите приводит к увеличению толщины барьерного слоя и росту его удельной проводимости, что отрицательно сказывается на коррозионной стойкости формируемых оксидных слоев: сопротивление барьерной зоны слоя, полученного при добавке 4 г/л ZrO_2 , падает на ~20 % по сравнению с базовым вариантом (до ~1 МОм·см²).

Ключевые слова: магниево-цинковый сплав; $Mg_{97}Y_2Zn_1$; наночастицы ZrO_2 ; LPSO-фаза; плазменно-электролитическое оксидирование; наночастицы; оксид циркония; краевой угол смачивания поверхности; коррозионная стойкость; проводимость барьерной зоны.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00656, <https://rscf.ru/project/21-19-00656/>).

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

Для цитирования: Полунина А.О., Полунин А.В., Криштал М.М. Влияние добавки наночастиц ZrO_2 в электролит на структуру и антикоррозионные свойства оксидных слоев, формируемых плазменно-электролитическим оксидированием на сплаве $Mg_{97}Y_2Zn_1$ // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 4. С. 87–98. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-8.

ВВЕДЕНИЕ

Магниево-цинковые сплавы (МС) относятся к наиболее перспективным материалам технического и биомедицинского назначения, что обусловлено их высокой удельной прочностью, способностью к поглощению вибраций и блокированию электромагнитных волн [1–3], а также полной биосовместимостью и биорезорбируемостью в организме человека [4].

В последнее десятилетие достигнут существенный прогресс в разработке МС с LPSO-структурой (long-period stacking-ordered structure, LPSO-фаза) [5; 6] с пределом прочности и пластичности, сопоставимыми с механическими характеристиками алюминиевых сплавов и конструкционных сталей [7]. Однако формирова-

ние LPSO-структуры в МС, как правило, негативно сказывается на их коррозионной стойкости из-за возникающей разницы потенциалов между α -Mg и упрочняющей LPSO-фазой (до 200–250 мВ), что провоцирует деградацию сплава при контакте с коррозионной средой в результате микрогальванической коррозии [8; 9]. Поэтому для подобных сплавов необходимо предусматривать дополнительные технологические решения для повышения их антикоррозионных свойств.

Перспективным методом поверхностного упрочнения МС является микродуговое, или плазменно-электролитическое оксидирование (МДО или ПЭО), позволяющее формировать защитные керамические слои с высокими твердостью, адгезионной прочностью, износостойкостью и антикоррозионными свойствами [10].

Однако наличие в сплаве упрочняющей LPSO-фазы затрудняет микродуговой пробой и приводит к нарушению сплошности барьерного слоя в местах выхода этой фазы на границу раздела «сплав – оксидный слой», что снижает качество и свойства оксидных слоев, полученных ПЭО при промышленной частоте (50 Гц) [9]. В работе [9] установлено, что обработка сплава Mg₉₇Y₂Zn₁ в алюминатном электролите при повышенной частоте формовочных импульсов (500 Гц) позволяет формировать наиболее однородные и качественные оксидные слои, обладающие высокой кратковременной коррозионной стойкостью (модуль импеданса $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}} \approx 2,2 \text{ МОМ} \cdot \text{см}^2$), однако уже после суток выдержки в коррозионной среде их сопротивление снижается на 1–2 порядка.

Известно, что введение в электролит микро- или наноразмерных частиц (МЧ или НЧ) простых оксидов SiO₂, ZrO₂, CeO₂, TiO₂ и др., как правило, приводит к повышению производительности ПЭО и положительно сказывается на качестве и защитных свойствах оксидных слоев на магниевых сплавах [11; 12]. В [13] выявлен существенный рост антикоррозионных свойств оксидных слоев за счет эффекта герметизации пор и блокирования доступа коррозионной среды к подложке. В [14] сделан вывод, что внедрение НЧ ZrO₂ и SiO₂ при ПЭО приводит к увеличению толщины беспористого слоя, о чем свидетельствует снижение элемента постоянной фазы CPE₂. В работе [2] показано, что невысокая концентрация НЧ (2 г/л) положительно влияет на микроструктуру оксидного слоя, блокируя поры и трещины, что придает значительную антикоррозионную стойкость покрытию.

В отечественной и зарубежной литературе представлено крайне мало работ по ПЭО МС с LPSO-фазой [15], также отсутствует опыт обработки данных сплавов после добавления в электролит дисперсных частиц. Удалось обнаружить лишь одну работу [16], в которой авторы выявили существенный положительный эффект от пост-обработки оксидного слоя в Се-содержащем электролите на LPSO-сплаве, однако и эта обработка проводилась в растворах без дисперсной фазы. Влияние наночастиц на ПЭО LPSO-сплавов в высокодисперсных системах практически не изучалось и представляет существенный научный и практический интерес. Для дальнейшего улучшения защитных свойств оксидных слоев и повышения их долговременных антикоррозионных характеристик перспективным представляется подход на основе совмещения высокочастотного ПЭО [17] и добавления в электролит нерастворимых наноразмерных частиц ZrO₂, поскольку данное вещество положительно себя зарекомендовало при ПЭО магниевых сплавов [14; 18].

Цель исследования – изучение влияния наночастиц ZrO₂, добавляемых в электролит при плазменно-элек-

тролитическом оксидировании сплава Mg₉₇Y₂Zn₁ с LPSO-фазой, на структуру, состав и антикоррозионные свойства формируемых оксидных слоев.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы оксидных слоев получали на магниевом сплаве Mg₉₇Y₂Zn₁ (СМЗ, Соликамск, Россия), химический состав которого определен на оптико-эмиссионном спектрометре Thermo Fisher Scientific ARL 4460 OES (таблица 1). Основу сплава составляет α-Mg, а также фазы Mg₁₂YZn (LPSO-фаза) и Mg₃Zn₃Y₂ (фаза эвтектики).

Предварительно чушки из сплава подвергали термической обработке по режиму T61: гомогенизирующий отжиг (525±5 °С, 24 ч), закалка в воде и последующее старение (200±5 °С, 100 ч). Затем получали заготовки для ПЭО в форме плоских параллелепипедов с размером 60×20×6 мм³ и шероховатостью R_a≈1 мкм.

Плазменно-электролитическое оксидирование проводили на переменном токе от источника питания собственной разработки в ступенчатом режиме в течение 10 мин. ПЭО включало 3 этапа: I этап – «преанодирование» при анодных формовочных импульсах при плотности тока 3 А/дм² в течение 60 с; II этап – повышение (за 10 с) плотности тока j (RMS) до 6 А/дм² с одновременной активацией подачи катодных импульсов при соотношении токов в катодном и анодном полупериодах $j_K/j_A=0,5\pm0,02$ и выдержка режима в течение 110 с; III этап – повышение j (RMS) до 7,5 А/дм² при $j_K/j_A=0,5$ и оксидирование в течение 420 с.

На всех этапах ПЭО частота импульсов f составляла 1000 Гц, коэффициент заполнения импульса – 50 %, соотношение длительности анодного и катодного полупериодов импульса – 50/50 %, соотношение длительности пауз между полупериодами – 50/50 %.

В качестве базового электролита использовали водный раствор гидроксида калия KOH (1 г/л), натрия фосфорнокислого 2-замещенного 12-водного Na₂HPO₄×12H₂O (10 г/л), фторида натрия NaF (10 г/л) и алюмината натрия NaAlO₂ (15 г/л). На протяжении обработки обеспечивали непрерывную циркуляцию и перемешивание электролита при постоянной температуре (14±1) °С. В базовый электролит добавляли наночастицы кристаллического (моноклинная система с пространственной группой симметрии P21/a) диоксида циркония ZrO₂ (Plasmotherm Nanopowders, Москва, Россия) дисперсностью 40–75 нм в концентрации 1, 2, 3 или 4 г/л. Образцы оксидных слоев, полученные в базовом электролите, а также в электролите с добавками наночастиц ZrO₂ в дальнейшем обозначены как B, Z1, Z2, Z3 и Z4 соответственно.

Таблица 1. Химический состав сплава Mg₉₇Y₂Zn₁
Table 1. Chemical composition of the Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy

Элемент	Mg	Y	Zn	Zr	Nd	Mn
Содержание, мас. %	89,90±0,15	6,67±0,17	2,27±0,10	1,07±0,26	0,056±0,001	<0,005

Примечание. В качестве погрешности приведено ±3σ. Содержание Al и Fe <0,002 мас. %.
Note. ±3σ is given as an error. Al and Fe content is <0.002 wt. %.

Структурные исследования оксидных слоев проводили на поперечных металлографических шлифах с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss в режиме обратно рассеянных электронов. Элементный (химический) состав оксидных слоев определяли методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (EDX, анализатор EDAX TEAM EDS на базе SDD Apollo X СЭМ Sigma). Для исключения поляризационных эффектов при СЭМ-исследованиях на шлифы предварительно нанесли проводящий слой Pt методом холодного магнетронного напыления. Толщина (T , мкм) и пористость (P , %) оксидных слоев оценивались по трем панорамным снимкам поперечных сечений (длиной ≥ 500 мкм) с помощью программного обеспечения ImageJ.

Оценку смачиваемости (степени гидрофобности/гидрофильности) поверхности оксидных слоев выполняли методом лежащей капли с помощью анализатора краевого угла KRUSS DSA-25E (Германия) с автоматической прецизионной системой дозирования. Объем капли – 3 мкл, скорость нанесения – 1 мкл/с. Смачивающая (контактная) жидкость – раствор 3,5 мас. % NaCl.

Электрохимические испытания проводились методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии с помощью потенциостата-гальваностата SmartStat PS-50 (Electrochemical Instruments, Россия) со встроенным модулем измерения электрохимического импеданса в 3,5 мас. % NaCl (295 ± 2 К) в трехэлектродной электрохимической ячейке CS936 (CorrTest, КНР) с фиксированной площадью контакта 1 см^2 . Вспомогательным электродом служила платиновая сетка ($20 \times 20 \text{ мм}^2$), в качестве электрода сравнения применялся хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором хлорида калия ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{нас}}$). Стабилизация электродного потенциала образцов ($E_{\text{рц}}$ – потенциал разомкнутой цепи, В) осуществлялась в течение 60 мин. Потенциодинамическую поляризацию образцов проводили в диапазоне от -150 мВ до $+1000$ мВ относительно $E_{\text{рц}}$ со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с . Поляризационное сопротивление $R_{\text{п}}$ определялось по рекомендациям ASTM G102-89(2015)e1 с использованием константы Штерна – Гири. Эффективную сквозную пористость ($P_{\text{эфф}}$, %) оксидных слоев оценивали электрохимическим методом аналогично [19].

Измерения методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) осуществляли при синусоидальном возмущающем сигнале с амплитудой 10 мВ при стабилизированном значении $E_{\text{рц}}$ в диапазоне частот от 500 кГц до 10 МГц . Анализ экспериментальных данных и расчет параметров эквивалентных схем производились с помощью программного обеспечения ZView (Scribner Associates, США). Параметры барьерной зоны (толщину и проводимость) определяли по данным обработки импедансных спектров аналогично [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структура и химический (элементный) состав оксидных слоев

Базовый оксидный слой В, сформированный в электролите без добавок НЧ, содержит множественные поперечные поры и трещины, которые могут доходить

практически до барьерного слоя или магниевой подложки (рис. 1 а). Наблюдается большое количество закрытых пор, образовавшихся в результате резкого выхода горячих газов из зоны формирования слоя, а внутренний (барьерный) слой на границе раздела «оксидный слой – магниевый сплав» обладает выраженной мезопористой структурой и несплошностями, а также имеет разрывы в областях выхода LPSO-фазы на поверхность (рис. 1 б).

Введение в электролит НЧ ZrO₂ приводит к формированию оксидных слоев с более однородной структурой, их пористость в поперечном сечении снижается с ~ 9 до $\sim 5,5\text{--}7\%$, сокращается протяженность и количество пустот и пор вблизи барьерного слоя и у мест выхода LPSO-фазы к границе раздела с магниевой подложкой (рис. 1 с–f). При этом над LPSO-фазой появляется подобие окаймления с изменившимся фазовым контрастом, что свидетельствует об окислении этой фазы по периметру и формировании барьерного слоя в местах ее выхода на границу раздела «оксидный слой – магниевый сплав».

На снимках структуры оксидных слоев Z1–Z4 наблюдаются множественные светлые точки и глобулы размерами от доли микрона до $5\text{--}10 \text{ мкм}$ с резким фазовым контрастом (рис. 1 с–f), что свидетельствует о присутствии в них тяжелых элементов и, учитывая фактор эксперимента, позволяет утверждать, что это внедрившиеся НЧ ZrO₂ или продукты их реакций с другими компонентами системы. На успешное включение вещества наночастиц в слой указывает повышение доли Zr – с $\sim 6,9\%$ у базового образца до $\sim 9,3$ мас. % у образца, полученного при добавлении 4 г/л ZrO₂ в электролит (данные EDX-анализа, таблица 2). Цирконий замещает в слое преимущественно F и Na, а содержание других элементов практически не изменяется (таблица 2).

Добавление НЧ ZrO₂ практически не повлияло на эффективность ПЭО – прирост средней толщины оксидного слоя с ~ 22 до $\sim 26 \text{ мкм}$ наблюдается только в случае низкой концентрации дисперсной фазы в электролите (образец Z1), в то время как средняя толщина оксидных слоев Z2–Z4 находится на уровне базового слоя и составляет $\sim 20\text{--}22 \text{ мкм}$ (рис. 1).

Смачиваемость и антикоррозионные свойства оксидных слоев

Добавление в электролит наночастиц ZrO₂ изменяет контактные свойства поверхности формируемых оксидных слоев – краевой угол смачивания поверхности Θ образцов Z1–Z4 составляет $95\text{--}115^\circ$ против $\sim 91^\circ$ у базового оксидного слоя, т. е. он увеличен на $5\text{--}20\%$, что свидетельствует о повышении гидрофобности оксидных слоев Z1–Z4 (рис. 2). Кроме того, с течением времени (10 мин) изменение краевого угла смачивания для образцов Z1–Z4 существенно меньше (менее 20°), чем для базового оксидного слоя, что косвенно свидетельствует о меньшей открытой пористости оксидных слоев, а также о более развитом микрорельефе поверхности.

На рис. 3 представлены поляризационные кривые исследуемых образцов в логарифмической шкале плотности тока. Исходный сплав Mg₉₇Y₂Zn₁ (без оксидного слоя) имеет относительно низкую коррозионную стойкость ($i_{\text{корр}} \approx 5 \text{ мкА/см}^2$, $R_{\text{п}} \approx 8 \text{ КОМ}\cdot\text{см}^2$) и склонен к питтинговой коррозии в хлоридсодержащих средах (рис. 3, таблица 3). ПЭО МС в базовом электролите снижает

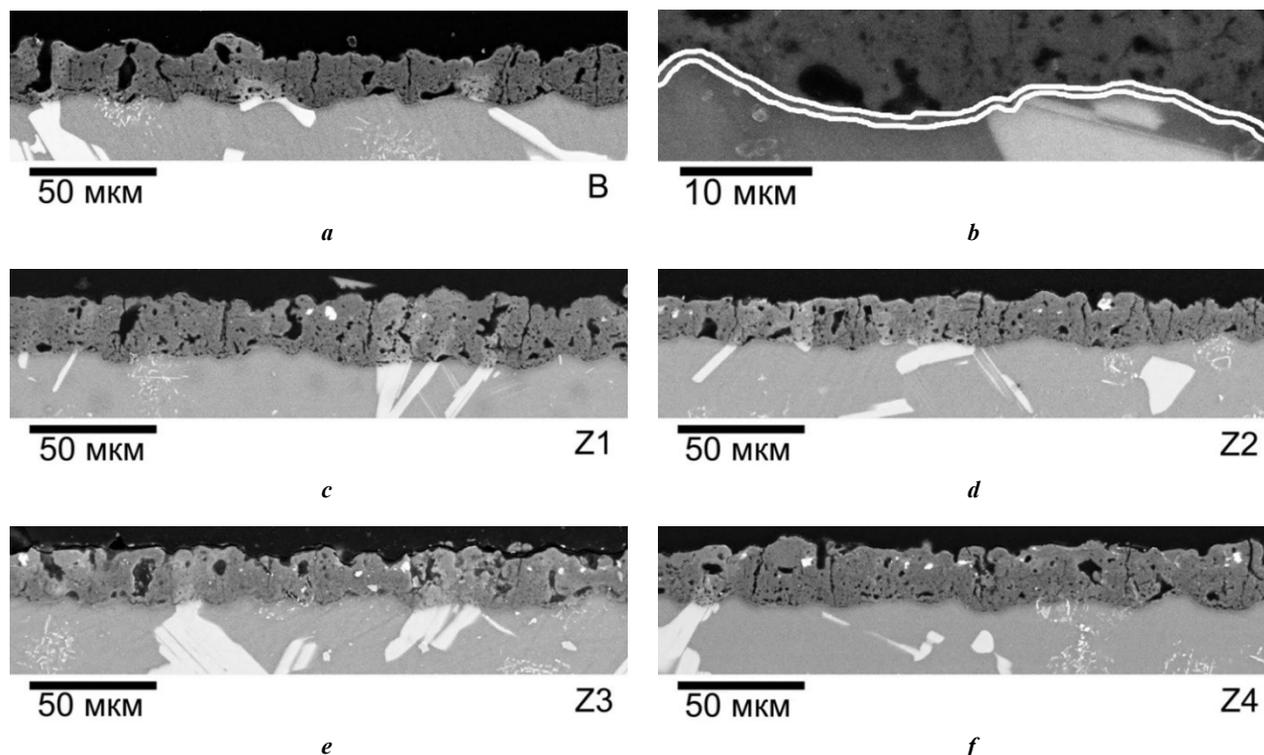


Рис. 1. Микроструктура (поперечные сечения, СЭМ) базового (В) оксидного слоя (панорамный снимок (а) и детализация барьерной зоны (b)) и оксидных слоев, полученных при добавлении в электролит наночастиц ZrO₂ (Z1–Z4): 1 г/л (с), 2 г/л (d), 3 г/л (e), 4 г/л (f)
Fig. 1. Microstructures (cross sections, SEM) of the base (B) oxide layer (panoramic view (a) and detailing of the barrier zone (b)) and the oxide layers produced when adding ZrO₂ nanoparticles to the electrolyte (Z1–Z4): 1 g/l (c), 2 g/l (d), 3 g/l (e), 4 g/l (f)

Таблица 2. Химический (элементный) состав оксидных слоев (EDX, мас. %)
Table 2. Chemical (elemental) composition of oxide layers (EDX, wt. %)

Образец	Mg	O	Al	F	Na	P	Y	Zr
B	31,9±2,2	29,9±0,4	15,2±1,3	7,3±0,7	2,3±1,1	2,1±0,4	3,6±1,4	6,9±0,8
Z1	32,6±1,0	29,7±0,6	16,3±1,0	6,5±1,2	1,3±0,7	2,4±0,5	3,3±1,0	7,4±0,6
Z2	31,8±1,9	29,7±0,9	15,6±0,9	6,6±0,8	1,9±0,7	2,1±0,4	3,6±1,9	8,0±0,5
Z3	30,1±1,6	30,8±0,3	15,7±1,0	5,5±0,8	1,4±0,8	2,4±0,3	4,5±1,6	9,1±0,8
Z4	32,1±1,5	29,7±0,5	15,7±1,0	6,4±0,7	2,0±0,3	2,1±0,3	2,7±0,3	9,3±0,6

Примечание. В качестве погрешности приведено ±3σ.
 Note. ±3σ is given as an error.

скорость коррозии сплава более чем на 2 порядка – до $i_{корр} \approx 26 \text{ нА/см}^2$ и $R_{п} \approx 1,6 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$.

Добавка наночастиц ZrO₂ в концентрации 1–2 г/л приводит к снижению средних значений $i_{корр}$ в ~1,5–2 раза (до 14–17 нА/см²) и росту $R_{п}$ с $\approx 1,6 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$ у базового слоя до $\approx 2,6$ и $2,3 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$ у образцов Z1 и Z2 соответственно, а также снижению эффективной сквозной пористости $P_{эфф}$ до 0,009 и 0,013 % у этих образцов против 0,019 % у базового оксидного слоя (таблица 3). Однако при большем значении поляризующего напряжения (+1 В) данный эффект нивелируется, и анодные

плотности тока как базового образца, так и образцов Z1–Z4 практически достигают значений плотности тока сплава без оксидного слоя (рис. 3, таблица 3). Увеличение концентрации НЧ ZrO₂ в электролите до 3–4 г/л ухудшает антикоррозионные свойства слоев до уровня базового слоя В с некоторым снижением $P_{эфф}$ с $\approx 0,19$ до 0,14–0,17 % (таблица 3).

Кривые Найквиста (рис. 4 а) и Боде (рис. 4 б), позволяющие определить электрические параметры границ раздела «сплав – электролит», показывают, что на неоксидированном сплаве Mg₉₇Y₂Zn₁ после 60 мин

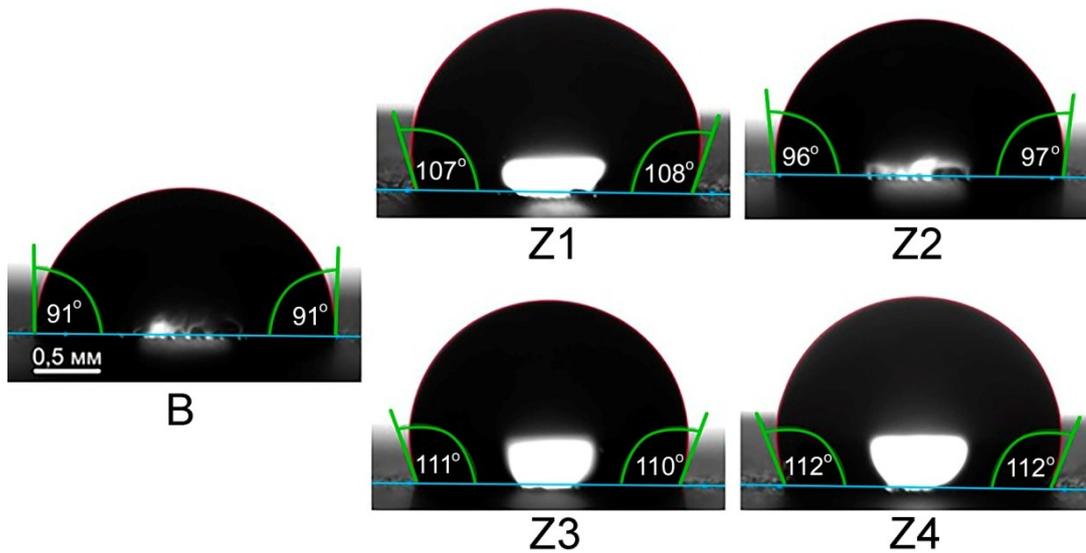


Рис. 2. Смачиваемость оксидных слоев, сформированных в базовом электролите (B) и с добавками $Hf ZrO_2$ от 1 до 4 г/л (Z1, Z2, Z3, Z4). Контактная среда – 3,5 мас. % NaCl
Fig. 2. Wettability of the surface of oxide layers formed in the base electrolyte (B) and with additions of ZrO_2 NPs from 1 to 4 g/l (Z1, Z2, Z3, Z4). Contact medium is 3.5 wt. % NaCl

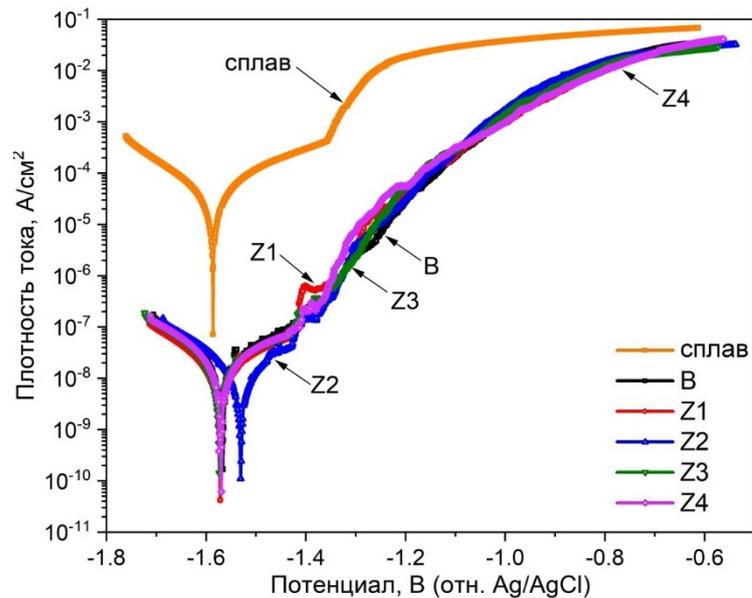


Рис. 3. Поляризационные кривые образцов из сплава $Mg_{97}Y_2Zn_1$ в исходном состоянии и с оксидными слоями, сформированными в базовом электролите (B) и с добавками $Hf ZrO_2$ от 1 до 4 г/л (Z1, Z2, Z3, Z4)
Fig. 3. Polarization curves of samples from the $Mg_{97}Y_2Zn_1$ alloy in the initial state and with oxide layers formed in the base electrolyte (B) and with additions of ZrO_2 NPs from 1 to 4 g/l (Z1, Z2, Z3, Z4)

выдержки в коррозионной среде формируется защитная пассивирующая пленка, наилучшее описание которой достигается в случае применения простой эквивалентной схемы с одной $R-C$ цепочкой (рис. 4 с), моделирующей емкость двойного электрического слоя и сопротивление переноса заряда через границу раздела.

Спектры образцов с оксидными слоями имеют два экстремума на графике фазового угла (рис. 4 б), поэтому для их обработки использовалась двухконтурная

схема, которой соответствуют две временные константы (рис. 4 d). Первый перегиб в области высоких частот обусловлен наличием внешнего пористого слоя $R_{вн}$, а второй (в области средних и низких частот) характеризует внутреннюю барьерную R_6 зону.

ПЭО позволило существенно повысить коррозионную стойкость сплава $Mg_{97}Y_2Zn_1$ – сопротивление переносу заряда барьерной зоны R_6 базового оксидного слоя составило $\approx 1,3 \text{ МОм}\cdot\text{см}^2$ против $\approx 0,9 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$

Таблица 3. Результаты поляризационных испытаний сплава Mg₉₇Y₂Zn₁ до и после ПЭО в базовом электролите и с добавками НЧ ZrO₂ (3,5 мас. % NaCl)
Table 3. The results of polarization tests of the Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy before and after PEO in the base electrolyte and with additions of ZrO₂ NPs (3.5 wt. % NaCl)

Образец	E_{pc} , В	$i_{корр}$, нА/см ²	$E_{корр}$, В	R_n , МОм·см ²	$P_{эфф}$, %
Сплав	-1,584±0,028	4600±3641	-1,470±0,028	0,008±0,004	–
B	-1,528±0,020	25,7±11,5	-1,540±0,019	1,56±0,80	0,19±0,04
Z1	-1,537±0,027	13,7±1,7	-1,558±0,018	2,58±0,50	0,09±0,01
Z2	-1,527±0,027	17,3±2,1	-1,541±0,036	2,28±0,73	0,13±0,02
Z3	-1,557±0,012	22,0±0,6	-1,556±0,034	1,68±0,61	0,14±0,02
Z4	-1,566±0,022	25,8±9,9	-1,580±0,014	1,67±0,50	0,17±0,03

Примечание. E_{pc} – потенциал разомкнутой цепи; $i_{корр}$ – плотность тока коррозии; $E_{корр}$ – потенциал коррозии; R_n – поляризационное сопротивление; $P_{эфф}$ – эффективная сквозная пористость.

Note. E_{pc} is open circuit potential; $i_{корр}$ is corrosion current density; $E_{корр}$ is corrosion potential; R_n is polarization resistance; $P_{эфф}$ is effective interconnected porosity.

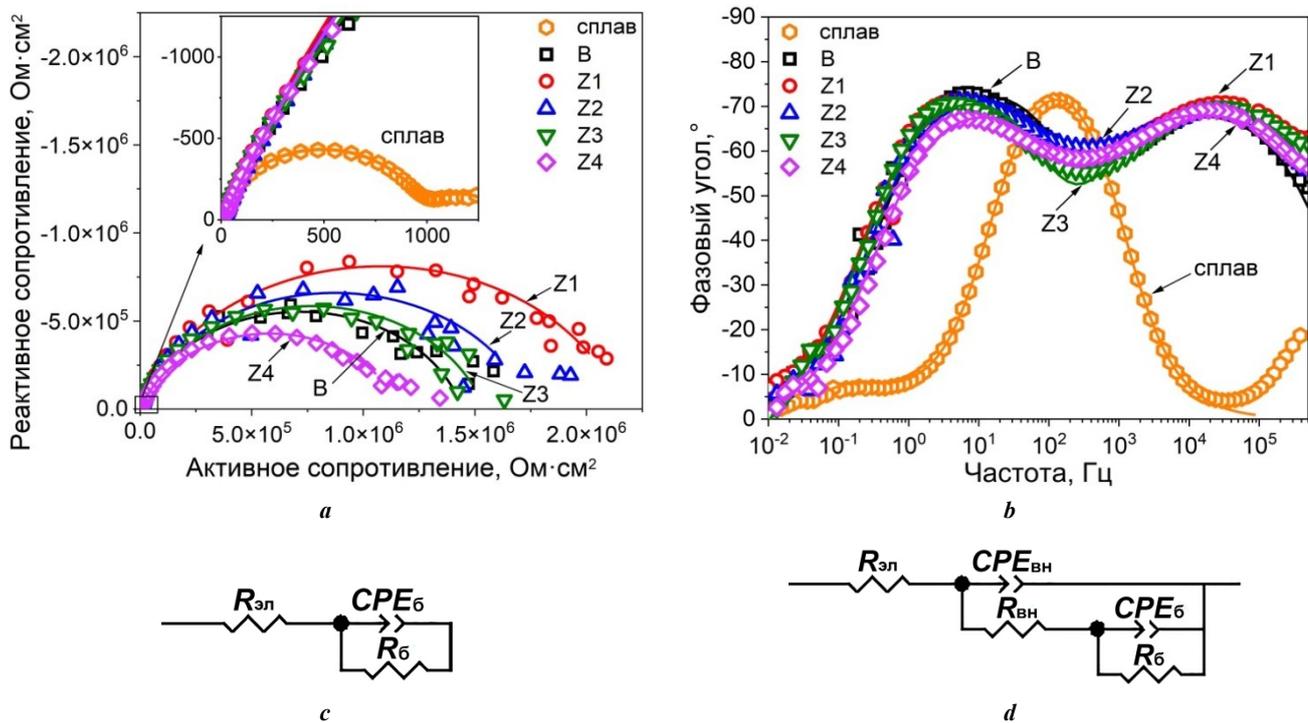


Рис. 4. Кривые Найквиста (а) и Бодэ (b) образцов из сплава Mg₉₇Y₂Zn₁ без покрытия (вставка) и с оксидными слоями, сформированными в базовом электролите (B) и с добавками НЧ ZrO₂ от 1 до 4 г/л (Z1, Z2, Z3, Z4). Эквивалентные электрические схемы, используемые для описания спектров импеданса образцов из сплава без покрытия (с) и с оксидными слоями (d)

Fig. 4. Nyquist (a) and Bode (b) plots of Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy samples without coating (insert) and with oxide layers formed in the base electrolyte (B) and with additions of ZrO₂ NPs from 1 to 4 g/l (Z1, Z2, Z3, Z4). Equivalent electrical circuits used to describe the impedance spectra of uncoated alloy (c) and samples of alloy with oxide layers (d)

у естественной пассивной пленки на сплаве, т. е. более чем на 3 порядка (рис. 4, таблица 4). Добавление НЧ ZrO₂ введенных в электролит в концентрациях 1–2 г/л, увеличило R_б оксидных слоев до ≈1,8 и 1,6 МОм·см² соответственно, т. е. на ~30 и ~15 % по сравнению с базовым оксидным слоем. Однако дальнейшее повышение концентрации ZrO₂ в электролите (особенно 4 г/л) привело к снижению защитных свойств оксидных слоев до уровня базового оксидного слоя (рис. 4, таблица 4).

Основные исследуемые характеристики оксидных слоев, определяющие их свойства, были поделены на две группы (таблица 5). Первая группа (толщина T, структурная (визуальная) пористость P и смачиваемость поверхности Θ) относится к характеристикам внешней (пористой) зоны слоя. Вторая группа (толщина барьерной зоны T_б, эффективная сквозная пористость P_{эфф} и удельная проводимость σ_б) характеризует главным образом параметры внутренней барьерной зоны оксидного слоя на границе раздела со сплавом.

Таблица 4. Результаты обработки данных ЭИС сплава Mg₉₇Y₂Zn₁ до и после ПЭО в базовом электролите и с добавками наночастиц ZrO₂ (3,5 мас. % NaCl)
Table 4. The results of processing EIS data of the Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy before and after PEO in the base electrolyte and with additions of ZrO₂ nanoparticles (3.5 wt. % NaCl)

Образец	R _{вн} , кОм·см ²	CPE _{вн}		R _б , МОм·см ²	CPE _б	
		Q _{вн} , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	n _{вн}		Q _б , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	n _б
Сплав	–	–	–	(1±0,3)·10 ⁻³	(1,6±0,1)·10 ⁻⁵	0,94±0,01
B	10,5±0,6	(3,0±0,3)·10 ⁻⁷	0,79±0,01	1,27±0,30	(1,5±0,2)·10 ⁻⁷	0,91±0,03
Z1	13,7±2,3	(2,8±0,3)·10 ⁻⁷	0,79±0,01	2,14±1,04	(1,6±0,2)·10 ⁻⁷	0,88±0,01
Z2	11,6±4,9	(3,0±0,2)·10 ⁻⁷	0,79±0,01	1,74±0,96	(1,7±0,5)·10 ⁻⁷	0,88±0,03
Z3	11,0±2,7	(3,1±0,3)·10 ⁻⁷	0,78±0,01	1,53±0,50	(2,8±0,7)·10 ⁻⁷	0,86±0,04
Z4	13,5±2,7	(2,9±0,1)·10 ⁻⁷	0,79±0,01	1,01±0,24	(2,2±0,5)·10 ⁻⁷	0,84±0,03

Примечание. R_{вн} и R_б – сопротивление внешней и барьерной зон оксидного слоя; CPE_{вн} и CPE_б – элементы постоянной фазы, характеризующие емкость внешней (пористой) и внутренней (барьерной) зон с учетом степени их гетерогенности; Q – частотно-независимый параметр; n – экспоненциальный фактор (n ≤ 1).
 Note. R_{вн} and R_б are the resistances of the outer and barrier zones of the oxide layer; CPE_{вн} and CPE_б are elements of the constant phase characterizing the capacitance of the outer (porous) and inner (barrier) zones, taking into account the degree of their heterogeneity; Q is a frequency-independent parameter; n is an exponential factor (n ≤ 1).

Таблица 5. Характеристики зон оксидных слоев
Table 5. Characteristics of zones of oxide layers

Образец	Внешний слой			Барьерный слой		
	T, мкм	P, %	Θ, °	T _б , нм	P _{эфф} , %	σ _б , пСм/см
B	21,9±2,5	8,8±0,5	91,2±1,3	215±78	0,19±0,04	12,3±1,6
Z1	25,8±3,1	7,7±0,1	107,5±2,6	307±97	0,09±0,01	18,7±2,6
Z2	19,1±4,2	5,4±0,2	96,6±1,9	274±62	0,13±0,02	20,3±7,2
Z3	21,7±3,3	6,7±0,1	110,4±2,1	250±111	0,14±0,02	23,2±5,2
Z4	22,1±4,3	5,6±0,9	111,9±2,8	382±96	0,17±0,03	33,8±8,4

Примечание. T – толщина оксидного слоя; P – структурная пористость; Θ – краевой угол смачиваемости поверхности; T_б – толщина барьерной зоны; P_{эфф} – эффективная сквозная пористость; σ_б – удельная проводимость барьерного слоя.
 Note. T is oxide layer thickness; P is structural porosity; Θ is contact angle of surface wettability; T_б is barrier zone thickness; P_{эфф} is effective interconnected porosity; σ_б is barrier layer conductivity.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования химического (элементного) состава показали включение НЧ ZrO₂ в формируемый оксидный слой, причем при повышении концентрации дисперсной добавки в электролите на 1 г/л доля Zr в слое возрастает на ≈0,5–1 мас. %. Можно предположить, что внедрение частиц ZrO₂ происходит как в исходном (наноразмерном), так и агломерированном виде. Частицы выявлены преимущественно в верхних зонах слоев (30–50 % толщины покрытия) и имеют четко выраженную контрастную границу с материалом оксидного слоя, что свидетельствует об их включении в результате захвата выплеском расплавленного металла с последующей фиксацией в слое. Отсутствие переходных цветовых зон в фазовом контрасте, а также разнородности фазового контраста в зонах включения частиц ZrO₂ в слое и самих светлых участках косвенно свидетельствует о включении НЧ ZrO₂ именно в виде частиц без участия в химических реакциях и образования Zr-содержащих фаз. Присутствие циркония в базовом слое (таблица 2), а также характерных контрастных (светлых) зон на снимках поперечной структуры (рис. 1 а) свидетельствует об эффекте наследования оксидным слоем структуры и химической неоднородности обрабатываемого сплава, что ранее было выявлено при ПЭО алюминиево-кремниевых сплавов [21].

О включении НЧ ZrO₂ в агломерированном микро- и наноразмерном виде в оксидный слой и, в частности, в его поверхность также свидетельствуют данные о смачиваемости оксидных слоев (рис. 2). Известно, что с уменьшением радиуса морфологического элемента поверхности, входящей в контакт с жидкостью, резко возрастает необходимое внешнее давление для обеспечения смачиваемости поверхности (формула Лапласа) [22]. А при постоянном внешнем давлении контактная жидкость не может обогнуть и смочить объекты с некоторым критическим R из-за поверхностного натяжения в жидкости. Изменение контактного угла смачивания (рис. 2, таблица 5) позволяет предположить, что наряду с изменением эффективной сквозной пористости оксидных слоев имеет место увеличение развитости микрорельефа поверхности за счет внедрения в нее частиц ZrO₂, что создает многочисленные микро- и нанообъекты, которые не могут быть смочены контактной жидкостью при атмосферном внешнем давлении. Как следствие, в результате микроскопических эффектов наблюдаются макроскопические изменения контактных углов смачивания в части повышения гидрофобности оксидных слоев. В связи с эффектами накопления заряда на поверхности оксидного слоя и, как следствие, возникновением поляризационных артефактов на микроскопических участках образца, нам не удалось разрешить и визуализировать внедрившиеся в слой отдельные наночастицы ZrO₂ методом СЭМ, поэтому это станет предметом дальнейших исследований с применением метода атомно-силовой микроскопии и оптической профилометрии на основе интерферометрии белого света.

О влиянии НЧ ZrO₂ на структуру оксидного слоя и, главное, структуру и качество его барьерной зоны так-

же свидетельствуют данные ЭИС-измерений. Известно, что оксидные слои, формируемые ПЭО, имеют двух- и/или трехзонную структуру [17; 23]. Внешняя (рыхлая) зона слоя является первичным барьером, ограничивающим контакт коррозионной среды с поверхностью сплава. Основными показателями высоких антикоррозионных свойств внешней зоны, как правило, являются низкая пористость, а также гидрофобность поверхности, препятствующая проникновению агрессивной среды в поры и каналы микродуговых разрядов. Считается, что основной вклад в антикоррозионные свойства оксидных слоев вносит именно внутренняя (барьерная) зона на границе раздела со сплавом [24]. Известно, что толщина барьерной зоны оксидного слоя по снимкам микроструктуры (СЭМ) составляет от нескольких десятков нм до нескольких мкм в зависимости от режима анодирования или ПЭО [10], однако четко измерить ее из-за разрешения микроскопа и эффектов поляризации (непроводящий слой) достаточно сложно [23].

Исследование показало, что корреляции между параметрами внешней зоны оксидных слоев B и $Z1-Z4$ с их антикоррозионными свойствами не наблюдается: включение НЧ ZrO₂ в оксидные слои снижает их структурную пористость, но не влияет на повышение их защитных свойств (рис. 5 а). Плотность тока коррозии образца Z4, обладающего наименьшей пористостью ($P \approx 5,6$ %), выше, чем у базового слоя, т. е. наблюдается даже обратная тенденция. Влияние степени гидрофобности на антикоррозионные свойства оксидных слоев выявлено только для случаев низкой концентрации добавки НЧ ZrO₂ в электролит (1–2 г/л). Дальнейшее повышение концентрации наночастиц, несмотря на повышение краевого угла смачивания, приводит к повышению скорости коррозии сплава (рис. 5 б).

Несмотря на рост толщины внутренней зоны T_6 (таблица 5) под влиянием добавки в электролит НЧ ZrO₂, увеличение концентрации Zr в слое приводит к повышению эффективной сквозной пористости и увеличению удельной проводимости (таблица 5). Вероятно, твердые жесткие наночастицы ZrO₂ ускоряются в парогазовой фазе, предшествующей пробое микродугового разряда, под действием электрического поля пробивают оксидный слой до барьерной зоны и внедряются в нее, тем самым изменяя ее проводимость (таблица 5). По-видимому, в результате неупругого соударения наночастиц со слоем в барьерном слое образуются наноразмерные каналы и нанотрещины [25], которые уменьшают эффективную толщину барьерного слоя и в случае контакта с коррозионной средой уменьшают его электрическое сопротивление.

С ростом проводимости барьерной зоны отмечается резкое снижение антикоррозионных свойств: выявлено практически линейное снижение сопротивления барьерного слоя с ростом $P_{эфф}$ (рис. 6 а), а также резкое повышение скорости коррозии сплава ($i_{корр}$) (рис. 6 б). Таким образом, диэлектрические свойства и сплошность барьерного слоя оказывают определяющее влияние на антикоррозионные свойства оксидных слоев.

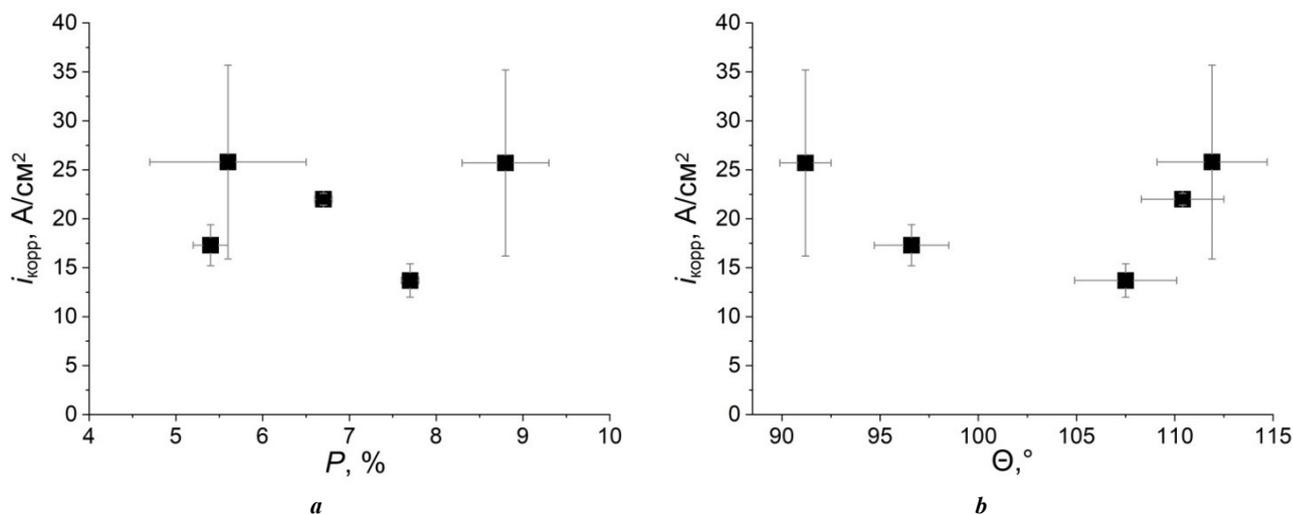


Рис. 5. Связь плотности тока коррозии оксидных слоев с их структурной пористостью (а) и краевым углом смачивания поверхности (б)
Fig. 5. Relationship between the corrosion current density of oxide layers and their structural porosity (a) and the contact angle of surface wettability (b)

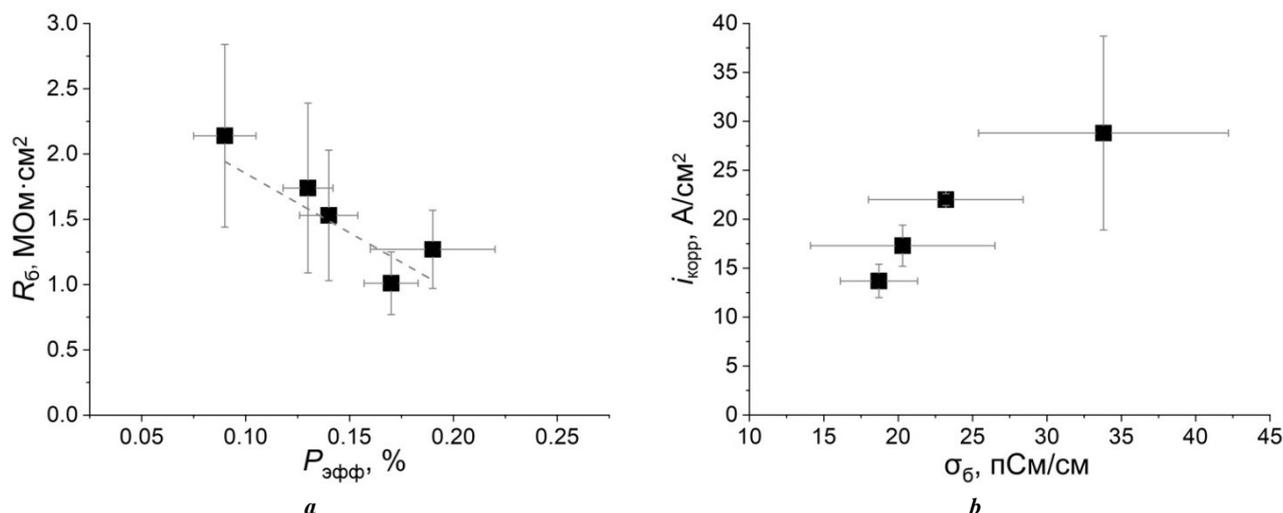


Рис. 6. Сопротивление барьерной зоны оксидных слоев в зависимости от их эффективной сквозной пористости (а) и связь плотности тока коррозии слоев Z1–Z4 с удельной проводимостью барьерной зоны (б)
Fig. 6. Resistance of the barrier zone of oxide layers depending on their effective interconnected porosity (a) and the relationship between the corrosion current density of layers Z1–Z4 and the barrier zone specific conductivity (b)

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Добавка наночастиц ZrO₂ в электролит при ПЭО Mg LPSO-сплава Mg₉₇Y₂Zn₁ в концентрации 1–2 г/л снижает пористость формируемых оксидных слоев и способствуют окислению LPSO-фазы, выходящей на границу раздела «магниевый сплав – оксидный слой», а также формированию сплошного и плотного барьерного слоя.

2. Добавка наночастиц ZrO₂ в электролит в концентрации 1 г/л повышает толщину оксидного слоя на ≈20 % и в ~2 раза увеличивает антикоррозионные свойства оксидного слоя по сравнению с базовым вариантом. При повышении концентрации НЧ ZrO₂ в электролите до 3–4 г/л толщина и защитные свойства оксидных слоев возвращаются на базовый уровень.

3. Выявлено, что основными параметрами, влияющими на антикоррозионные свойства формируемых оксидных слоев, являются их эффективная сквозная пористость и удельная проводимость барьерной зоны $P_{\text{эфф}}$ и σ_b , которые увеличиваются с повышением концентрации ZrO₂ в электролите с 1 до 4 г/л, что отрицательно влияет на антикоррозионные свойства оксидных слоев, снижая их комплексное сопротивление.

4. Показано, что под действием электрического поля твердые наночастицы ZrO₂ в результате неупругого соударения пробивают оксидный слой до барьерной зоны и внедряются в нее, что изменяет ее толщину и проводимость за счет образования каналов пробоя и нано- и микротрещин и, как следствие, приводит к снижению антикоррозионных свойств оксидного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Landkof B. Magnesium Applications in Aerospace and Electronic Industries // Magnesium Alloys and their Applications. 2006. P. 168–172. DOI: [10.1002/3527607552.CH28](https://doi.org/10.1002/3527607552.CH28).
- Ur Rehman Z., Choi Dongjin. Investigation of ZrO₂ nanoparticles concentration and processing time effect on the localized PEO coatings formed on AZ91 alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2019. Vol. 7. № 4. P. 555–565. DOI: [10.1016/J.JMA.2019.10.001](https://doi.org/10.1016/J.JMA.2019.10.001).
- Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K., Nouri M., Keshavarz M.K., Kaseem M. A review of effective strides in amelioration of the biocompatibility of PEO coatings on Mg alloys // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10. № 9. P. 2354–2383. DOI: [10.1016/J.JMA.2022.09.002](https://doi.org/10.1016/J.JMA.2022.09.002).
- Sedelnikova M.B., Kashin A.D., Uvarkin P.V., Tolmachev A.I., Sharkeev Y.P., Ugodchikova A.V., Luginin N.A., Bakina O.V. Porous biocoatings based on diatomite with incorporated ZrO₂ particles for biodegradable magnesium implants // Journal of Functional Biomaterials. 2023. Vol. 14. № 5. Article number 241. DOI: [10.3390/JFB14050241](https://doi.org/10.3390/JFB14050241).
- Xu Daokui, Han En-hau, Xu Yongbo. Effect of long-period stacking ordered phase on microstructure, mechanical property and corrosion resistance of Mg alloys: A review // Progress in Natural Science: Materials International. 2016. Vol. 26. № 2. P. 117–128. DOI: [10.1016/J.PNSC.2016.03.006](https://doi.org/10.1016/J.PNSC.2016.03.006).
- Wang Guoxin, Mao Pingli, Wang Zhi, Zhou Le, Wang Feng, Liu Zheng. High strain rates deformation behavior of an as-extruded Mg-2.5Zn-4Y magnesium alloy containing LPSO phase at high temperatures // Journal of Materials Research and Technology. 2022. Vol. 21. P. 40–53. DOI: [10.1016/J.JMRT.2022.08.131](https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2022.08.131).
- Qian Yafeng, Zhao Yanhui, Dong Xiaorui, Yu Wei, Feng Jianhang, Yu Hui. Microstructure, mechanical properties and fire resistance of high strength Mg-Gd-Y-Zr alloys // Metals. 2022. Vol. 12. № 9. Article number 1456. DOI: [10.3390/MET12091456](https://doi.org/10.3390/MET12091456).
- Li C.Q., Xu D.K., Zeng Z.R., Wang B.J., Sheng L.Y., Chen X.B., Han E.H. Effect of volume fraction of LPSO phases on corrosion and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloys // Materials & Design. 2017. Vol. 121. P. 430–441. DOI: [10.1016/j.matdes.2017.02.078](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.078).
- Cheretaeva A.O., Glukhov P.A., Shafeev M.R., Denisova A.G., Borgardt E.D., Polunin A.V., Katsman A.V., Krishtal M.M. Improvement of protective oxide layers formed by high-frequency plasma electrolytic oxidation on Mg-RE alloy with LPSO-phase // Chimica Techno Acta. 2023. Vol. 10. № 2. Article number 202310212. DOI: [10.15826/chimtech.2023.10.2.12](https://doi.org/10.15826/chimtech.2023.10.2.12).
- 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).
- Lu Xiaopeng, Blawert C., Huang Yuanding, Ovri H., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles // Electrochimica Acta. 2016. Vol. 187. P. 20–33. DOI: [10.1016/J.ELECTACTA.2015.11.033](https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2015.11.033).
- Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Nadaraia K.V. et al. Effect of TiO₂ nanoparticles on the photocatalytic properties of PEO coatings on Mg alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11. № 2. P. 735–752. DOI: [10.1016/J.JMA.2022.10.021](https://doi.org/10.1016/J.JMA.2022.10.021).
- Bordbar-Khiabani A., Yarmand B., Mozafari M. Enhanced corrosion resistance and in-vitro biodegradation of plasma electrolytic oxidation coatings prepared on AZ91 Mg alloy using ZnO nanoparticles-incorporated electrolyte // Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 360. P. 153–171. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2019.01.002](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2019.01.002).
- Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Samokhin A.V., Tsvetkov Y.V. Fabrication of coatings on the surface of magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation using ZrO₂ and SiO₂ Nanoparticles // Journal of Nanomaterials. 2015. Vol. 2015. Article number 154298. DOI: [10.1155/2015/154298](https://doi.org/10.1155/2015/154298).
- Wu Jiahao, Wu Liang, Yao Wenhui, Chen Yanning, Chen Yonghua, Yuan Yuan, Wang Jingfeng, Atrens A., Pan Fusheng. Effect of electrolyte systems on plasma electrolytic oxidation coatings characteristics on LPSO Mg-Gd-Y-Zn alloy // Surface and Coatings Technology. 2023. Vol. 454. Article number 129192. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2022.129192](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.129192).
- Mohedano M., Pérez P., Matykina E., Pillado B., Garcés G., Arrabal R. PEO coating with Ce-sealing for corrosion protection of LPSO Mg–Y–Zn alloy // Surface and Coatings Technology. 2020. Vol. 383. Article number 125253. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2019.125253](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2019.125253).
- Liu Xiaohu, Liu Lei, Dong Shuai, Chen Xiao-Bo, Dong Jie. Towards dense corrosion-resistant plasma electrolytic oxidation coating on Mg-Gd-Y-Zr alloy by using ultra-high frequency pulse current // Surface and Coatings Technology. 2022. Vol. 447. Article number 128881. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2022.128881](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128881).
- Kang Min Lee, Ki Ryong Shin, Seung Namgung, Bongyoung Yoo, Dong Hyuk Shin. Electrochemical response of ZrO₂-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation // Surface and Coatings Technology. 2011. Vol. 205. № 13-14. P. 3779–3784. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2011.01.033](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.01.033).
- 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).
- Benfedda B., Hamadou L., Benbrahim N., Kadri A., Chainet E., Charlot F. Electrochemical Impedance Investigation of Anodic Alumina Barrier Layer // Journal of The Electrochemical Society. 2012. Vol. 159. № 8. P. C372–C381. DOI: [10.1149/2.068208JES](https://doi.org/10.1149/2.068208JES).
- Krishtal M.M., Ryumkin M.Y. Inherited chemical inhomogeneity in oxide layers deposited by the method of microarc oxidizing on hypereutectic silumins // Metal Science and Heat Treatment. 2007. Vol. 49. № 3-4. P. 111–117. DOI: [10.1007/s11041-007-0021-x](https://doi.org/10.1007/s11041-007-0021-x).
- Siqveland L.M., Skjaeveland S.M. Derivations of the Young-Laplace equation // Capillarity. 2021. Vol. 4. № 2. P. 23–30. DOI: [10.46690/CAP1.2021.02.01](https://doi.org/10.46690/CAP1.2021.02.01).

23. Dilimon V.S., Shibli S.M.A. A Review on the application-focused assessment of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings using electrochemical impedance spectroscopy // *Advanced Engineering Materials*. 2023. Vol. 25. № 12. Article number 2201796. DOI: [10.1002/ADEM.202201796](https://doi.org/10.1002/ADEM.202201796).
24. Lu Xiaopeng, Chen Yan, Blawert C., Li Yan, Zhang Tao, Wang Fuhui, Kainer K.U., Zheludkevich M. Influence of SiO₂ particles on the corrosion and wear resistance of plasma electrolytic oxidation-coated AM50 Mg alloy // *Coatings*. 2018. Vol. 8. № 9. Article number 306. DOI: [10.3390/COATINGS8090306](https://doi.org/10.3390/COATINGS8090306).
25. Polunin A.V., Cheretaeva A.O., Borgardt E.D., Rastegaev I.A., Krishtal M.M., Katsman A.V., Yasnikov I.S. Improvement of oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on cast AlSi alloy by incorporating TiC nanoparticles // *Surface and Coatings Technology*. 2021. Vol. 423. Article number 127603. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2021.127603](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.127603).
26. phases on corrosion and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloys. *Materials & Design*, 2017, vol. 121, pp. 430–441. DOI: [10.1016/j.matdes.2017.02.078](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.078).
9. Cheretaeva A.O., Glukhov P.A., Shafeev M.R., Denisova A.G., Borgardt E.D., Polunin A.V., Katsman A.V., Krishtal M.M. Improvement of protective oxide layers formed by high-frequency plasma electrolytic oxidation on Mg-RE alloy with LPSO-phase. *Chimica Techno Acta*, 2023, vol. 10, no. 2, article number 202310212. DOI: [10.15826/chimtech.2023.10.2.12](https://doi.org/10.15826/chimtech.2023.10.2.12).
10. 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).
11. Lu Xiaopeng, Blawert C., Huang Yuanding, Ovri H., Zheludkevich M.L., Kainer K.U. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 187, pp. 20–33. DOI: [10.1016/J.ELECTACTA.2015.11.033](https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2015.11.033).
12. Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Nadaraia K.V. et al. Effect of TiO₂ nanoparticles on the photocatalytic properties of PEO coatings on Mg alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2023, vol. 11, no. 2, pp. 735–752. DOI: [10.1016/J.JMA.2022.10.021](https://doi.org/10.1016/J.JMA.2022.10.021).
13. Bordbar-Khiabani A., Yarmand B., Mozafari M. Enhanced corrosion resistance and in-vitro biodegradation of plasma electrolytic oxidation coatings prepared on AZ91 Mg alloy using ZnO nanoparticles-incorporated electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 360, pp. 153–171. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2019.01.002](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2019.01.002).
14. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Samokhin A.V., Tsvetkov Y.V. Fabrication of coatings on the surface of magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation using ZrO₂ and SiO₂ Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2015, vol. 2015, article number 154298. DOI: [10.1155/2015/154298](https://doi.org/10.1155/2015/154298).
15. Wu Jiahao, Wu Liang, Yao Wenhui, Chen Yanning, Chen Yonghua, Yuan Yuan, Wang Jingfeng, Atrens A., Pan Fusheng. Effect of electrolyte systems on plasma electrolytic oxidation coatings characteristics on LPSO Mg-Gd-Y-Zn alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2023, vol. 454, article number 129192. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2022.129192](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.129192).
16. Mohedano M., Pérez P., Matykina E., Pillado B., Garcés G., Arrabal R. PEO coating with Ce-sealing for corrosion protection of LPSO Mg–Y–Zn alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 383, article number 125253. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2019.125253](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2019.125253).
17. Liu Xiaohe, Liu Lei, Dong Shuai, Chen Xiao-Bo, Dong Jie. Towards dense corrosion-resistant plasma electrolytic oxidation coating on Mg-Gd-Y-Zr alloy by using ultra-high frequency pulse current. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 447, article number 128881. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2022.128881](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128881).
18. Kang Min Lee, Ki Ryong Shin, Seung Namgung, Bongyoung Yoo, Dong Hyuk Shin. Electrochemical response of ZrO₂-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 2011, vol. 205, no. 13–14, pp. 3779–3784. DOI: [10.1016/J.SURFCOAT.2011.01.033](https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.01.033).

REFERENCES

1. Landkof B. Magnesium Applications in Aerospace and Electronic Industries. *Magnesium Alloys and their Applications*, 2006, pp. 168–172. DOI: [10.1002/3527607552.CH28](https://doi.org/10.1002/3527607552.CH28).
2. Ur Rehman Z., Choi Dongjin. Investigation of ZrO₂ nanoparticles concentration and processing time effect on the localized PEO coatings formed on AZ91 alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2019, vol. 7, no. 4, pp. 555–565. DOI: [10.1016/J.JMA.2019.10.001](https://doi.org/10.1016/J.JMA.2019.10.001).
3. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K., Nouri M., Keshavarz M.K., Kaseem M. A review of effective strides in amelioration of the biocompatibility of PEO coatings on Mg alloys. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, vol. 10, no. 9, pp. 2354–2383. DOI: [10.1016/J.JMA.2022.09.002](https://doi.org/10.1016/J.JMA.2022.09.002).
4. Sedelnikova M.B., Kashin A.D., Uvarkin P.V., Tolmachev A.I., Sharkeev Y.P., Ugodchikova A.V., Luginin N.A., Bakina O.V. Porous biocoatings based on diatomite with incorporated ZrO₂ particles for biodegradable magnesium implants. *Journal of Functional Biomaterials*, 2023, vol. 14, no. 5, article number 241. DOI: [10.3390/JFB14050241](https://doi.org/10.3390/JFB14050241).
5. Xu Daokui, Han En-hau, Xu Yongbo. Effect of long-period stacking ordered phase on microstructure, mechanical property and corrosion resistance of Mg alloys: A review. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2016, vol. 26, no. 2, pp. 117–128. DOI: [10.1016/J.PNSC.2016.03.006](https://doi.org/10.1016/J.PNSC.2016.03.006).
6. Wang Guoxin, Mao Pingli, Wang Zhi, Zhou Le, Wang Feng, Liu Zheng. High strain rates deformation behavior of an as-extruded Mg-2.5Zn-4Y magnesium alloy containing LPSO phase at high temperatures. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, vol. 21, pp. 40–53. DOI: [10.1016/J.JMRT.2022.08.131](https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2022.08.131).
7. Qian Yafeng, Zhao Yanhui, Dong Xiaorui, Yu Wei, Feng Jianhang, Yu Hui. Microstructure, mechanical properties and fire resistance of high strength Mg-Gd-Y-Zr alloys. *Metals*, 2022, vol. 12, no. 9, article number 1456. DOI: [10.3390/MET12091456](https://doi.org/10.3390/MET12091456).
8. Li C.Q., Xu D.K., Zeng Z.R., Wang B.J., Sheng L.Y., Chen X.B., Han E.H. Effect of volume fraction of LPSO

19. 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).
20. Benfedda B., Hamadou L., Benbrahim N., Kadri A., Chainet E., Charlot F. Electrochemical Impedance Investigation of Anodic Alumina Barrier Layer. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, vol. 159, no. 8, pp. C372–C381. DOI: [10.1149/2.068208JES](https://doi.org/10.1149/2.068208JES).
21. Krishtal M.M., Ryumkin M.Y. Inherited chemical inhomogeneity in oxide layers deposited by the method of microarc oxidizing on hypereutectic silumins. *Metal Science and Heat Treatment*, 2007, vol. 49, no. 3-4, pp. 111–117. DOI: [10.1007/s11041-007-0021-x](https://doi.org/10.1007/s11041-007-0021-x).
22. Siqueland L.M., Skjæveland S.M. Derivations of the Young-Laplace equation. *Capillarity*, 2021, vol. 4, no. 2, pp. 23–30. DOI: [10.46690/CAPI.2021.02.01](https://doi.org/10.46690/CAPI.2021.02.01).
23. Dilimon V.S., Shibli S.M.A. A Review on the application-focused assessment of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings using electrochemical impedance spectroscopy. *Advanced Engineering Materials*, 2023, vol. 25, no. 12, article number 2201796. DOI: [10.1002/ADEM.202201796](https://doi.org/10.1002/ADEM.202201796).
24. Lu Xiaopeng, Chen Yan, Blawert C., Li Yan, Zhang Tao, Wang Fuhui, Kainer K.U., Zheludkevich M. Influence of SiO₂ particles on the corrosion and wear resistance of plasma electrolytic oxidation-coated AM50 Mg alloy. *Coatings*, 2018, vol. 8, no. 9, article number 306. DOI: [10.3390/COATINGS8090306](https://doi.org/10.3390/COATINGS8090306).
25. Polunin A.V., Cheretaeva A.O., Borgardt E.D., Rastegaev I.A., Krishtal M.M., Katsman A.V., Yasnikov I.S. Improvement of oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on cast AlSi alloy by incorporating TiC nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 423, article number 127603. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2021.127603](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127603).

The influence of addition of ZrO₂ nanoparticles to the electrolyte on the structure and anticorrosion properties of oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on the Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy

© 2023

Alisa O. Polunina^{*1}, researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

*Anton V. Polunin*², PhD (Engineering), leading researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

*Mikhail M. Krishtal*³, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
chief researcher of the Research Institute of Advanced Technologies

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

*E-mail: a.cheretaeva@tltu.ru,
alice_raduga@mail.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3952-9556>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8484-2456>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7189-0002>

Received 26.06.2023

Accepted 27.10.2023

Abstract: Magnesium alloys with a strengthening long-period stacking ordered structure (LPSO-phase) offer outstanding mechanical properties, but their low corrosion resistance necessitates additional surface protection. The work investigates the influence of adding ZrO₂ nanoparticles at a concentration of 1–4 g/l to the electrolyte on the thickness, structure, composition, wettability, and anticorrosion properties of oxide layers formed during plasma electrolytic oxidation (PEO) of the Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy with the LPSO-phase. It was found that during PEO, under the influence of an electric field, ZrO₂ nanoparticles penetrate into the forming oxide layer and reduce its porosity. The study revealed a decrease in the quantity and size of pores near the barrier layer in places where the alloy LPSO-phase comes out to the interface with the oxide layer. Low concentrations of ZrO₂ nanoparticles (1–2 g/l) reduce the corrosion rate of the alloy up to two times compared to the base case. The minimum corrosion current density $i_{\text{corr}} \approx 14 \text{ nA/cm}^2$ and the highest polarization resistance $R_p \approx 2.6 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ are found in the sample formed in an electrolyte with the addition of 1 g/l of ZrO₂ nanoparticles. Calculation of the barrier zone parameters of oxide layers showed that an increase in the ZrO₂ concentration in the electrolyte leads to an increase in the barrier layer thickness and in its specific conductivity, which negatively affects the corrosion resistance of the formed oxide layers – the barrier zone resistance of the layer obtained by adding 4 g/l of ZrO₂, drops by ~20 % compared to the base case (up to ~1 MΩ·cm²).

Keywords: magnesium alloy; Mg₉₇Y₂Zn₁; ZrO₂ nanoparticles; LPSO-phase; plasma electrolytic oxidation; nanoparticles; zirconium oxide; surface contact (wetting) angle; corrosion resistance; barrier zone conductivity.

Acknowledgments: The work was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 21-19-00656, <https://rscf.ru/project/21-19-00656/>).

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: Polunina A.O., Polunin A.V., Krishtal M.M. The influence of addition of ZrO₂ nanoparticles to the electrolyte on the structure and anticorrosion properties of oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on the Mg₉₇Y₂Zn₁ alloy. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 4, pp. 87–98. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-8.

Структура и микромеханические свойства СВС-композитов с медной матрицей: особенности формирования

© 2023

*Пугачева Наталия Борисовна*¹, доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник

Быкова Татьяна Михайловна^{*2}, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

*Сенаева Екатерина Игоревна*³, младший научный сотрудник

Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова Уральского отделения РАН, Екатеринбург (Россия)

*E-mail: nat@imach.uran.ru,
tatiana_8801@mail.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8015-8120>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8888-6410>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8625-2310>

Поступила в редакцию 22.06.2023

Принята к публикации 19.10.2023

Аннотация: Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является одним из перспективных способов получения прочных и износостойких композитов. Особый интерес представляет использование меди в качестве матрицы из-за уникального сочетания электро- и теплопроводности. Монолитные СВС-композиты системы Cu–Ti–C–B и Cu–Ti–C в настоящее время мало изучены. Сведения о фазовом составе таких композитов весьма противоречивы, а данные по микромеханическим свойствам практически отсутствуют. В работе представлены результаты сравнительного анализа структуры и микромеханических свойств композитов систем Cu–Ti–C и Cu–Ti–C–B. Установлено, что матрицей обоих композитов является пересыщенный титаном твердый раствор на основе меди, в котором при охлаждении выделяются наноразмерные частицы интерметаллида Cu₄Ti. Упрочняющими фазами, образующимися в результате СВС, являются частицы TiC (композит Cu–Ti–C) и частицы TiC и TiB₂ (композит Cu–Ti–C–B). В композите Cu–Ti–C–B сохранились исходные частицы непрореагировавшего карбида бора B₄C, микротвердость которых составила 3680 HV_{0,1}. Наиболее пластичной структурной составляющей является механическая смесь Cu+Cu₄Ti в композите системы Cu–Ti–B, за счет которой возможна последующая пластическая деформация с целью получения деталей заданной формы. При исследовании микромеханических свойств максимальные показатели прочности H_{IT} , HV, W_e , R_e , H_{IT}/E^* были зафиксированы в композите системы Cu–Ti–C–B, что позволяет ожидать высокую износостойкость изделий из него.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез; монолитные СВС-композиты; медная матрица; структурные составляющие; упрочняющие фазы; интерметаллиды; карбид титана; диборид титана; микромеханические свойства; твердость.

Благодарности: Исследования выполнены за счет гранта РНФ № 22-29-00188 «Разработка научных и технологических основ формирования монолитных СВС-композитов системы Cu–Ti–C–B с заданными функциональными свойствами», <https://rscf.ru/project/22-29-00188/>.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Пластометрия» федерального государственного бюджетного учреждения науки Института машиноведения имени Э.С. Горкунова Уральского отделения Российской академии наук.

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

Для цитирования: Пугачева Н.Б., Быкова Т.М., Сенаева Е.И. Структура и микромеханические свойства СВС-композитов с медной матрицей: особенности формирования // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 4. С. 99–108. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-9.

ВВЕДЕНИЕ

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) хорошо зарекомендовал себя в области создания новых порошковых материалов [1–3]. В настоящее время работы по исследованию этого процесса ведутся в 47 странах мира. Процесс СВС основан на проведении экзотермических химических реакций взаимодействия исходных реагентов в форме горения, где целевым продуктом горения являются твердые химические соединения (карбиды, нитриды, бориды, оксиды и т. п.) и материалы на их основе [4]. Основными реагентами в СВС-процессах являются порошки металлов и неметаллов, а конеч-

ным продуктом – порошки, спеченные массивные материалы или покрытия [5–7].

Преимущества технологии СВС заключаются в существенном снижении затрат электроэнергии для нагрева до высоких температур, так как работает выделяемое реакцией горения тепло, а также использовании простого малогабаритного оборудования, реализации больших скоростей процесса [8–10]. В настоящее время создано около 100 разновидностей технологии СВС, позволяющих синтезировать свыше 1000 веществ и материалов, наносить покрытия, сваривать детали. В России распространены технологии СВС шести типов: реакторная порошковая, спекания, силового компактирования, литья и наплавки, сварки, газотранспортных покрытий [3; 8].

Технологии СВС имеют широкое применение в машиностроении (абразивные, лезвийные и штамповые инструменты, высокотемпературные и износостойкие детали), металлургии (огнеупоры, наплавки, электроды, ферросплавы, металлопроводы), электротехнике и электронике (ферриты, сегнетоэлектрики, изоляторы, нагревательные элементы, высокотемпературные сверхпроводники), химической промышленности (катализаторы), медицине (эндопротезы из сплавов с памятью формы) [9]. Процесс СВС является весьма перспективным и для получения наноматериалов: наноразмерных порошков, волокон и пленок, а также наноструктурных компактных материалов [10].

СВС представляет собой довольно сложный физико-химический процесс, его протекание зависит от многих факторов: теплового эффекта реакции, состава и структуры исходной смеси порошков, размера их частиц, плотности, размера и температуры образцов, состава и давления окружающего газа и др. В основе СВС лежат экзотермические реакции, приводящие к разогреву исходной смеси вплоть до температур плавления металлических порошков, формирующих матрицу композита [3; 4]. После завершения СВС происходит охлаждение полученного композита, в результате которого возможны фазовые превращения в металлической матрице, во многом определяющие свойства композита. До сих пор исследования были посвящены в основном изучению теории процессов горения и синтеза, пониманию механизмов их протекания, установлению влияния различных технологических параметров на состав, структуру и свойства получаемого продукта, а также разработке оборудования для реализации процесса СВС [3; 4]. Изучению строения и свойств матрицы пока уделяется недостаточное внимание, а ведь именно в ней происходят существенные изменения как в процессе синтеза, так и при последующих термических обработках [11–13]: в процессе горения образуются пересыщенные твердые растворы, неравновесные фазы и промежуточные продукты, которые при последующих нагревах могут распадаться и взаимодействовать друг с другом, образуя новые фазы.

Медь обладает уникальным сочетанием электромагнитных и теплофизических свойств [14]. Поэтому композиты с медной матрицей являются весьма перспективным новым материалом для конструкций, требующих высоких показателей электро- и теплопроводности [15; 16]. Авторы работ [14; 17] показали, что интенсивная пластическая деформация композитов Cu/Mg в сочетании с термической обработкой позволяет получать уникальные свойства за счет сочетания высокой электропроводности и прочности. Выполненные ранее исследования продемонстрировали, что композиты систем Cu–Ti–C и Cu–Ti–C–B характеризуются высокими показателями износостойкости [18; 19]. При этом установлено, что абразивный износ этих композитов происходит путем пластического отгеснения срезаемого материала, что позволяет формировать поверхность высокой степени шероховатости [19]. Кроме того, медь и сплавы на ее основе достаточно легко деформируются, что позволяет реализовать деформационно-термическую обработку композита с целью изменения его свойств и придания заданной формы. Так, в работе [20] были установлены температуры и давления, при которых возможно реализовать пластическую деформацию

СВС-композита Cu–Ti–C–B без разрушения. В связи с этим исследование композитов систем Cu–Ti–C и Cu–Ti–C–B представляет большой практический интерес.

Имеющиеся сведения о фазовом составе СВС-композитов систем Cu–Ti–C и Cu–Ti–C–B довольно противоречивы. Так, авторы работы [18] обнаружили кроме частиц упрочняющих фаз TiC, образовавшихся в результате СВС композита Cu–Ti–C, целый ряд купридов титана разного состава. В работах [19; 20] показано, что в медной матрице композитов Cu–Ti–C–B гомогенно выделяются наноразмерные частицы только одного интерметаллида Cu₄Ti. Кроме того, выполненные ранее исследования [21] показали, что при формировании композитов системы Cu–Ti–C–B возможно сохранение небольшого количества частиц V₄C, которые не успевают прореагировать с титаном [21]. В связи с этим интерес представляет проведение сравнительного анализа структуры композитов Cu–Ti–C и Cu–Ti–C–B, полученных в одинаковых условиях с применением одних и тех же порошков Cu, Ti и C, отличающихся только добавкой порошка V₄C в состав исходной смеси.

Цель работы – проведение сравнительного анализа структуры и микромеханических свойств СВС-композитов систем Cu–Ti–C и Cu–Ti–C–B.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Монолитные композиты систем Cu–Ti–C и Cu–Ti–C–B получали по технологии, подробно описанной ранее в [22].

Исходная порошковая смесь состоит из терморреагирующих и матричных компонентов. Терморреагирующие компоненты (ТРК) – это порошки титана марки ПТМ-1, углерода технического П-804Т и карбида бора V₄C марки М20, обеспечивающие протекание экзотермических реакций синтеза. Матричный компонент – порошок Cu марки ПМС-1. Доля ТРК в исходной порошковой смеси составляла 23 вес. %. Смесь порошков тщательно перемешивали и засыпали в трубный контейнер из малоуглеродистой конструкционной стали марки Ст3. Первичное компактирование порошковой смеси выполняли с помощью специальной оснастки. Затем заготовку помещали в электрическую печь и нагревали до температуры начала экзотермических реакций (около 1000 °C). После окончания СВС горячую заготовку переносили в гидравлический пресс и деформировали с нагрузкой не менее 250 МПа для устранения внутренней пористости. В результате были получены сэндвич-пластины, внешний вид которых показан на рис. 1.

Структуру композитов исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGAII XMU. Твердость по Роквеллу измеряли на твердомере. Локальный химический состав фаз композитов определяли с помощью энергодисперсионной приставки фирмы OXFORD к сканирующему микроскопу. Средний химический состав композитов определяли усреднением результатов сканирования 10 участков поверхности шлифа площадью 2×2 мм. Фазовый рентгеноструктурный анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU в k_α-излучении хрома.

Инструментальное индентирование проводили на измерительной системе Fischerscope HM2000 XYm с использованием индентора Виккерса и программного обеспечения WIN-HCU при максимальной нагрузке

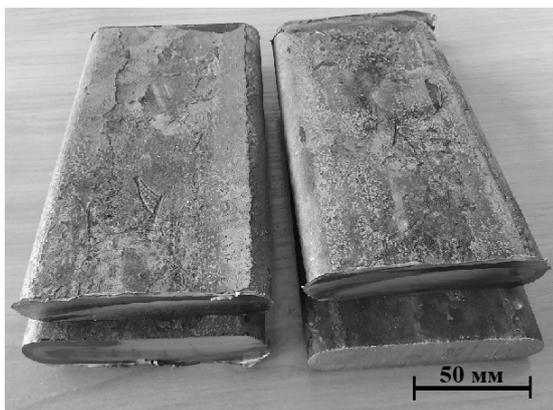


Рис. 1. Внешний вид сэндвич-пластин из композитов Cu-Ti-C и Cu-Ti-C-B
 Fig. 1. Appearance of sandwich plates made of Cu-Ti-C and Cu-Ti-C-B composites

0,980 Н, времени нагружения 30 с, выдержке при нагрузке 50 с и времени разгрузки 30 с по стандарту ISO 14577. Погрешность характеристик микротвердости и микроиндентирования по 10 измерениям рассчитывали с доверительной вероятностью $p=0,95$.

По результатам индентирования определяли следующие показатели микромеханических свойств: микротвердость по Виккерсу (HV), контактный модуль упругости (E^*), показатель упругого восстановления (R_e), составляющую работы пластической деформации при индентировании (φ), ползучесть при индентировании (C_{IT}), показатель доли упругой деформации в общей деформации при индентировании H_{IT}/E (H_{IT} – значения твердости вдавливания при максимальной нагрузке). Значения показателей R_e , φ и C_{IT} рассчитывали по формулам:

$$R_e = \frac{h_{\max} - h_p}{h_{\max}} \cdot 100 \% ;$$

$$\varphi = \left(1 - \frac{W_e}{W_t} \right) \cdot 100 \% ;$$

$$C_{IT} = \frac{h_{\max} - h_1}{h_1} \cdot 100 \% ,$$

где W_e – работа упругой деформации при индентировании, освобождаемая при снятии приложенной нагрузки; W_t – полная механическая работа при индентировании, определяемая площадью под кривой нагружения; h_1 – глубина внедрения индентора, соответствующая начальной точке горизонтального участка на кривой нагружения;

h_{\max} – максимальная глубина внедрения индентора.

Общий вид кривых нагружения и измеряемые экспериментальные параметры показаны на рис. 2.

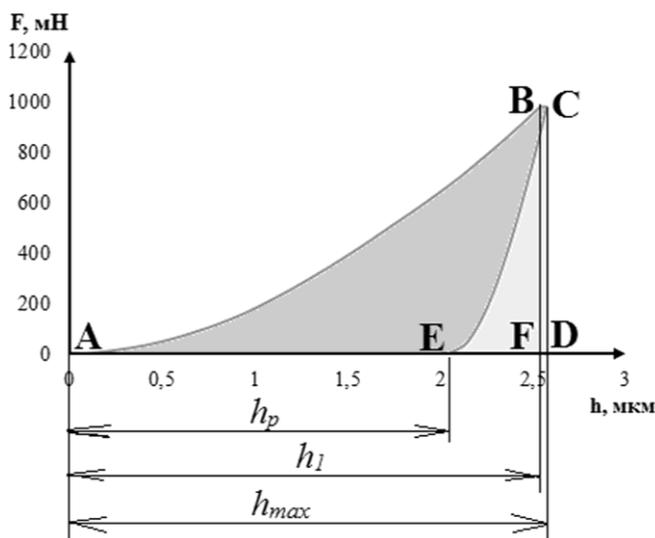
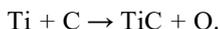


Рис. 2. Диаграммы нагружения и измеряемые параметры
 Fig. 2. Loading diagrams and measured parameters

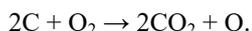
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Горячее прессование заготовок сразу после завершения синтеза позволяет получить плотные беспористые композиты. Средний химический состав полученных СВС-композитов приведен в таблице 1.

По результатам фазового рентгеноструктурного анализа в композите Cu–Ti–C зафиксированы три фазы: твердый раствор на основе Cu, Cu₄Ti и TiC. Частицы TiC образовались в результате протекания экзотермической реакции:



Поскольку процесс СВС реализуется в воздушной атмосфере, в порошковой смеси происходит реакция горения углерода:



Фазы и химические элементы распределены неравномерно по сечению композита системы Cu–Ti–C (рис. 3). В одних областях содержится минимальное количество частиц TiC (область 1 на рис. 3 а), а в других зафиксировано их скопление (область 2 на рис. 3 а). Частицы Cu₄Ti не видны при исследованиях на сканирующем электронном микроскопе из-за малых размеров. При выполнении ЭДС-анализа композита невозможно отделить каждую фазу друг от друга, поэтому был определен химический состав условно выделенных двух структурных составляющих композита: 1 – механическая смесь твердого раствора на основе меди и частиц Cu₄Ti с минимальным количеством частиц TiC; 2 – механическая смесь Cu+TiC+Cu₄Ti (таблица 2).

Неоднородность распределения частиц TiC по объему композита обусловила неоднородность распределения микромеханических свойств. На диаграммах нагружения (рис. 4 а) крайняя правая кривая соответствует участку 1 на рис. 3 а, а крайняя левая – участку 2 на рис. 3 а. Соответственно, значения микромеханических свойств в таблице 3 соответствуют указанным на рис. 3 а участкам. Общая твердость композита системы Cu–Ti–C составила 33 HRC.

В композите системы Cu–Ti–C–B методом рентгеноструктурного анализа кроме фаз, обнаруженных в композите Cu–Ti–C, дополнительно зафиксированы частицы TiB₂, образовавшиеся в результате экзотермической реакции



Если частицы TiC равномерно распределены по объему композита, то частицы TiB₂ распределены неравномерно, существуют участки, где они отсутствуют. По данным ЭДС-анализа установлено, что частицы TiC содержат некоторое количество бора (таблица 4). Известно, что соединения TiC и TiB изоморфны, поэтому следует обозначать эту фазу Ti(C,B). В композите Cu–Ti–C–B условно выделены две структурные составляющие. Поскольку они отличаются по химическому составу от структурных составляющих композита системы Cu–Ti–C, для них были приняты буквенные обозначения: А – механическая смесь Cu+Cu₄Ti+Ti(C,B); В – механическая смесь Cu+Cu₄Ti+Ti(C,B)+TiB₂ (рис. 5 а). Кроме того, в композите Cu–Ti–C–B обнаружены частицы непрореагировавшего карбида бора В₄С (рис. 5). Вокруг частиц В₄С наблюдали тонкие прослойки чистого титана (на рис. 5 б отмечены стрелками).

Поскольку в композите Cu–Ti–C–B дополнительно присутствуют частицы упрочняющих фаз TiB₂ и В₄С, его твердость оказалась немного выше по сравнению с композитом системы Cu–Ti–C и составила 36 HRC. Микромеханические свойства меняются по объему композита системы Cu–Ti–C–B. По сравнению с композитом Cu–Ti–C показатели, которые характеризуют прочность структурных составляющих, а именно HV, E*, R_e, H_{IT}/E*, выше, а показатели, условно характеризующие пластичность (h_{max}, φ, C_{IT}), ниже (таблица 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованные в данной работе композиты отличаются от рассмотренных ранее [19–21] меньшим содержанием ТРК в исходной порошковой смеси. Ранее было установлено, что в композитах системы Cu–Ti–C–B сохраняется некоторое количество непрореагировавшего карбида бора В₄С. Карбид бора обладает чрезмерно высокой твердостью и хрупкостью, поэтому является источником зарождения микротрещин при внешнем механическом нагружении деталей и элементов конструкций, изготовленных из данного композита, в процессе их эксплуатации. Оказалось, что отсутствие частиц В₄С в составе исходной порошковой смеси не привело к заметному снижению твердости полученного композита. Титан, не участвующий в экзотермических реакциях, растворяется в кристаллической решетке

Таблица 1. Химический состав СВС-композитов
Table 1. Chemical composition of SHS composites

Система	Единицы измерения	Ti	C	B	Cu
Cu–Ti–C	вес. %	23,7±2,3	2,6±0,4	0	Остальное
	ат. %	26,3±2,1	11,7±1,7	0	
Cu–Ti–C–B	вес. %	20,4±1,3	3,0±0,4	8,2±1,1	
	ат. %	17,0±1,0	9,9±0,9	30,1±3,0	

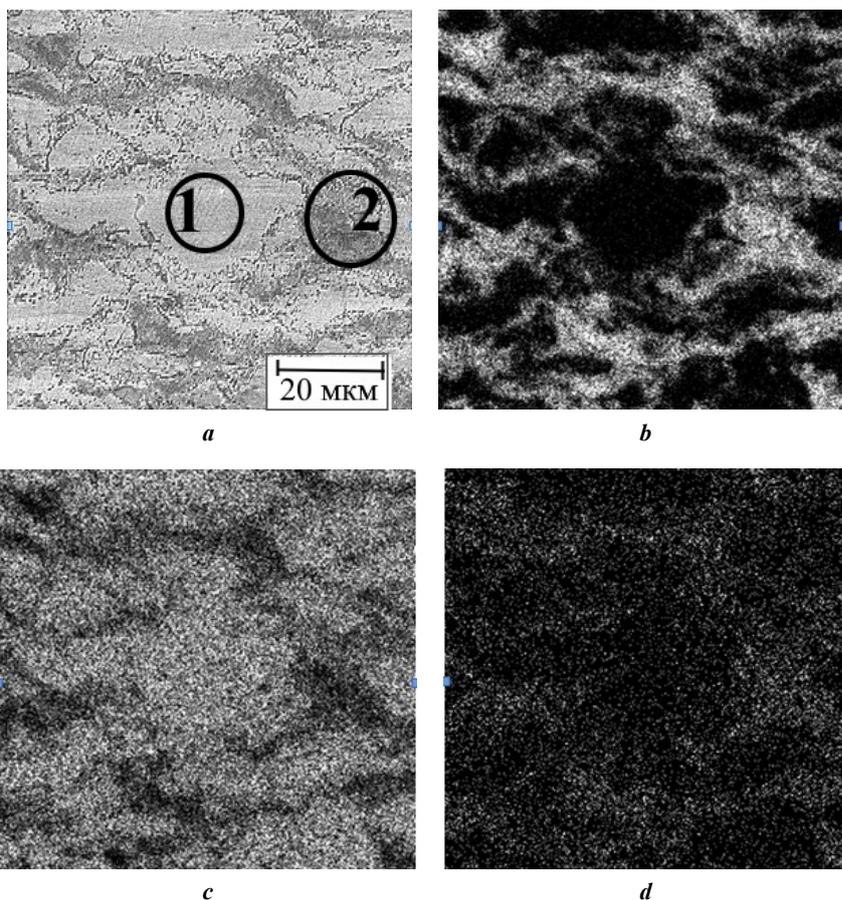


Рис. 3. Микроструктура и характер распределения химических элементов в композите системы Cu–Ti–C: *a* – изображение во вторичных электронах; *b* – в характеристическом рентгеновском излучении Ti; *c* – Cu; *d* – C
Fig. 3. Microstructure and pattern of distribution of chemical elements in the Cu–Ti–C system composite: *a* – secondary electron image; *b* – characteristic X-rays Ti; *c* – Cu; *d* – C

Таблица 2. Химический состав структурных составляющих композита системы Cu–Ti–C, ат. %, представленного на рис. 3
Table 2. Chemical composition of structural constituents of the Cu–Ti–C system composite, at. % shown in Fig. 3

Структурные составляющие	C	Ti	Cu	Фазы
1	2	22	76	Cu+Cu ₄ Ti
2	16	52	32	Cu+TiC

Таблица 3. Средние значения микромеханических свойств структурных составляющих композита Cu–Ti–C
Table 3. Average values of micromechanical properties of structural constituents of the Cu–Ti–C composite

№ на рис. 3 а	H_{IT} , ГПа (±1,5)	$HV_{0,1}$ (±1,4)	E^* , ГПа (±15)	W_T , нДж (±6,3)	W_c , нДж (±1,2)	h_{max} , мкм (±0,2)	h_1 , мкм (±0,2)	h_p , мкм (±0,2)	R_e , %	H_{IT}/E^*	Φ , %	C_{IT} , %
1	1,2	116	93	204	20	5,9	5,8	5,0	15	0,013	91	3,4
2	4,9	458	204	105	20	3,1	3,1	2,6	16	0,024	81	1,3

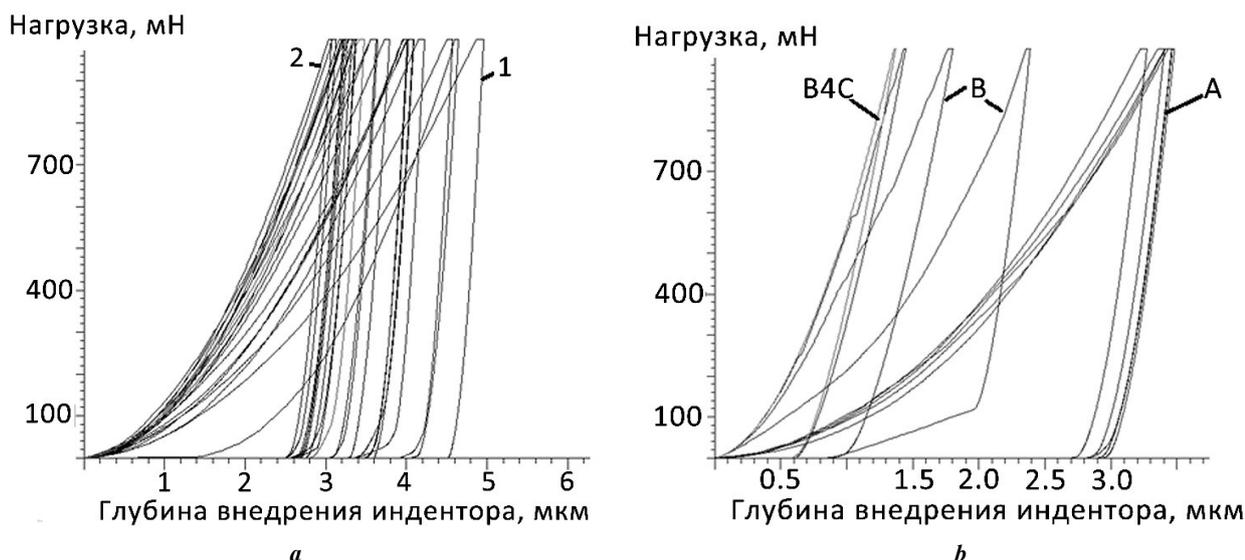


Рис. 4. Диаграммы нагружения композитов:
a – Cu–Ti–C (1 – Cu+Cu₄Ti; 2 – Cu+TiC+Cu₄Ti); *b* – Cu–Ti–C–B (A – Cu+Cu₄Ti+TiC; B – Cu+TiC+TiB₂)
Fig. 4. Loading diagrams of composites:
a – Cu–Ti–C (1 – Cu+Cu₄Ti; 2 – Cu+TiC+Cu₄Ti); *b* – Cu–Ti–C–B (A – Cu+Cu₄Ti+TiC; B – Cu+TiC+TiB₂)

Таблица 4. Химический состав структурных составляющих композита Cu–Ti–C–B, ат. % (рис. 5 а)
Table 4. Chemical composition of structural constituents of the Cu–Ti–C–B composite, at. % (Fig. 5 a)

Структурные составляющие	B	C	Ti	Cu	Фазы
A	8	10	25	58	Cu+Cu ₄ Ti+Ti(C,B)
B	20	11	37	32	Cu+Cu ₄ Ti+Ti(C,B)+TiB ₂
B ₄ C	70	30	0	0	B ₄ C

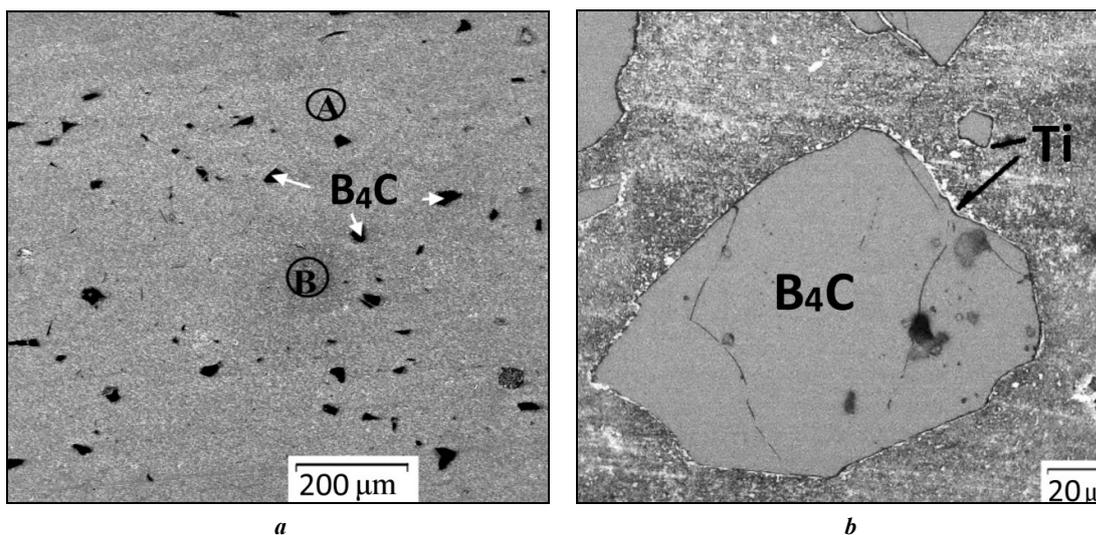


Рис. 5. Микроструктура композита системы Cu–Ti–C–B: *a* – увеличение ×200;
b – увеличение ×1000, стрелками указаны прослойки титана.
A – механическая смесь Cu+Cu₄Ti+Ti(C,B); B – механическая смесь Cu+Cu₄Ti+Ti(C,B)+TiB₂
Fig. 5. Microstructure of the Cu–Ti–C–B system composite: *a* – magnification ×200;
b – magnification ×1000, arrows show titanium interlayers.
A – Cu+Cu₄Ti+Ti(C,B) mechanical mixture; B – Cu+Cu₄Ti+Ti(C,B)+TiB₂ mechanical mixture

Таблица 5. Средние значения микромеханических свойств структурных составляющих композита Cu–Ti–C–B (рис. 5 а)
Table 5. Average values of micromechanical properties of structural constituents of the Cu–Ti–C–B composite (Fig. 5 а)

Структурные составляющие	H_{IT} , ГПа ($\pm 1,5$)	$HV 0,1$ ($\pm 1,4$)	E^* , ГПа (± 15)	W_b , нДж ($\pm 6,3$)	W_e , нДж ($\pm 1,2$)	h_{max} , мкм ($\pm 0,2$)	h_1 , мкм ($\pm 0,2$)	h_p , мкм ($\pm 0,2$)	R_e , %	H_{IT}/E^*	ϕ , %	C_{IT} , %
А	3,7	354	180	110	20,0	3,50	3,30	2,90	16	0,021	82	6,0
В	8,3	786	280	80	30,0	2,40	2,30	0,90	64	0,029	63	4,0
В ₄ С	38,9	3680	283	82	26,2	1,37	1,36	0,58	57	0,093	40	0,7

меди, образуя пересыщенный твердый раствор. При охлаждении композита в пересыщенном титаном твердом растворе на основе меди гомогенно выделяются наноразмерные частицы интерметаллида Cu_4Ti . Эти частицы существенно упрочняют композит даже при небольшом количестве образовавшихся частиц TiC и в отсутствие частиц TiB_2 . В работе [18] показано, что композит системы Cu–Ti–C имеет повышенную стойкость к абразивному изнашиванию по сравнению с закаленной инструментальной штамповой сталью X12MФЛ, что дает основания ожидать высокую износостойкость исследованного композита.

Снижение доли ТРК в исходной порошковой смеси для синтеза композита с 30 мас. %, как показано в [19–21], до 23 вес. % не повлияло на сохранение непрореагировавших исходных частиц B_4C в композите системы Cu–Ti–C–B. Очевидно, тот факт, что частицы карбида бора не успевают полностью прореагировать с титаном в процессе СВС, обусловлен быстрым расплавлением меди (ее температура плавления 1083 °С) и заполнением формы контейнера расплавом. Все сохранившиеся в композите частицы B_4C окружены прослойками титана, который при последующих отжигах способен вступать в реакцию с частицами B_4C с образованием частиц TiB_2 , как было показано ранее в работе [21].

Для композитов очень важна их способность к пластической деформации для получения изделий заданной формы. Ранее было установлено [20], что пластическая деформация композитов системы Cu–Ti–C–B осуществляется за счет наиболее пластичных фаз и структурных составляющих. С этой точки зрения композит системы Cu–Ti–C имеет преимущества перед композитом системы Cu–Ti–C–B, поскольку содержит структурную составляющую $Cu+Cu_4Ti$ с максимальными значениями показателей h_{max} , ϕ и C_{IT} , которые характеризуют способность к формоизменению, т. е. к пластической деформации. Поскольку наноразмерные частицы интерметаллида Cu_4Ti растворяются при нагреве до температур выше 700 °С, следует ожидать существенной деформации композита системы Cu–Ti–C при температурах 700–800 °С.

Присутствие твердых и хрупких частиц B_4C в композите системы Cu–Ti–C–B снижает его конструкционную прочность. Наиболее пластичной структурной составляющей в нем является $Cu+Cu_4Ti+TiC$, которая характеризуется более высокими показателями H_{IT} , HV , W_e , R_e , H_{IT}/E^* по сравнению с составляющей $Cu+Cu_4Ti$ в композите Cu–Ti–C. Тем не менее пластическая де-

формация композита системы Cu–Ti–C–B также возможна при условиях, рассмотренных в работе [20].

Структурные составляющие композита Cu–Ti–C–B характеризуются более высоким упрочнением, что показывает смещение всех диаграмм нагружения в области меньших глубин внедрения индентора (рис. 4), а также более высокие значения показателей H_{IT} , HV , W_e , R_e , H_{IT}/E^* (таблица 5). Отношение H_{IT}/E^* определяет долю упругой деформации в общей деформации при индентировании, а также косвенно характеризует износостойкость структурных составляющих композита, поэтому следует ожидать, что композит Cu–Ti–C–B продемонстрирует более высокую износостойкость по сравнению с композитом Cu–Ti–C, хотя по твердости они практически не отличаются.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Композит системы Cu–Ti–C, полученный методом СВС, состоит из пересыщенного твердого раствора титана в кристаллической решетке меди, в котором равномерно распределены наноразмерные частицы интерметаллида Cu_4Ti , гомогенно выделившиеся при охлаждении композита, и образовавшихся в результате синтеза частиц TiC .

Снижение доли ТРК в исходной порошковой смеси с используемых ранее 30 вес. % до 23 вес. % не привело к снижению вероятности сохранения не прореагировавших с порошком титана по экзотермической реакции частиц исходного карбида бора B_4C .

Наиболее пластичная структурная составляющая $Cu+Cu_4Ti$ в композите Cu–Ti–C обеспечивает возможность последующей пластической деформации композита для получения изделия заданной формы.

Более высокие показатели прочности структурных составляющих композита системы Cu–Ti–C–B определяют ожидаемую высокую износостойкость изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011. 378 с.
2. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горения для синтеза материалов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. 400 с.
3. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося

- высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007. 567 с.
4. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983. С. 6–44.
 5. Латухин Е.И., Умеров Э.Р., Луц А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез заготовок пористого карбида титана для последующей инфильтрации расплавами // Заготовительные производства в машиностроении. 2021. Т. 19. № 7. С. 322–330. DOI: [10.36652/1684-1107-2021-19-7-322-330](https://doi.org/10.36652/1684-1107-2021-19-7-322-330).
 6. Коростелова Е.Н., Коржова В.В. Структура и фазовый состав металломатричных композитов (TiB) – Ti, полученных в процессе СВС и вакуумного спекания // Известия вузов. Физика. 2020. Т. 63. № 7. С. 81–87. DOI: [10.17223/00213411/63/7/81](https://doi.org/10.17223/00213411/63/7/81).
 7. Ситников А.А., Собачкин А.В., Марков А.М. Особенности формирования различных функциональных покрытий из СВС-механокомпозитов с помощью технологии газодетонационного напыления // Научные технологии в машиностроении. 2020. № 2. С. 22–28. DOI: [10.30987/2223-4608-2020-2020-2-22-28](https://doi.org/10.30987/2223-4608-2020-2020-2-22-28).
 8. Федотов А.Ф., Амосов А.П., Радченко В.П. Моделирование процесса прессования порошковых материалов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Машиностроение-1, 2005. 281 с.
 9. Ковалев Д.Ю., Болоцкая А.В., Михеев М.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti–B–Fe с добавкой AlN // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 9. С. 956–964. EDN: [TJQGMZ](https://www.edn.net/TJQGMZ).
 10. Криволицкий К.С., Амосов А.П., Самборук А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ультрадисперсных и наноразмерных порошков композиций TiC–SiC и TiC–NbC // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. 2016. № 3. С. 136–143. EDN: [XVSVKB](https://www.edn.net/XVSVKB).
 11. Шукин А.С., Сычѳв А.Е. Особенности строения переходной зоны NiAl/Мо, сформированной в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика металлов и металловедения. 2019. Т. 120. № 9. С. 925–930. DOI: [10.1134/S0015323019090134](https://doi.org/10.1134/S0015323019090134).
 12. Лазарев П.А., Бусурина М.Л., Грядунѳв А.Н., Сычѳв А.Е., Боярченко О.Д., Карпов А.В. Особенности структуры и фазообразования сплава на основе Ti–Al–Si, полученного методом СВС-компактирования // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 9. С. 1039–1044. EDN: [XTLFSK](https://www.edn.net/XTLFSK).
 13. Лазарев П.А., Бусурина М.Л., Сычѳв А.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti–Al–Mn // Физика горения и взрыва. 2023. Т. 59. № 1. С. 85–91. DOI: [10.15372/FGV20230109](https://doi.org/10.15372/FGV20230109).
 14. Volkov A.Y., Patrakov E.I., Volkova E.G., Komkova D.A., Kalonov A.A., Glukhov A.V., Antonov B.D. Abnormally high strength and low electrical resistivity of the deformed Cu/Mg-composite with a big number of Mg-filaments // Materials & Design. 2020. Vol. 185. Article number 108276. DOI: [10.1016/j.matdes.2019.108276](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108276).
 15. Kim Ji Soon, Dudina D.V., Kim Jin Chun, Kwon Soon Young, Park Jin Ju, Rhee Chang Kyu. Properties of Cu-based nanocomposites produced by mechanically – activated self – propagating high – temperature synthesis and spark – plasma sintering // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2010. Vol. 10. № 1. P. 252–257. DOI: [10.1166/jnn.2010.1523](https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1523).
 16. Oanh Nguyen Thi Hoang, Viet Nguyen-Hoang, Kim Ji Soon, Dudina D.V. Structural Investigation of TiC–Cu Nanocomposites Prepared by Ball Milling and Spark Plasma Sintering // Metals. 2017. Vol. 7. № 4. Article number 123. DOI: [10.3390/met7040123](https://doi.org/10.3390/met7040123).
 17. Volkov A.Yu., Kalonov A.A., Komkova D.A. Effect of annealing on the structure, mechanical and electrical properties of Cu/Mg-composite wires // Materials Characterization. 2022. Vol. 183. Article number 111606. DOI: [10.1016/j.matchar.2021.111606](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111606).
 18. Цикарев В.Г., Филиппенков А.А., Филиппов М.А., Алабушев А.В., Шарапова В.А. Опыт получения композиционных материалов системы Ti–Cu–C СВС-процессом // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15. № 4. С. 4–11. DOI: [10.17073/1997-308X-2021-4-11](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-11).
 19. Пугачева Н.Б., Николин Ю.В., Быкова Т.М., Сенаева Е.И. Структура и свойства СВС-композита системы Cu–Ti–C–B // Физика металлов и металловедение. 2022. Т. 123. № 1. С. 47–54. DOI: [10.31857/S0015323022010107](https://doi.org/10.31857/S0015323022010107).
 20. Pugacheva N., Kryuchkov D., Bykova T., Vichuzhanin D. Studying the Plastic Deformation of Cu–Ti–C–B Composites in a Favorable Stress State // Materials. 2023. Vol. 16. № 8. Article number 320. DOI: [10.3390/ma16083204](https://doi.org/10.3390/ma16083204).
 21. Пугачева Н.Б., Быкова Т.М., Сенаева Е.И., Горюлева Л.С. Теплофизические свойства СВС композитов Cu–Ti–C–B // Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. 2023. № 3. С. 50–65. DOI: [10.17804/2410-9908.2023.3.050-065](https://doi.org/10.17804/2410-9908.2023.3.050-065).
 22. Николин Б.В., Матевосян М.Б., Кочугов С.П., Пугачева Н.Б. Способ изготовления многослойной износостойкой пластины: патент РФ на изобретение № 2680489, 2019. 11 с.

REFERENCES

1. Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. *Perspektivnyye materialy i tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza* [Promissory Materials and Processes of Self-Propagating High-Temperature Synthesis]. Moscow, MISiS Publ., 2011. 378 p.
2. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. *Goreniya dlya sinteza materialov* [Combustions for synthesizing materials]. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2012. 400 p.
3. Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. *Poroshkovaya tekhnologiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza materialov* [Powder technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials]. Moscow, Mashinostroenie-1 Publ., 2007. 567 p.
4. Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis. *Fizicheskaya khimiya. Sovremennye problemy*. Moscow, Khimiya Publ., 1983, pp. 6–44.

5. Latukhin E.I., Umerov E.R., Luts A.R. Self-propagating high-temperature synthesis of porous titanium carbide blanks for subsequent infiltration by melts. *Zagotovitelnye proizvodstva v mashinostroenii*, 2021, vol. 19, no. 7, pp. 322–330. DOI: [10.36652/1684-1107-2021-19-7-322-330](https://doi.org/10.36652/1684-1107-2021-19-7-322-330).
6. Korosteleva E.N., Korzhova V.V. Structure and phase composition of (TiB)-Ti metal matrix composites obtained by SHS and vacuum sintering. *Russian Physics Journal*, 2020, vol. 63, no. 7, pp. 1195–1201. DOI: [10.1007/s11182-020-02159-4](https://doi.org/10.1007/s11182-020-02159-4).
7. Sitnikov A.A., Sobachkin A.V., Markov A.M. Peculiarities in formation of different functional coatings of SHS-mechano-composites using technologies of gas-deposition sputtering. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii*, 2020, no. 2, pp. 22–28. DOI: [10.30987/2223-4608-2020-2020-2-22-28](https://doi.org/10.30987/2223-4608-2020-2020-2-22-28).
8. Fedotov A.F., Amosov A.P., Radchenko V.P. *Modelirovanie protsessa pressovaniya poroshkovykh materialov v usloviyakh samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza* [Modeling the Powder Material Compaction in Conditions of the Self-Propagating High-Temperature Synthesis]. Moscow, Mashinostroenie-1 Publ., 2005. 281 p.
9. Kovalev D.Yu., Bolotskaya A.V., Mikheev M.V. Self-propagating high-temperature synthesis in the Ti–B–Fe system with AlN additions. *Inorganic Materials*, 2022, vol. 58, no. 9, pp. 922–930. EDN: [UTUZNA](https://www.edn.net/UTUZNA).
10. Krivolutskiy K.S., Amosov A.P., Samboruk A.R. Self-propagating high-temperature synthesis ultradispersed and nanosized the powder composition TiC–SiC and TiC–NbC. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Tekhnicheskie nauki*, 2016, no. 3, pp. 136–143. EDN: [XVSVKB](https://www.edn.net/XVSVKB).
11. Shchukin A.S., Sytshev A.E. Peculiarities of a NiAl/Mo transition zone formed during self-propagating high-temperature synthesis. *The Physics of Metals and Metallography*, 2019, vol. 120, no. 9, pp. 848–852. DOI: [10.1134/S0031918X19090138](https://doi.org/10.1134/S0031918X19090138).
12. Lazarev P.A., Busurina M.L., Gryadunov A.N., Sytshev A.E., Boyarchenko O.D., Karpov A.V. structure and phase formation of a Ti–Al–Si based alloy prepared by self-propagating high-temperature synthesis compaction. *Inorganic Materials*, 2022, vol. 58, no. 9, pp. 1005–1010. EDN: [QPVISIC](https://www.edn.net/QPVISIC).
13. Lazarev P.A., Busurina M.L., Sychev A.E. Self-propagating high-temperature synthesis in Ti–Al–Mn. *Fizika goreniya i vzryva*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 85–91. DOI: [10.15372/FGV20230109](https://doi.org/10.15372/FGV20230109).
14. Volkov A.Y., Patrakov E.I., Volkova E.G., Komkova D.A., Kalonov A.A., Glukhov A.V., Antonov B.D. Abnormally high strength and low electrical resistivity of the deformed Cu/Mg-composite with a big number of Mg-filaments. *Materials & Design*, 2020, vol. 185, article number 108276. DOI: [10.1016/j.matdes.2019.108276](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108276).
15. Kim Ji Soon, Dudina D.V., Kim Jin Chun, Kwon Soon Young, Park Jin Ju, Rhee Chang Kyu. Properties of Cu-based nanocomposites produced by mechanically – activated self – propagating high – temperature synthesis and spark – plasma sintering. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, vol. 10, no. 1, pp. 252–257. DOI: [10.1166/jnn.2010.1523](https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1523).
16. Oanh Nguyen Thi Hoang, Viet Nguyen-Hoang, Kim Ji Soon, Dudina D.V. Structural Investigation of TiC–Cu Nanocomposites Prepared by Ball Milling and Spark Plasma Sintering. *Metals*, 2017, vol. 7, no. 4, article number 123. DOI: [10.3390/met7040123](https://doi.org/10.3390/met7040123).
17. Volkov A.Yu., Kalonov A.A., Komkova D.A. Effect of annealing on the structure, mechanical and electrical properties of Cu/Mg-composite wires. *Materials Characterization*, 2022, vol. 183, article number 111606. DOI: [10.1016/j.matchar.2021.111606](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111606).
18. Tsikarev V.G., Filippov M.A., Alabushev A.V., Sharapova V.A. Obtaining Ti–Cu–C system composite materials by SHS process. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Poroshkovaya metallurgiya i funktsionalnye pokrytiya*, 2021, vol. 15, no. 4, pp. 4–11. DOI: [10.17073/1997-308X-2021-4-11](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-11).
19. Pugacheva N.B., Bykova T.M., Senaeva E.I., Nikolin Y.V. Structure and properties of a SHS Cu–Ti–C–B composite. *The Physics of Metals and Metallography*, 2022, vol. 123, no. 1, pp. 43–49. DOI: [10.1134/S0031918X22010100](https://doi.org/10.1134/S0031918X22010100).
20. Pugacheva N., Kryuchkov D., Bykova T., Vichuzhanin D. Studying the Plastic Deformation of Cu–Ti–C–B Composites in a Favorable Stress State. *Materials*, 2023, vol. 16, no. 8, article number 320. DOI: [10.3390/ma16083204](https://doi.org/10.3390/ma16083204).
21. Pugacheva N.B., Bykova T.M., Senaeva E.I., Goruleva L.S. Thermophysical properties of a Cu–Ti–C–B SHS composite. *Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures*, 2023, no. 3, pp. 50–65. DOI: [10.17804/2410-9908.2023.3.050-065](https://doi.org/10.17804/2410-9908.2023.3.050-065).
22. Nikolin B.V., Matevosyan M.B., Kochugov S.P., Pugacheva N.B. *Sposob izgotovleniya mnogosloynno iznosostoykoy plastiny* [Method of manufacturing a multilayer wear-resistant plate], patent RF na izobretenie no. 2680489, 2019. 11 p.

Structure and micromechanical properties of SHS composites with a copper matrix: peculiarities of formation

© 2023

*Nataliya B. Pugacheva*¹, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, chief researcher
Tatyana M. Bykova^{*2}, PhD (Engineering), senior researcher
*Ekaterina I. Senaeva*³, junior researcher

Institute of Engineering Science of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg (Russia)

*E-mail: nat@imach.uran.ru,
tatiana_8801@mail.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8015-8120>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8888-6410>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8625-2310>

Abstract: Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is one of the promising methods for producing strong and wear-resistant composites. The use of copper as a matrix due to the unique combination of electrical and thermal conductivity is of particular interest. Monolithic SHS composites of the Cu–Ti–C–B and Cu–Ti–C systems are currently little studied. The information on the phase composition of such composites is contradictory, and data on micromechanical properties is practically absent. The paper presents the results of a comparative analysis of the structure and micromechanical properties of composites of the Cu–Ti–C and Cu–Ti–C–B systems. It is found that the matrix of both composites is a copper-based solid solution supersaturated with titanium, in which nanosized Cu_4Ti intermetallic compound particles precipitate upon cooling. TiC particles (Cu–Ti–C composite) and TiC and TiB_2 particles (Cu–Ti–C–B composite) are the strengthening phases resulting from SHS. In the Cu–Ti–C–B composite, the original particles of unreacted B_4C boron carbide were preserved, the microhardness of which was 3680 $HV_{0.1}$. The most ductile structural constituent in the Cu–Ti–B system composite is the Cu+ Cu_4Ti mechanical mixture, due to which further plastic deformation is possible to obtain parts of a given shape. During the study of micromechanical properties, the maximum strength indicators of H_{IT} , HV , W_e , R_e , H_{IT}/E^* were recorded in the Cu–Ti–C–B system composite, which allows expecting high wear resistance of products made of it.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis; monolithic SHS composites; copper matrix; structural constituents; strengthening phases; intermetallics; titanium carbide; titanium diboride; micromechanical properties; hardness.

Acknowledgments: The research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-29-00188 “The Development of Scientific and Technological Foundations for the Formation of Monolithic SHS Composites of the Cu–Ti–C–B System with Specified Functional Properties”, <https://rscf.ru/project/22-29-00188/>.

The work was performed on the equipment of the “Plastometria” Core Facility Center of the Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

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

For citation: Pugacheva N.B., Bykova T.M., Senaeva E.I. Structure and micromechanical properties of SHS composites with a copper matrix: peculiarities of formation. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 4, pp. 99–108. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-9.

Влияние фрикционной обработки и жидкостной цементации на сопротивление общей коррозии хромоникелевых аустенитных сталей

© 2023

Скорынина Полина Андреевна^{*1,3}, младший научный сотрудник
Макаров Алексей Викторович^{1,2,4}, доктор технических наук, член-корреспондент РАН,
заведующий отделом материаловедения и лабораторией механических свойств
Саврай Роман Анатольевич^{1,5}, кандидат технических наук,
заведующий лабораторией конструкционного материаловедения

¹Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова Уральского отделения РАН, Екатеринбург (Россия)

²Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, Екатеринбург (Россия)

*E-mail: skorynina@imach.uran.ru,
polina.skorynina@mail.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8904-7600>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2228-0643>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9873-3621>

Поступила в редакцию 27.06.2023

Принята к публикации 17.11.2023

Аннотация: В настоящее время для повышения твердости, прочности и износостойкости термически неупрочняемых аустенитных хромоникелевых сталей применение нашли такие методы, как фрикционная обработка скользящим индентором и жидкостная цементация. Однако наряду с эффективным повышением механических характеристик применение указанных обработок может сопровождаться снижением коррозионной стойкости аустенитных сталей. Поэтому целесообразно исследовать влияние фрикционной обработки и жидкостной цементации на сопротивление общей коррозии Cr–Ni аустенитных сталей. В данной работе по методу восстановленного отпечатка определяли поверхностную микротвердость сталей 12X18H10T и AISI 321 после электролитического полирования, механического шлифования, фрикционной обработки и жидкостной цементации при температуре 780 °С. С применением сканирующей электронной микроскопии и оптической профилометрии изучали подвергнутые указанным обработкам поверхности сталей и определяли их шероховатость. Коррозионную стойкость стали исследовали при испытаниях на общую коррозию гравиметрическим методом. При испытаниях на общую коррозию установлено, что упрочняющая (до 710 HV 0,025) фрикционная обработка приводит к повышению скорости коррозии аустенитной стали 12X18H10T в сравнении с электрополированным состоянием (от $k_m=0,35$ г/(м²·ч) до $k_m=0,53–0,54$ г/(м²·ч)). Скорость коррозии шлифованной стали составляет $k_m=0,58$ г/(м²·ч), при этом механическое шлифование не обеспечивает значительного повышения микротвердости исследуемой стали (от 220 до 240 HV 0,025). Показано, что коррозионное поведение подвергнутой различным обработкам стали 12X18H10T определяется следующими факторами: наличием/отсутствием α' -мартенсита деформации в структуре, качеством сформированной поверхности и, по-видимому, дисперсностью сформированной структуры. Жидкостная цементация аустенитной стали AISI 321 приводит одновременно к повышению ее микротвердости до 890 HV 0,025 и некоторому росту коррозионной стойкости по сравнению с тонкой механической шлифовкой. Это связано с тем, что атомы внедрения углерода стабилизируют электронное строение железа (аустенита и мартенсита), тем самым повышая его коррозионную стойкость.

Ключевые слова: аустенитная хромоникелевая сталь; фрикционная обработка; жидкостная цементация; микротвердость; фазовый состав; шероховатость; коррозионная стойкость.

Благодарности: Авторы выражают глубокую благодарность за участие в работе доктору технических наук В.В. Березовской.

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИМАШ УрО РАН по теме № АААА-А18-118020790148-1 и ИФМ УрО РАН по теме № 122021000033-2. Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН.

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

Для цитирования: Скорынина П.А., Макаров А.В., Саврай Р.А. Влияние фрикционной обработки и жидкостной цементации на сопротивление общей коррозии хромоникелевых аустенитных сталей // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 4. С. 109–119. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-10.

ВВЕДЕНИЕ

Хромоникелевые аустенитные стали типа 18Cr–10Ni получили широкое распространение среди коррозионноустойчивых материалов. В частности, метастабильная аустенитная сталь 12X18H10T и ее зарубежные аналоги – стали AISI серии 300 (AISI 304, AISI 321) применяются в пищевой, медицинской, химической и нефтеперера-

батывающей отраслях промышленности. Это обусловлено сочетанием таких их преимуществ, как высокая технологичность, пластичность, теплостойкость [1] и стойкость к коррозии в различных жидких и газовых средах, а также в растворах солей и кислот [2–4]. Однако при всех перечисленных преимуществах аустенитные стали характеризуются низкими уровнями прочностных характеристик и износостойкости [5; 6].

В настоящее время с целью устранения вышеуказанных недостатков аустенитных Cr–Ni сталей применяют различные методы, основанные на пластическом деформировании [7–9] и химико-термическом (азотирование [10; 11], цементация [12; 13]) модифицировании поверхности. Среди известных методов деформационного упрочнения можно выделить фрикционную обработку скользящим индентором [10; 14; 15]. Применительно к склонным к адгезии при контактном взаимодействии аустенитным сталям такая обработка наряду с эффективным упрочнением поверхностного слоя глубиной до 500 мкм позволяет получать поверхность с низкой шероховатостью при отсутствии дефектов сплошности материала. Среди процессов химико-термической обработки аустенитной Cr–Ni стали особый интерес вызывает цементация, которая в сравнении с азотированием позволяет формировать более глубокие упрочненные слои, которые остаются слабомагнитными [16].

При этом следует учитывать, что применение указанных упрочняющих обработок может привести к снижению стойкости метастабильных аустенитных Cr–Ni сталей к коррозии вследствие формирования мартенсита деформации и карбидных фаз в процессе интенсивного деформационного воздействия и при насыщении поверхностного слоя углеродом [1; 7]. Однако появление новой фазовой составляющей не всегда сопровождается снижением коррозионных свойств аустенитных сталей [12; 17]. Так, в работе [17] показано, что скорость питтинговой коррозии стали 12X18H10T снижается с увеличением степени деформации при растяжении и, соответственно, с ростом количества α' -фазы, которая формируется в материале и приводит к повышению его способности к пассивации. Кроме того, стоит учитывать, что к факторам, определяющим коррозионное поведение аустенитных нержавеющих сталей, также может относиться и топография сформированной при упрочняющих обработках поверхности [7; 17; 18]. В [18] отмечено, что механическое шлифование в сравнении с фрикционной обработкой приводит к 2-кратному росту скорости коррозии стали 03X16H14M3T вследствие возникновения на поверхности микротрещин и вырывов металла.

Таким образом, в литературе имеются неоднозначные сведения о влиянии фазового состава и топографии поверхности на коррозионное поведение сталей типа 18Cr–10Ni, подвергнутых различным видам деформационного и химико-термического модифицирования поверхности. Следует также отметить, что отсутствуют работы, посвященные влиянию фрикционной обработки на коррозионные свойства метастабильных аустенитных сталей.

Поэтому целесообразно провести комплексное исследование, которое бы учитывало влияние фазового состава и топографии формируемой при фрикционной обработке и жидкостной цементации поверхности аустенитных Cr–Ni сталей на сопротивление общей коррозии.

Цель работы – исследование влияния фрикционной обработки и жидкостной цементации на коррозионные свойства метастабильных аустенитных сталей 12X18H10T и AISI 321.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали промышленные аустенитные метастабильные стали двух марок: 12X18H10T (ГОСТ 5632-2014) и AISI 321. Химический состав сталей, который определяли с использованием оптического эмиссионного спектрометра SPECTROMAXx, приведен в таблице 1. Образцы для исследований были вырезаны из листового проката и перед последующими обработками подвергнуты закалке от 1100 °С в воде, механическому шлифованию на абразивных шкурках М63, М50, М20 (ГОСТ 3647-80) и алмазных пастах АСМ 14/10 НОМГ, АСМ 7/5 НОМГ (ГОСТ 25593-83) с последовательным уменьшением зернистости абразивного материала, а затем электролитическому полированию в растворе 100 г H₂SO₄ + 400 г H₃PO₄ + 50 г CrO₃ при температуре 60–70 °С.

Образцы из стали 12X18H10T размерами 98×38×8,6 мм были подвергнуты фрикционной обработке скользящим индентором из синтетического алмаза полусферической формы с радиусом полусферы R=3 мм. Обработку проводили в безокислительной среде аргона с нагрузкой на индентор P=392 Н, со смещением индентора d=0,1 мм на каждый двойной ход и при количестве сканирований индентором по поверхности образца n=1 и n=11.

Жидкостную цементацию образцов из стали AISI 321 размерами 40×52×10 мм проводили в расплаве солей с добавлением карбида кремния состава (в мас. %) 80 % Na₂CO₃ + 10 % NaCl + 10 % SiC при температуре 780 °С в течение 15 ч с последующим охлаждением в воде. Для цементации использовали лабораторную печь и тигель диаметром d=100 мм и высотой h=300 мм. Для удаления оксидной пленки образцы после цементации подвергали электролитическому травлению в растворе 90 мас. % CH₃COOH + 10 мас. % H₂ClO₄ в течение 30 с.

Все образцы были вырезаны методом электроэрозионной резки на станке FANUC Robocut α -0iE. Микротвердость определяли по методу восстановленного отпечатка при нагрузке на индентор Виккерса 0,245 Н на приборе SHIMADZU HVM-G21DT. Фазовый состав

Таблица 1. Химический состав исследуемых сталей, мас. %
Table 1. Chemical composition of steels under study, wt. %

Сталь	C	Cr	Ni	Ti	Mn	Si	Mo	Co	Nb	Cu
12X18H10T	0,10	17,72	10,04	0,63	1,33	0,57	0,23	0,064	0,014	0,057
AISI 321	0,05	16,80	8,44	0,33	1,15	0,67	0,26	0,13	0,03	0,31

Примечание. Содержание S и P не превышает 0,036 %, остальное Fe.

Note. S and P content does not exceed 0.036 %, the rest is Fe.

определяли на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 в CrK_α -излучении (при напряжении трубки 30 кВ и токе трубки 30 мА). Непрерывная съемка велась со скоростью сканирования $1^\circ/\text{мин}$, шагом $0,05^\circ$ и временем экспозиции 3 с. Фазовый состав определяли методом гомологических пар. Количество α -фазы V_α рассчитывали по формуле

$$V_\alpha = \frac{100}{1 + 1,45 \frac{I(111)\gamma}{I(110)\alpha}}, \text{ об. \%},$$

где $I(111)\gamma$ и $I(110)\alpha$ – интегральные интенсивности линий γ - и α -фаз [19].

Глубина анализируемого слоя при определении фазового состава составила ~ 7 мкм. Поверхность образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Tescan VEGA II XMU. Для определения параметров шероховатости поверхности образцов использовали оптический профилометр Wyko NT-1100. Измерения проводили на участках размерами 211×278 мкм и определяли среднеарифметическое отклонение профиля Ra . Определение фазового состава и шероховатости поверхности проводили непосредственно на образцах, подготовленных для коррозионных испытаний.

Испытания на общую коррозию проводили гравиметрическим методом по ГОСТ Р 9.905-2007 в растворе 20 мас. % NaCl + 30 мас. % HCl (1:1) при комнатной температуре. Благодаря своей способности разрушать пассивирующий слой, данная среда оказывает сильное коррозионное воздействие на исследуемые материалы, обеспечивая таким образом непрерывное протекание процесса коррозии.

Для испытаний готовили образцы из стали 12X18H10T размерами $10 \times 10 \times 2$ мм в следующих состояниях: после электролитического полирования, шлифования на абразивной шкурке M20 (ГОСТ 3647-80) зернистостью 20/14 мкм и после фрикционной обработки при $n=1$ и $n=11$. Образцы из стали AISI 321 размерами $7 \times 7 \times 2$ мм подвергали испытаниям в следующих состояниях: после шлифования на алмазной пасте марки АСМ 14/10 НОМГ зернистостью 14/10 мкм (ГОСТ 25593-83) и после жидкостной цементации. Для каждого состояния по два образца подвергали коррозионным испытаниям.

Подготовленные образцы погружали в коррозионную среду на 18 ч до момента стабилизации скорости коррозии, при этом контроль pH среды не осуществляли. Во время испытаний образцы периодически взвешивали. Перед взвешиванием для удаления продуктов коррозии образцы промывали в воде, высушивали фильтровальной бумагой и обезжиривали ацетоном. Это позволило точно определить потерю массы образца после нахождения в коррозионной среде. Потерю массы определяли на лабораторных весах Demcom DA-65C с точностью до 0,01 мг. Скорость коррозии k_m рассчитывали по формуле

$$k_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}),$$

где Δm – потери массы, г;

S – площадь поверхности испытуемого образца, м^2 ;

τ – время испытаний, ч.

Для сравнительной оценки коррозионного поведения испытуемых образцов рассчитывали среднюю скорость коррозии в установившемся режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Согласно данным, представленным в таблице 2 и на рис. 1 а, в структуре закаленной (после электролитического полирования) стали 12X18H10T содержится 100 об. % γ -фазы (аустенита), α' -фаза (мартенсит деформации) отсутствует.

После механического шлифования в структуре исследуемой стали кроме γ -фазы присутствует также α' -фаза, объемная доля которой составляет 7 об. % (таблица 2, рис. 1 б). При фрикционной обработке в поверхностном слое исследуемой стали деформационное $\gamma \rightarrow \alpha'$ -превращение развивается более интенсивно (рис. 1 с, 1 д). Количество α' -мартенсита, образовавшегося в поверхностном слое стали, достигает 55–70 об. % (таблица 2).

Микротвердость стали в исходном электрополированном состоянии составляет 220 HV 0,025 (таблица 2). Механическое шлифование практически не приводит к росту микротвердости поверхности исследуемой стали (лишь до 240 HV 0,025). Фрикционная обработка обеспечивает повышение микротвердости исследуемой стали в 2,5 раза (до 560 HV 0,025) уже при 1-кратном ($n=1$)

Таблица 2. Микротвердость HV 0,025, фазовый состав (количество α' -мартенсита) и параметр шероховатости Ra поверхности образцов из стали 12X18H10T после различных обработок

Table 2. Microhardness HV 0.025, phase composition (quantity of α' -martensite) and roughness parameter Ra of the surface of 12Cr18Ni10Ti steel samples after different types of treatment

Обработки	HV 0,025	α' , об. %	Ra, мкм
Электролитическое полирование	220±20	0	0,06±0,01
Шлифование (абразив 20/14 мкм)	240±5	7±2	0,11±0,01
Фрикционная обработка при $n=1$	560±27	55±3	0,17±0,01
Фрикционная обработка при $n=11$	710±43	70±3	0,33±0,03

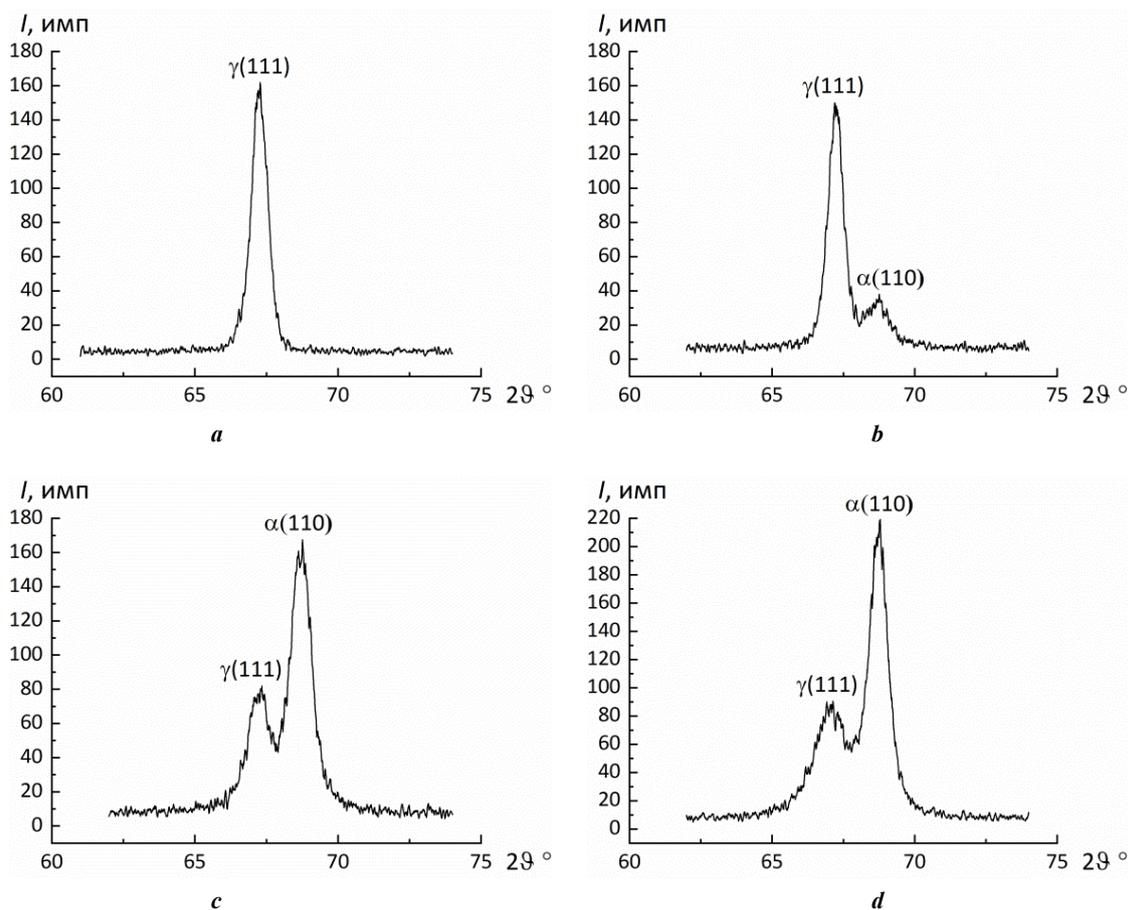


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы поверхности стали 12Х18Н10Т в закаленном состоянии (а), после шлифования абразивом зернистостью 20/14 мкм (b) и фрикционной обработки при $n=1$ (c) и $n=11$ (d)
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the surface of 12Cr18Ni10Ti steel in quenched condition (a), after grinding with an abrasive grit of 20/14 μm (b), and frictional treatment at $n=1$ (c) and $n=11$ (d)

сканировании индентора по поверхности образца. Увеличение кратности фрикционного воздействия до $n=11$ приводит к дополнительному росту микротвердости стали до 710 HV 0,025 (таблица 2). Это согласуется с ростом количества α' -фазы от 55 до 70 об. % по мере увеличения числа сканирований индентором по поверхности образца от $n=1$ до $n=11$.

Согласно данным, приведенным в таблице 2, поверхности стали 12Х18Н10Т после электролитического полирования и механического шлифования на мелкозернистой (20/14 мкм) шкурке характеризуются близкими уровнями среднеарифметического отклонения профиля Ra (0,06 и 0,11 мкм). У поверхности стали после фрикционной обработки отмечаются более высокие значения указанного параметра: $Ra=0,17-0,33$ мкм.

Электролитическое полирование приводит к формированию гладкой поверхности стали 12Х18Н10Т, характеризующейся наличием небольшого количества неглубоких питтингов травления (рис. 2 а). Это обуславливает отмеченные минимальные значения параметра $Ra=0,06$ мкм. Поверхности стали после шлифования характеризуется наличием микроповрежденностей и неглубоких борозд (впадин), ориентированных в направлении шлифовки (рис. 2 b). Это обуславливает несколько большие значения параметра $Ra=0,11$ мкм, чем у электрополированной поверхности.

Отмеченные несколько большие значения среднеарифметического отклонения профиля Ra после фрикционной обработки связаны с тем, что поверхность стали характеризуется наличием полос пластического отеснения, чередующихся продольных выступов и впадин (рис. 2 с, 2 d). В то же время на рассматриваемых поверхностях после воздействия индентором из синтетического алмаза отсутствуют дефекты сплошности в виде ямок и трещин, характерных для шлифованной поверхности (рис. 2 b).

Из приведенных на рис. 3 данных следует, что наименьшей скоростью коррозии характеризуется аустенитная сталь 12Х18Н10Т с электрополированной поверхностью: $k_m=0,35\pm 0,05$ г/(м²·ч). Скорость коррозии стали в шлифованном состоянии в 1,6 раза больше: $k_m=0,58\pm 0,12$ г/(м²·ч). Несколько меньшую скорость коррозии имеет сталь после фрикционной обработки. При этом для стали, обработанной по двум режимам с разным числом сканирований индентором ($n=1$ и $n=11$), отмечаются близкие уровни скорости коррозии: $k_m=0,53\pm 0,09$ г/(м²·ч) и $k_m=0,54\pm 0,07$ г/(м²·ч).

Рентгенофазовый анализ показал (таблица 3, рис. 4 а), что сталь AISI 321 в закаленном состоянии (после электролитического полирования) содержит в структуре 100 об. % γ -фазы (α' -фаза отсутствует). В результате механического шлифования в поверхностном слое

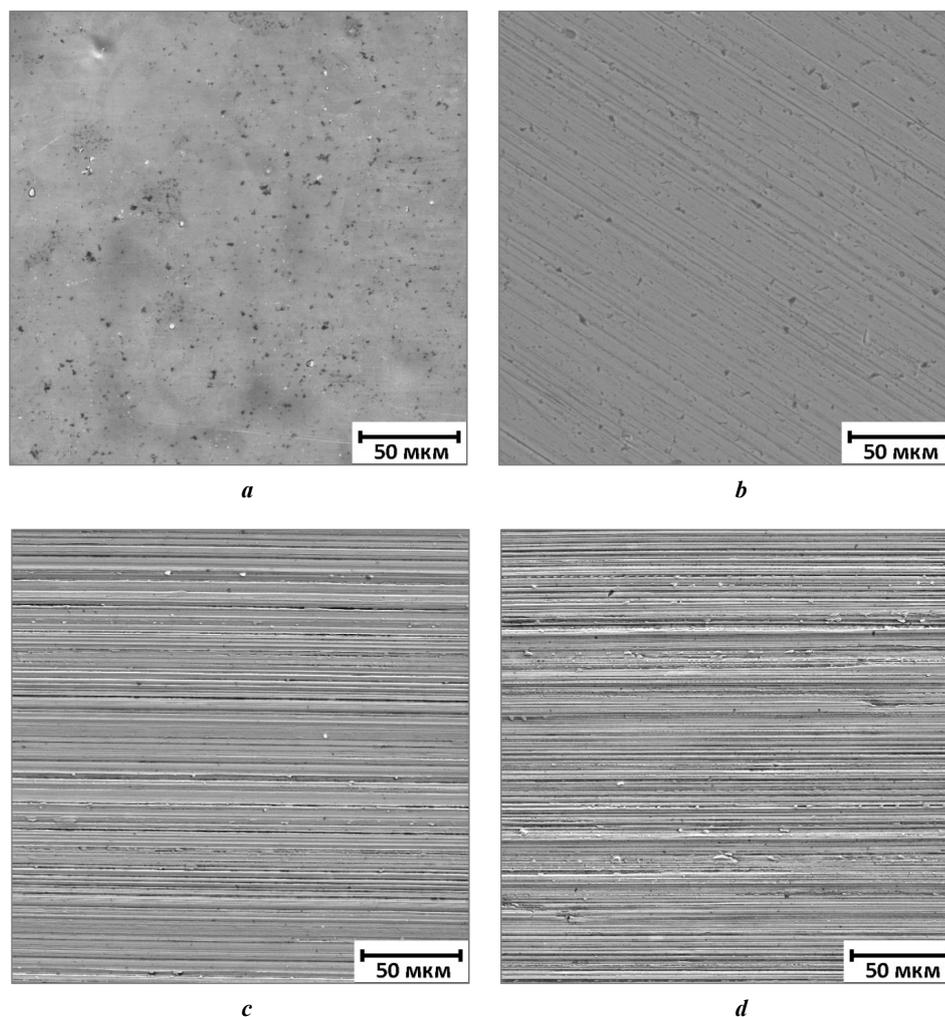


Рис. 2. Изображения поверхности образцов из стали 12X18H10T после электролитического полирования (а), шлифования абразивом зернистостью 20/14 мкм (b), фрикционной обработки при n=1 (c) и n=11 (d)

Fig. 2. Images of the surface of 12Cr18Ni10Ti steel samples after electropolishing (a), grinding with an abrasive grit of 20/14 μm (b), frictional treatment at n=1 (c) and n=11 (d)

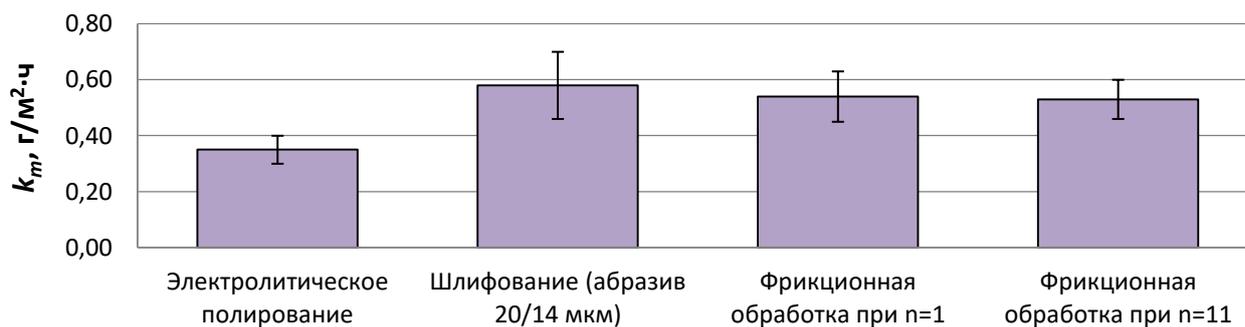


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии k_m образцов из стали 12X18H10T от вида обработки поверхности
Fig. 3. The dependence of corrosion rate k_m of 12Cr18Ni10Ti steel samples on the type of surface treatment

исследуемой стали образуется 9 об. % α' -мартенсита (таблица 3, рис. 4 б). После жидкостной цементации при температуре 780 °С структура поверхностного слоя стали состоит из обогащенного углеродом аустенита γ_C , α' -мартенсита, карбидов хрома $Cr_{23}C_6$ и цементита Fe_3C

(рис. 4 с). При этом количество α' -фазы составляет 20 об. % (таблица 3).

Микротвердость стали AISI 321 в исходном состоянии составляет 200 HV 0,025. Механическое шлифование приводит к небольшому росту микротвердости

Таблица 3. Микротвердость HV 0,025, фазовый состав (количество α' -мартенсита деформации) и параметр шероховатости Ra поверхности образцов из стали AISI 321 после различных обработок
Table 3. Microhardness HV 0.025, phase composition (quantity of α' -martensite) and roughness parameter Ra of the surface of AISI 321 steel samples after different types of treatment

Обработки	HV 0,025	α' , об. %	Ra, мкм
Электролитическое полирование	200±7	0	–
Шлифование (абразив 14/10 мкм)	260±8	9±2	0,08±0,02
Жидкостная цементация	890±110	20±2	0,52±0,13

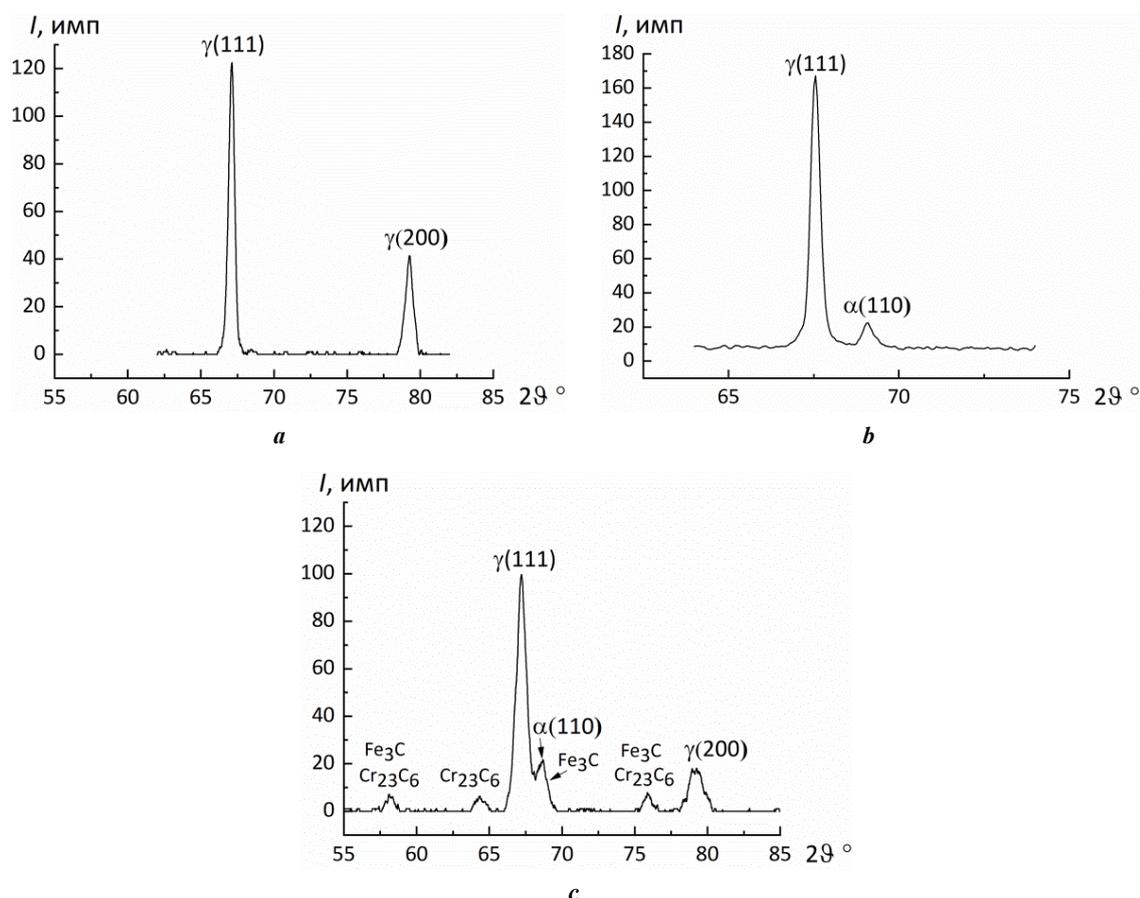


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы поверхности стали AISI 321 в закаленном состоянии (а), после шлифования абразивом зернистостью 14/10 мкм (b) и жидкостной цементации (с)
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the surface of AISI 321 steel in quenched condition (a), after grinding with an abrasive grit of 14/10 μm (b), and liquid carburizing (c)

поверхности исследуемой стали (до 260 HV 0,025). После жидкостной цементации микротвердость аустенитной стали возрастает в 4,5 раза – до 890 HV 0,025.

После механического шлифования на алмазной пасте поверхность стали AISI 321 характеризуется наличием неглубоких ориентированных в направлении шлифовки борозд и низкими значениями среднеарифметического отклонения профиля $Ra=0,08$ мкм (рис. 5 а, таблица 3). Поверхность стали после цементации имеет более высокую шероховатость ($Ra=0,52$ мкм). Это может быть обу-

словлено тем, что на поверхности цементованной стали виден четкий рельеф по границам зерен, связанный с их вытравливанием при электролитическом удалении после цементации окисной пленки (таблица 3, рис. 5 б).

Приведенные на рис. 6 гистограммы свидетельствуют о том, что аустенитная сталь AISI 321 после шлифования и после цементации характеризуется близкими значениями скорости коррозии: $k_m=0,40\pm0,04$ г/(м²·ч) и $k_m=0,32\pm0,02$ г/(м²·ч) соответственно. При этом скорость коррозии цементованной стали даже ниже.

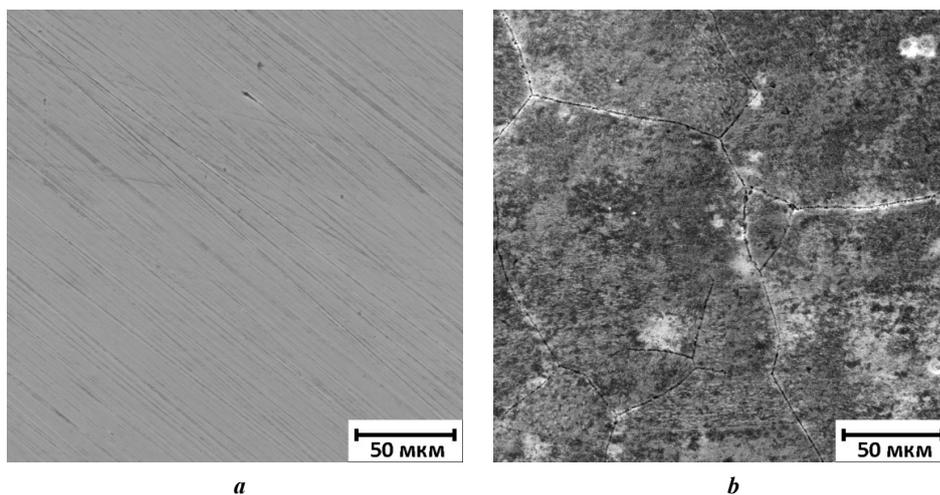


Рис. 5. Изображения поверхности образцов из стали AISI 321 после шлифования абразивом зернистостью 14/10 мкм (а) и жидкостной цементации (б)
Fig. 5. Images of the surface of AISI 321 steel samples after grinding with an abrasive grit of 14/10 μm (a) and liquid carburizing (b)

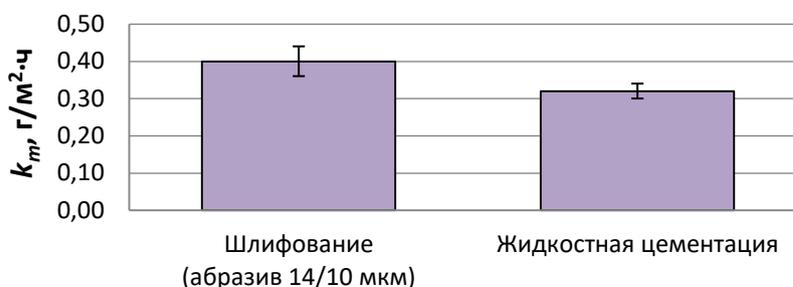


Рис. 6. Зависимость скорости коррозии k_m образцов из стали AISI 321 от вида обработки поверхности
Fig. 6. The dependence of corrosion rate k_m of AISI 321 steel samples on the type of surface treatment

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установленное более чем 3-кратное упрочнение (до 710 HV 0,025) стали 12X18H10T при фрикционной обработке обусловлено формированием сильно диспергированной (вплоть до нано- и субмикроструктурного состояния) мартенситно-аустенитной структуры [5] и образованием 70 об. % α' -мартенсита деформации в результате реализации деформационного фазового превращения. В [15] в поверхностном слое аустенитной стали AISI 321 при фрикционной обработке наблюдалось полное деформационное $\gamma \rightarrow \alpha'$ -превращение, чему способствовало меньшее содержание в стали сильного стабилизатора аустенита никеля (8,44 мас. % Ni), чем в стали 12X18H10T (10,04 мас. % Ni, таблица 1). Однако показанный относительно невысокий уровень микротвердости на поверхности стали AISI 321 (480 HV 0,025) свидетельствует о меньших степенях пластической деформации и диспергирования структуры, достигнутых в работе [15]. Следовательно, не деформационное мартенситное превращение низкоуглеродистого аустенита, а активизация зернограничного механизма упрочнения при измельчении зерна в процессе фрикционной обра-

ботки вносит определяющий вклад в упрочнение исследуемой в настоящей работе стали 12X18H10T.

Сформированная при фрикционной обработке поверхность аустенитной стали 12X18H10T, склонной к схватыванию при трении, характеризуется достаточно низкими значениями параметра шероховатости $Ra=0,17-0,33$ мкм при профилометрии участков размерами 211×278 мкм. В работе [20] при фрикционной обработке высокоазотистой аустенитной стали формировалась поверхность с параметром шероховатости $Ra=0,39$ мкм. В то же время при дробеструйной обработке поверхность стали AISI 304 характеризовалась значительно большей шероховатостью: $Ra=2,8-3,8$ мкм [21]. Таким образом, фрикционная обработка обеспечивает как эффективное упрочнение стали 12X18H10T, так и высокое качество ее поверхности.

Отмеченная повышенная скорость коррозии стали 12X18H10T в деформированном состоянии (после механического шлифования и фрикционной обработки) (рис. 3) может быть обусловлена присутствием в поверхностных слоях мартенсита деформации. В работе [22] возникновение точечной коррозии на поверхности

стали 304 L связывали с наличием электрохимической гетерогенности, которая обусловлена появлением α' -мартенсита. Однако объемная доля α' -фазы, образовавшейся при шлифовании стали 12X18H10T, существенно меньше (7 об. %), чем при фрикционной обработке (55–70 об. %), а скорость коррозии стали в шлифованном состоянии несколько выше (таблица 2, рис. 3). Отмеченное положительное влияние фрикционной обработки на сопротивление коррозии, несмотря на интенсивное развитие при нагружении индентором мартенситного превращения, можно объяснить сильной фрагментацией структуры при реализации фрикционной обработки [5], которая способствует ускоренному формированию пассивных пленок на поверхности нержавеющей стали [23]. Таким образом, с точки зрения коррозионной стойкости стали 12X18H10T фрикционная обработка имеет определенное преимущество перед механическим шлифованием.

Ранее также было отмечено, что шлифование и фрикционная обработка обуславливают рост шероховатости поверхности стали 12X18H10T по сравнению с электролитическим полированием: $Ra=0,11-0,33$ мкм и $Ra=0,06$ мкм соответственно. При этом на шлифованной поверхности отмечается наличие дефектов сплошности материала (мелких ямок и трещин, рис. 2 б), а в результате фрикционной обработки на поверхности возникают выраженные следы деформирования в виде продольных валиков, впадин и выглаженных полос (рис. 2 с, 2 д). Показано, что увеличение шероховатости поверхности стали сопровождается ростом скорости коррозии [18; 24], а дефекты могут выступать в качестве дополнительных очагов коррозионного разрушения и препятствовать пассивации материала [25]. Таким образом, по-видимому, на коррозионное поведение аустенитной стали существенно влияют и качество ее поверхности (шероховатость, наличие или отсутствие дефектов).

Достигнутое при жидкостной цементации эффективное повышение микротвердости аустенитной стали AISI 321 (от 200 до 890 HV 0,025) связано с твердорастворным упрочнением в результате насыщения аустенита углеродом, дисперсионным упрочнением при выделении карбидных фаз, образованием α' -мартенсита и увеличением при пластической деформации плотности дефектов структуры [13].

Несмотря на образование 20 об. % α' -мартенсита деформации, карбидов и незначительного количества ϵ -мартенсита [13], а также более высокую шероховатость поверхности, после жидкостной цементации отмечается несколько меньший уровень скорости коррозии стали AISI 321, чем после шлифования (рис. 6). Это связано с тем, что атомы внедрения, в частности углерод, стабилизируют электронное состояние железа, тем самым повышая его коррозионную стойкость [26]. Это справедливо и для аустенита, и для мартенсита [27]. Наряду с этим оксианионы, такие как HCO_3^- и CO_3^{2-} , являются эффективными ингибиторами для подавления анодной коррозии [26].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Испытания на общую коррозию в растворе 20 мас. % NaCl + 30 мас. % HCl (1:1) показали, что по сравнению с электролитическим полированием эффек-

тивное упрочнение поверхности аустенитной метастабильной стали 12X18H10T фрикционной обработкой (от 220 до 710 HV 0,025) сопровождается повышением скорости коррозии от $k_m=0,35$ г/(м²·ч) до $k_m=0,53-0,54$ г/(м²·ч). Однако, даже несмотря на формирование под воздействием скользящего индентора на поверхности стали 55–70 об. % мартенсита деформации, фрикционная обработка не приводит к ухудшению коррозионной стойкости по сравнению с другой механической постобработкой аустенитной стали – шлифованием мелкозернистой (20/14 мкм) шкуркой, которое не обеспечивает существенного повышения микротвердости поверхности (лишь до 240 HV 0,025) и развития деформационного мартенситного превращения аустенита, при этом скорость коррозии шлифованной стали достигает $k_m=0,58$ г/(м²·ч).

Коррозионное поведение стали 12X18H10T, подвергнутой электролитическому полированию, шлифованию и фрикционной обработке, определяется следующими факторами: наличием/отсутствием α' -мартенсита деформации в структуре, качеством (шероховатость, наличие или отсутствие дефектов сплошности) сформированной поверхности и, по-видимому, дисперсностью сформированной структуры.

Установлено, что жидкостная цементация при температуре 780 °С приводит одновременно к эффективному упрочнению (от 200 до 890 HV 0,025) электрополированной аустенитной стали AISI 321 и некоторому повышению коррозионной стойкости по сравнению с тонким механическим шлифованием на алмазной пасте: скорость коррозии шлифованной стали составляет $k_m=0,40$ г/(м²·ч), а цементованной – $k_m=0,32$ г/(м²·ч). Это связано с тем, что атомы внедрения углерода стабилизируют электронное состояние железа (как аустенита, так и мартенсита), тем самым повышая его коррозионную стойкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borgioli F. From austenitic stainless steel to expanded austenite-S phase: formation, characteristics and properties of an elusive metastable phase // *Metals*. 2020. Vol. 10. № 2. Article number 187. DOI: [10.3390/met10020187](https://doi.org/10.3390/met10020187).
2. Pradhan K.K., Matawale C.R., Murarka S. Analysis of erosion-corrosion resistance and various application in domestic and industrial field of stainless steel grade 304 // *International Journal of Research (IJR)*. 2015. Vol. 2. № 4. P. 807–811.
3. Wei Xinlong, Ling Xiang, Zhang Meng. Influence of surface modifications by laser shock processing on the acid chloride stress corrosion cracking susceptibility of AISI 304 stainless steel // *Engineering Failure Analysis*. 2018. Vol. 91. P. 165–171. DOI: [10.1016/j.engfailanal.2018.04.045](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.04.045).
4. Костина М.В., Криворотов В.И., Костина В.С., Кудряшов А.Э., Мурадян С.О. Особенности химического состава и структурно-фазового состояния, обусловившие снижение коррозионной стойкости деталей из стали 18Cr–10Ni // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2021. Т. 64. № 3. С. 217–229. DOI: [10.17073/0368-0797-2021-3-217-229](https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-217-229).

5. Макаров А.В., Скорынина П.А., Осинцева А.Л., Юровских А.С., Саврай Р.А. Повышение трибологических свойств аустенитной стали 12X18H10T наноструктурирующей фрикционной обработкой // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2015. № 4. С. 80–92. DOI: [10.17212/1994-6309-2015-4-80-92](https://doi.org/10.17212/1994-6309-2015-4-80-92).
6. Загибалова Е.А., Москвина В.А., Майер Г.Г. Влияние метода и температуры ионно-плазменной обработки на физико-механические свойства поверхностных слоев в аустенитной нержавеющей стали // *Frontier Materials & Technologies*. 2021. № 4. С. 17–26. DOI: [10.18323/2782-4039-2021-4-17-26](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2021-4-17-26).
7. Balusamy T., Sankara Narayanan T.S.N., Ravichandran K., Park Il Song, Lee Min Ho. Influence of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on the corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 74. P. 332–344. DOI: [10.1016/j.corsci.2013.04.056](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.056).
8. Wang Cong, Han Jing, Zhao Jiyun, Song Yuanming, Man Jiayang, Zhu Hua, Sun Jiapeng, Fang Liang. Enhanced wear resistance of 316 L stainless steel with a nanostructured surface layer prepared by ultrasonic surface rolling // *Coatings*. 2019. Vol. 9. № 4. Article number 276. DOI: [10.3390/coatings9040276](https://doi.org/10.3390/coatings9040276).
9. Li Yang, Lian Yang, Jing Fengyu, He Tiantian, Zou Yun. Improvement in the tribological behaviour of surface-nanocrystallised 304 stainless steel through supersonic fine particle bombardment // *Applied Surface Science*. 2023. Vol. 627. Article number 157334. DOI: [10.1016/j.apsusc.2023.157334](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157334).
10. Макаров А.В., Саврай Р.А., Скорынина П.А., Волкова Е.Г. Развитие методов поверхностного деформационного наноструктурирования сталей // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2020. № 1. С. 62–69. EDN: [RMDMCZ](https://www.edn.ru/RMDMCZ).
11. Петрова Л.Г. Упрочнение аустенитных сталей и сплавов за счет формирования твердого раствора при азотировании // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2007. № 4. С. 9–17. EDN: [HZRRJT](https://www.edn.ru/HZRRJT).
12. Liu R.L., Wang S., Wei C.Y., Yan M.F., Qiao Y.J. Microstructure and corrosion behavior of low temperature carburized AISI 304 stainless steel // *Materials Research Express*. 2019. Vol. 6. Article number 066417. DOI: [10.1088/2053-1591/ab104c](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab104c).
13. Savrai R.A., Skorynina P.A. Structural-phase transformations and changes in the properties of AISI 321 stainless steel induced by liquid carburizing at low temperature // *Surface and Coatings Technology*. 2022. Vol. 443. Article number 128613. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2022.128613](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128613).
14. Savrai R.A., Osintseva A.L. Effect of hardened surface layer obtained by frictional treatment on the contact endurance of the AISI 321 stainless steel under contact gigacycle fatigue tests // *Materials Science and Engineering: A*. 2021. Vol. 802. Article number 140679. DOI: [10.1016/j.msea.2020.140679](https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140679).
15. Путилова Е.А., Горюлева Л.С., Задворкин С.М. Влияние поверхностной фрикционной обработки на твердость и магнитные характеристики стали AISI 321 // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. 2022. № 5. P. 40–49. DOI: [10.17804/2410-9908.2022.5.040-049](https://doi.org/10.17804/2410-9908.2022.5.040-049).
16. Tsujikawa M., Egawa M., Sone T., Ueda N., Okano T., Higashi K. Modification of S phase on austenitic stainless steel using fine particle shot peening steel // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 228. P. S318–S322. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2012.05.111](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.111).
17. Яровчук А.В., Доронина Т.А., Тиванова О.В. Влияние мартенсита деформации на стойкость к питтинговой коррозии нержавеющей стали 12X18H10T // *Ползуновский альманах*. 2007. № 1–2. С. 190–196. EDN: [NNYBSW](https://www.edn.ru/NNYBSW).
18. Скорынина П.А., Макаров А.В., Березовская В.В., Меркушкин Е.А., Чекан Н.М. Влияние наноструктурирующей фрикционной обработки на микромеханические и коррозионные свойства стабильной аустенитной хромоникелевой стали // *Frontier Materials & Technologies*. 2021. № 4. С. 80–88. DOI: [10.18323/2782-4039-2021-4-80-88](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2021-4-80-88).
19. Коршунов Л.Г., Сагарадзе В.В., Черненко Н.Л., Шабашов В.А. Структурные превращения карбидной фазы в стали Гадфильда, инициированные фрикционным воздействием // *Физика металлов и металловедение*. 2015. Т. 116. № 8. С. 867–873. DOI: [10.7868/S0015323015080094](https://doi.org/10.7868/S0015323015080094).
20. Наркевич Н.А., Шулупов И.А., Миронов Ю.П. Структура, механические и триботехнические свойства аустенитной азотистой стали после фрикционной обработки // *Физика металлов и металловедение*. 2017. Т. 118. № 4. С. 421–428. DOI: [10.7868/S0015323017020097](https://doi.org/10.7868/S0015323017020097).
21. Neslušán M., Minárik P., Čep R., Uriček J., Trojan K., Ganev N., Trško L. Barkhausen noise emission of AISI 304 stainless steel originating from strain induced martensite by shot peening // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. Vol. 20. P. 748–762. DOI: [10.1016/j.jmrt.2022.07.107](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.107).
22. Chen Xin, Gussev M., Balonis M., Bauchy M., Sant G. Emergence of micro-galvanic corrosion in plastically deformed austenitic stainless steels // *Materials and Design*. 2021. Vol. 203. Article number 109614. DOI: [10.1016/j.matdes.2021.109614](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109614).
23. Balusamy T., Kumar S., Sankara Narayanan T.S.N. Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behaviour of AISI 409 stainless steel // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52. № 11. P. 3826–3834. DOI: [10.1016/j.corsci.2010.07.004](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.07.004).
24. Yin Songbo, Li D.Y., Bouchard R. Effects of the strain rate of prior deformation on the wear-corrosion synergy of carbon steel // *Wear*. 2007. Vol. 263. № 1–6. P. 801–807. DOI: [10.1016/j.wear.2007.01.058](https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.01.058).
25. Hao Yun-wei, Deng Bo, Zhong Cheng, Jiang Yi-ming, Li Jin. Effect of surface mechanical attrition treatment on corrosion behavior of 316 stainless steel // *Journal of Iron and Steel Research International*. 2009. Vol. 16. № 2. P. 68–72. DOI: [10.1016/S1006-706X\(09\)60030-3](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(09)60030-3).
26. Sun Jianlin, Tang Huajie, Wang Chenglong, Han Zhao, Li Shisen. Effects of alloying elements and microstructure on stainless steel corrosion: a review // *Steel Research International*. 2022. Vol. 93. № 5. Article number 2100450. DOI: [10.1002/srin.202100450](https://doi.org/10.1002/srin.202100450).
27. Kadowaki M., Saengdeejeing A., Muto I. et al. First-principles analysis of the inhibitive effect of interstitial carbon on an active dissolution of martensitic steel // *Corrosion Science*. 2020. Vol. 163. Article number 108251. DOI: [10.1016/j.corsci.2019.108251](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108251).

REFERENCES

- Borgioli F. From austenitic stainless steel to expanded austenite-S phase: formation, characteristics and properties of an elusive metastable phase. *Metals*, 2020, vol. 10, no. 2, article number 187. DOI: [10.3390/met10020187](https://doi.org/10.3390/met10020187).
- Pradhan K.K., Matawale C.R., Murarka S. Analysis of erosion-corrosion resistance and various application in domestic and industrial field of stainless steel grade 304. *International Journal of Research (IJR)*, 2015, vol. 2, no. 4, pp. 807–811.
- Wei Xinlong, Ling Xiang, Zhang Meng. Influence of surface modifications by laser shock processing on the acid chloride stress corrosion cracking susceptibility of AISI 304 stainless steel. *Engineering Failure Analysis*, 2018, vol. 91, pp. 165–171. DOI: [10.1016/j.engfailanal.2018.04.045](https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.04.045).
- Kostina M.V., Kostina V.S., Kudryashov A.E., Muradyan S.O., Krivorotov V.I. The features of the chemical composition and structural-phase state determining a decrease in the corrosion resistance of 18Cr–10Ni steel parts. *Steel in Translation*, 2021, vol. 51, no. 3, pp. 168–179. DOI: [10.3103/S0967091221030050](https://doi.org/10.3103/S0967091221030050).
- Makarov A.V., Skorynina P.A., Osintseva A.L., Yurovskikh A.S., Savray R.A. Improving the tribological properties of austenitic 12Kh18N10T steel by nanostructuring frictional treatment. *Obrabotka Metallov (Metal Working and Material Science)*, 2015, no. 4, pp. 80–92. DOI: [10.17212/1994-6309-2015-4-80-92](https://doi.org/10.17212/1994-6309-2015-4-80-92).
- Zagibalova E.A., Moskvina V.A., Mayer G.G. The influence of method and temperature of ion-plasma treatment on physical and mechanical properties of surface layers in austenitic stainless steel. *Frontier Materials & Technologies*, 2021, no. 4, pp. 17–26. DOI: [10.18323/2782-4039-2021-4-17-26](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2021-4-17-26).
- Balusamy T., Sankara Narayanan T.S.N., Ravichandran K., Park Il Song, Lee Min Ho. Influence of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on the corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel. *Corrosion Science*, 2013, vol. 74, pp. 332–344. DOI: [10.1016/j.corsci.2013.04.056](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.056).
- Wang Cong, Han Jing, Zhao Jiyun, Song Yuanming, Man Jiexiang, Zhu Hua, Sun Jiapeng, Fang Liang. Enhanced wear resistance of 316 L stainless steel with a nanostructured surface layer prepared by ultrasonic surface rolling. *Coatings*, 2019, vol. 9, no. 4, article number 276. DOI: [10.3390/coatings9040276](https://doi.org/10.3390/coatings9040276).
- Li Yang, Lian Yang, Jing Fengyu, He Tiantian, Zou Yun. Improvement in the tribological behaviour of surface-nanocrystallised 304 stainless steel through supersonic fine particle bombardment. *Applied Surface Science*, 2023, vol. 627, article number 157334. DOI: [10.1016/j.apsusc.2023.157334](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157334).
- Makarov A.V., Savrai R.A., Skorynina P.A., Volkova E.G. Development of methods for steel surface deformation nanostructuring. *Metal Science and Heat Treatment*, 2020, vol. 62, no. 1-2, pp. 61–69. EDN: [GFTTFR](https://www.edn.ru/GFTTFR).
- Petrova L.G. Strengthening of austenitic steels and alloys due to forming of solid solution by nitriding. *Uprochnyayushchikie tekhnologii i pokrytiya*, 2007, no. 4, pp. 9–17. EDN: [HZRRJT](https://www.edn.ru/HZRRJT).
- Liu R.L., Wang S., Wei C.Y., Yan M.F., Qiao Y.J. Microstructure and corrosion behavior of low temperature carburized AISI 304 stainless steel. *Materials Research Express*, 2019, vol. 6, article number 066417. DOI: [10.1088/2053-1591/ab104c](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab104c).
- Savrai R.A., Skorynina P.A. Structural-phase transformations and changes in the properties of AISI 321 stainless steel induced by liquid carburizing at low temperature. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 443, article number 128613. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2022.128613](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128613).
- Savrai R.A., Osintseva A.L. Effect of hardened surface layer obtained by frictional treatment on the contact endurance of the AISI 321 stainless steel under contact gigacycle fatigue tests. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, vol. 802, article number 140679. DOI: [10.1016/j.msea.2020.140679](https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140679).
- Putilova E.A., Goruleva L.S., Zadvorkin S.M. Effect of friction treatment of the AISI 321 steel on changes in its hardness and magnetic characteristics. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2022, no. 5, pp. 40–49. DOI: [10.17804/2410-9908.2022.5.040-049](https://doi.org/10.17804/2410-9908.2022.5.040-049).
- Tsujikawa M., Egawa M., Sone T., Ueda N., Okano T., Higashi K. Modification of S phase on austenitic stainless steel using fine particle shot peening steel. *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 228, pp. S318–S322. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2012.05.111](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.111).
- Yarovchuk A.V., Doronina T.A., Tivanova O.V. The influence of deformation martensite on pitting resistance of 12H18N10T stainless steel. *Polzunovskiy almanakh*, 2007, no. 1–2, pp. 190–196. EDN: [NNYBSW](https://www.edn.ru/NNYBSW).
- Skorynina P.A., Makarov A.V., Berezovskaya V.V., Merkushkin E.A., Chekan N.M. The influence of nanostructuring friction treatment on micromechanical and corrosive characteristics of stable austenitic chromium-nickel steel. *Frontier Materials & Technologies*, 2021, no. 4, pp. 80–88. DOI: [10.18323/2782-4039-2021-4-80-88](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2021-4-80-88).
- Korshunov L.G., Sagaradze V.V., Chernenko N.L., Shabashov V.A. Friction-induced structural transformations of the carbide phase in hadfield steel. *The Physics of Metals and Metallography*, 2015, vol. 116, no. 8, pp. 823–828. DOI: [10.1134/S0031918X15080098](https://doi.org/10.1134/S0031918X15080098).
- Narkevich N.A., Mironov Y.P., Shulepov I.A. Structure, mechanical, and tribotechnical properties of an austenitic nitrogen steel after frictional treatment. *The Physics of Metals and Metallography*, 2017, vol. 118, no. 4, pp. 399–406. DOI: [10.1134/S0031918X17020090](https://doi.org/10.1134/S0031918X17020090).
- Neslušán M., Minárik P., Čep R., Uriček J., Trojan K., Ganev N., Trško L. Barkhausen noise emission of AISI 304 stainless steel originating from strain induced martensite by shot peening. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, vol. 20, pp. 748–762. DOI: [10.1016/j.jmrt.2022.07.107](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.107).
- Chen Xin, Gussev M., Balonis M., Bauchy M., Sant G. Emergence of micro-galvanic corrosion in plastically deformed austenitic stainless steels. *Materials and Design*, 2021, vol. 203, article number 109614. DOI: [10.1016/j.matdes.2021.109614](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109614).
- Balusamy T., Kumar S., Sankara Narayanan T.S.N. Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behaviour of AISI 409 stainless steel. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 11, pp. 3826–3834. DOI: [10.1016/j.corsci.2010.07.004](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.07.004).

24. Yin Songbo, Li D.Y., Bouchard R. Effects of the strain rate of prior deformation on the wear-corrosion synergy of carbon steel. *Wear*, 2007, vol. 263, no. 1-6, pp. 801–807. DOI: [10.1016/j.wear.2007.01.058](https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.01.058).
25. Hao Yun-wei, Deng Bo, Zhong Cheng, Jiang Yi-ming, Li Jin. Effect of surface mechanical attrition treatment on corrosion behavior of 316 stainless steel. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2009, vol. 16, no. 2, pp. 68–72. DOI: [10.1016/S1006-706X\(09\)60030-3](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(09)60030-3).
26. Sun Jianlin, Tang Huajie, Wang Chenglong, Han Zhao, Li Shisen. Effects of alloying elements and microstructure on stainless steel corrosion: a review. *Steel Research International*, 2022, vol. 93, no. 5, article number 2100450. DOI: [10.1002/srin.202100450](https://doi.org/10.1002/srin.202100450).
27. Kadowaki M., Saengdeejing A., Muto I. et al. First-principles analysis of the inhibitive effect of interstitial carbon on an active dissolution of martensitic steel. *Corrosion Science*, 2020, vol. 163, article number 108251. DOI: [10.1016/j.corsci.2019.108251](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108251).

The influence of frictional treatment and liquid carburizing on general corrosion resistance of chromium-nickel austenitic steels

© 2023

Polina A. Skorynina^{*1,3}, junior researcher

Aleksey V. Makarov^{1,2,4}, Doctor of Science (Engineering), Corresponding Member of RAS, Head of Department of Materials Science, Head of Laboratory of Mechanical Properties

Roman A. Savrai^{1,5}, PhD (Engineering), Head of Laboratory of Constructional Material Science

¹*Institute of Engineering Science of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg (Russia)*

²*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg (Russia)*

*E-mail: skorynina@imach.uran.ru,
polina.skorynina@mail.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8904-7600>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2228-0643>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9873-3621>

Received 27.06.2023

Accepted 17.11.2023

Abstract: Currently, to increase the hardness, strength and wear resistance of thermally non-hardenable austenitic chromium-nickel steels, such methods as frictional treatment with a sliding indenter and liquid carburizing have been used. However, along with an effective increase in mechanical characteristics, the application of these types of treatment may be accompanied by a decrease in the corrosion resistance of austenitic steels. Therefore, it is reasonable to study the influence of frictional treatment and liquid carburizing on the general corrosion resistance of Cr–Ni austenitic steels. In this work, the surface microhardness of the 12Cr18Ni10Ti and AISI 321 steels was determined using the recovered indentation method after electropolishing, mechanical grinding, frictional treatment, and liquid carburizing at a temperature of 780 °C. Using scanning electron microscopy and optical profilometry, the authors studied steel surfaces subjected to the specified types of treatment and determined their roughness. The corrosion resistance of steel was studied by testing for general corrosion using the gravimetric method. When testing for general corrosion, it was found that hardening (up to 710 HV 0.025) frictional treatment leads to an increase in the corrosion rate of the 12Cr18Ni10Ti austenitic steel compared to the electropolished state (from $k_m=0.35$ g/(m²·h) to $k_m=0.53–0.54$ g/(m²·h)). The corrosion rate of the ground steel is $k_m=0.58$ g/(m²·h), while mechanical grinding does not provide a significant increase in the microhardness of the steel under study (from 220 to 240 HV 0.025). It is shown that the corrosion behavior of 12Cr18Ni10Ti steel subjected to various types of treatment is determined by the following factors: the presence/absence of strain-induced α' -martensite in the structure, the quality of the formed surface and, apparently, the dispersion of the formed structure. Liquid carburizing of the AISI 321 austenitic steel leads simultaneously to an increase in its microhardness to 890 HV 0.025 and a certain increase in corrosion resistance compared to fine mechanical grinding. This is related to the fact that carbon embedding atoms stabilize the electronic structure of iron (austenite and martensite), thereby increasing its corrosion resistance.

Keywords: austenitic chromium-nickel steel; frictional treatment; liquid carburizing; microhardness; phase composition; roughness; corrosion resistance.

Acknowledgments: The authors express gratitude to V.V. Berezovskaya, Doctor of Science (Engineering), for participation in work.

The work was carried out within the government assignment to the Institute of Engineering Science, UB RAS on the topic No. AAAA-A18-118020790148-1 and the Institute of Metal Physics, UB RAS on the topic No. 122021000033-2. Experimental studies were carried out using the equipment of the “Plastometry” Core Facility Center of the IES 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: Skorynina P.A., Makarov A.V., Savrai R.A. The influence of frictional treatment and liquid carburizing on general corrosion resistance of chromium-nickel austenitic steels. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 4, pp. 109–119. DOI: [10.18323/2782-4039-2023-4-66-10](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2023-4-66-10).

Количественный анализ текстуры деформации и первичной рекристаллизации при угловой прокатке и отжиге магнитострикционного сплава $(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{99}\text{V}_1$

© 2023

Стрижаченко Иван Романович*¹, инженер

Гервасьева Ирина Владимировна², доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник

Милютин Василий Александрович³, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

Девятериков Денис Игоревич⁴, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, Екатеринбург (Россия)

*E-mail: strizhachenko@imp.uran.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-5217-230X>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8928-1707>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5808-3959>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6909-7678>

Поступила в редакцию 23.06.2023

Принята к публикации 14.11.2023

Аннотация: Сплав Fe–Ga является перспективным магнитострикционным материалом благодаря оптимальному сочетанию функциональных свойств и относительно низкой цены за счет отсутствия редкоземельных элементов в составе. Для получения максимальной магнитострикции в поликристаллах Fe–Ga необходимо создавать кристаллографическую текстуру с преобладанием направления $\langle 100 \rangle$, поскольку наибольшей является константа тетрагональной магнитострикции. Традиционные методы термомеханической обработки не приводят к формированию такой текстуры в сплаве с ОЦК-решеткой. В работе впервые предложено использовать угловую прокатку с целью увеличения доли благоприятных текстурных компонент. Теплая прокатка со степенью деформации 70 % была реализована под углами 0, 30 и 90° по отношению к направлению горячей прокатки. Текстура деформации анализировалась с помощью рентгеновского текстурного анализа, а текстура и структура материала после рекристаллизации – методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) на сканирующем электронном микроскопе. Количественный анализ текстур проводился с помощью метода функции распределения ориентаций с использованием программного обеспечения ATEX. Количественно определена объемная доля некоторых компонент. Показано, что существенное изменение в текстурах деформации и первичной рекристаллизации происходит при прокатке под углом 90°. Образец после такой прокатки содержит наибольшее количество плоскостной компоненты $\{100\}$. Установлена зависимость между текстурой деформации и рекристаллизации в Fe–Ga: так, для повышения доли компонент с кристаллографическим направлением $\langle 001 \rangle$ при рекристаллизации необходимо присутствие в текстуре деформации плоскостных компонент $\{111\}$, что связано с преимущественным ростом благоприятных компонент в деформационной матрице с такой текстурой.

Ключевые слова: сплав Fe–Ga; сплав $(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{99}\text{V}_1$; количественный анализ текстуры; угловая прокатка; первичная рекристаллизация; магнитострикция.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых – кандидатов наук (№ МК-344.2022.4) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (шифр «Магнит», № 122021000034–9).

Электронно-микроскопические исследования выполнены в Центре коллективного доступа Испытательного центра нанотехнологий и перспективных материалов Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН (Екатеринбург, Россия).

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

Для цитирования: Стрижаченко И.Р., Гервасьева И.В., Милютин В.А., Девятериков Д.И. Количественный анализ текстуры деформации и первичной рекристаллизации при угловой прокатке и отжиге магнитострикционного сплава $(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{99}\text{V}_1$ // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 4. С. 121–128. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-11.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы с высокой магнитострикцией имеют широкое применение в электротехнической промышленности. На их основе изготавливают приводящие устройства и линейные двигатели, преобразователи звука и ультразвука, датчики различного назначения, устройства для преобразования механической энергии в электрическую и др.

В последние годы в качестве перспективной замены традиционных магнитострикционных материалов рассматривается сплав Fe–Ga, который обладает оптимальным сочетанием свойств и гораздо более низкой стоимостью по сравнению с популярным сплавом Fe–Dy–Tb [1]. По этой причине сегодня появилось большое количество исследований, посвященных сплаву Fe–Ga. Например, разработаны способы повышения

магнитострикции за счет создания оптимального фазового состава [2], подробно изучены фазовые превращения [3] и причины аномально высокой магнитострикции в сплаве [4]. Наиболее распространенной формой использования магнитострикционных сплавов (и многих других магнитомягких сплавов) являются листы, которые, отделенные друг от друга слоем изоляции, затем собираются в позиции заданной формы и размера. Такая конфигурация позволяет создавать объемные устройства, которые могут работать в условиях повышенных частот перемагничивания без больших потерь на вихревые токи, что особенно актуально в контексте многих магнитострикционных устройств.

Для получения листов из сплава Fe–Ga обычно используют деформацию прокаткой с последующим рекристаллизационным отжигом. Очень важно в процессе термомеханической обработки создать определенную кристаллографическую текстуру, необходимую для достижения наилучших свойств (магнитострикции). В случае Fe–Ga такой текстурой является $\langle 100 \rangle // \text{НП}$ (направление прокатки), при которой величина магнитострикции максимальна [5]. Проблема в том, что сплав Fe–Ga при содержании Ga до 19 ат. % (первый пик зависимости магнитострикции от состава [6]), который используется для прокатки, обладает объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой, в которой довольно трудно за счет первичной рекристаллизации получить большой объем зерен с ориентировкой $\langle 100 \rangle // \text{НП}$. Для достижения этой цели необходимо подробное исследование особенностей формирования текстурных компонент в сплаве Fe–Ga на различных этапах термомеханической обработки при варьировании режимов. Такие исследования активно ведутся последние годы [7–9], однако проблема все еще не решена в полной мере. Известно, что за счет подбора режимов прокатки и отжига можно существенно повысить содержание компоненты $\langle 100 \rangle // \text{НП}$ в конечной текстуре, но даже в этом случае ее доля остается довольно низкой [9; 10]. Кроме того, с технической точки зрения прокатка сплава Fe–Ga осложняется его склонностью к хрупкому разрушению, поэтому двойной сплав часто легируют небольшим количеством бора, что позволяет минимизировать проблему [11]. Существуют исследования, демонстрирующие возможность создания благоприятной текстуры с преобладанием так называемой Госсовской (такое название носит ориентировка $\{110\}\langle 100 \rangle$) или близкой к ней ориентировки за счет вторичной рекристаллизации подобно механизму, реализуемому в анизотропной электротехнической стали Fe–3%Si [12; 13]. Однако это технологически сложный процесс, требующий, кроме всего прочего, внесения дополнительных включений для торможения нормального роста зерен на определенных стадиях отжига.

Для решения задачи создания кристаллографической текстуры, оптимальной для формирования магнитных свойств в сплавах на основе Fe–Ga, необходимы дальнейшие исследования, в том числе с привлечением новых нестандартных подходов. Одним из таких подходов является угловая прокатка [14]. Она заключается в изменении угла направления холодной прокатки по отношению к направлению горячей прокатки. Это позволяет вносить изменения в процессы зарождения и роста зерен, что в некоторых случаях может приво-

дить к увеличению количества $\langle 100 \rangle$ ориентировки. Ранее такой подход был использован при прокатке ОЦК-сплава Fe–Si и показал свою эффективность [15–17]. Поскольку с точки зрения особенностей формирования текстуры этот сплав подобен Fe–Ga, можно надеяться, что угловая прокатка будет эффективна и в данном случае. Ранее такие эксперименты не проводились, поэтому идея их реализации легла в основу настоящей статьи.

Для повышения пластичности и минимизации риска разрушения при прокатке в качестве материала исследования выбран сплав, легируемый 1 ат. % бора, а именно $(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{99}\text{B}_1$.

Цель работы – исследование влияния прокатки под углом на кристаллографическую текстуру в сплаве Fe–Ga.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Слиток состава $(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{99}\text{B}_1$ (в статье используются атомные проценты) был выплавлен индукционным методом в защитной атмосфере аргона и разлит в медную изложницу с помощью центробежного литья. Как было установлено ранее, такой метод разлива позволяет уменьшить количество пор в слитках Fe–Ga, а также позволяет добиться равномерного распределения химических элементов [18]. Добавка бора призвана повысить пластичность сплава, что позволит упростить задачу его пластической деформации. Слиток в форме цилиндра высотой 50 мм и диаметром 14 мм разрезался на три равные части поперек длинной стороны. Заготовки были прокованы до толщины 6 мм и подвергнуты горячей прокатке до толщины порядка 2,7 мм. Ковка и горячая прокатка осуществлялись при температуре 1000 °С. Затем с помощью электроискрового станка из полученных заготовок были вырезаны прямоугольники шириной 8 мм и длиной от 20 до 30 мм под разными углами по отношению к направлению горячей прокатки (рис. 1).

Образцы подвергались прокатке в несколько проходов на двухвалковом прокатном стане с подогревом до 350 °С перед каждым проходом для минимизации риска растрескивания. Общая степень деформации с помощью теплой прокатки составила 70 %. Текстура деформации исследовалась с помощью дифрактометра PANalytical Empyrean Series 2. Полусные фигуры образцов были получены в конфигурации с фокусирующей поликапиллярной линзой.

Образец закреплялся на измерительном столике с тремя степенями свободы. Источником излучения служила рентгеновская трубка, работающая на характеристической длине волны $\text{CoK}\alpha$, $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$. На основе экспериментальных полусных фигур $\{110\}$, $\{200\}$ и $\{112\}$ с помощью программного обеспечения ATEX¹ были построены функции распределения ориентации (ФРО) по Бунге. С помощью специально созданной программы по данным ФРО для деформированных образцов получали объемные доли заданных ориентировок $\{hkl\}\langle uvw \rangle \pm 10^\circ$ подобно тому, как это было реализовано в предыдущей работе [19].

Рекристаллизационный отжиг деформированных образцов проводили в вакууме при температуре 900 °С

¹ Beausir B., Fundenberger J.-J. *Analysis Tools for Electron and X-ray diffraction // ATEX-software*. URL: www.atex-software.eu.

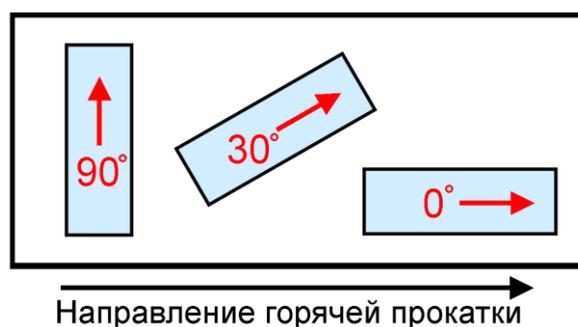


Рис. 1. Схема вырезания образцов из горячекатанного листа под разными углами по отношению к направлению горячей прокатки

Fig. 1. The scheme of cutting samples from a hot-rolled sheet at different angles to the hot rolling direction. The horizontal arrow at the bottom of the figure indicates the hot rolling direction

в течение 30 мин. Пробоподготовка для структурных исследований осуществлялась путем механической шлифовки и электрополировки в реактиве 90 % $C_2H_4O_2$ + 10 % $HClO_4$. Структуру и текстуру рекристаллизованных образцов изучали с помощью метода дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 200 с использованием приставки фирмы EDAX. На подвергнутых химической полировке рекристаллизованных образцах сканировали одинаковую по площади область при относительно небольшом увеличении $\times 100$, что позволяет охватить большее количество зерен и получить лучшую статистику. В общей сложности на каждом образце методом EBSD была исследована площадь порядка 25 mm^2 . С помощью программы TSL OIM Analysis определяли объемные доли плоскостей или направлений в плоскости, а также средний диаметр зерен.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сечения ФРО при угле $\phi=45^\circ$ с сопутствующей информацией приведены на рис. 2.

На сечении ФРО 45° (рис. 2 а) представлены наиболее характерные для деформации ОЦК-материалов ориентировки. Видно, что во всех трех вариантах угловой прокатки (рис. 2 б–д) преимущественно присутствуют ориентировки с октаэдрической плоскостью $\{111\}$, параллельной плоскости прокатки (горизонтальная линия при угле $\Phi=54.7^\circ$), а также, с существенно большей интенсивностью, ориентировки с кубической плоскостью $\{100\}$, параллельной плоскости прокатки (верхняя сторона ориентационного куба при $\Phi=0^\circ$). При этом в образце, прокатанном поперек направления прокатки (рис. 2 с), существенно больше ориентировок с плоскостями $\{111\}$. Сумма объемных долей $\{111\}\langle 110\rangle$ и $\{111\}\langle 112\rangle$ в образце равна 6,9 %, а в образцах, прокатанных под углами 0 и 30° , эта величина составляет 5,8 и 5,7 % соответственно. Кроме того, в этом образце четко выделяется ориентировка $\{111\}\langle 132\rangle$ (7,1 %, что больше по сравнению с другими вариантами) (рис. 2, таблица 1). Что касается кубических ориентировок, то их объемная доля существенно выше, чем октаэдрических, и примерно одинакова во всех исследованных образцах. Помимо этого, на рис. 2 б и 2 с присутствует Госсовская

ориентировка $\{110\}\langle 001\rangle$ (правый нижний угол на сечении), которая, так же как и кубическая, является благоприятной для формирования магнитных свойств.

Исследование рекристаллизованных образцов позволяет проследить эволюцию кристаллографической текстуры в зависимости от угла между холодной и горячей прокаткой. Текстура рекристаллизации была изучена методом EBSD, поскольку в данном случае образцы менее пригодны для исследования методом рентгеновской дифракции (XRD). Это связано с тем, что образующиеся в результате рекристаллизации зерна определенной ориентировки намного больше по площади, чем ячейки в деформационной структуре, что не дает хорошего уровня статистической выборки методом XRD. Метод EBSD же дает возможность одновременного анализа зеренной структуры и кристаллографической текстуры и хорошо подходит для изучения рекристаллизованных образцов. Результаты исследования этим методом в виде фрагментов ориентационных карт приведены на рис. 3.

При визуальном анализе ориентационных карт можно сделать вывод, что образец, прокатанный под углом 90° , содержит большее количество «красных» зерен, т. е. тех, в которых плоскости $\{100\}$ лежат в плоскости листа. Конечно, для однозначного вывода необходим подробный количественный анализ содержания той или иной текстурной компоненты в текстуре образцов. Результаты такого анализа для текстуры деформации и текстуры рекристаллизации представлены в таблице 1. Поскольку наибольшую важность с точки зрения формирования функциональных свойств Fe–Ga имеют преобладающие направления, в рекристаллизованных образцах реализован их анализ с рассеянием $\pm 15^\circ$.

Из таблицы 1 видно, что использование угловой прокатки существенно улучшает текстуру образцов с точки зрения соотношения между основными кристаллографическими направлениями. При этом эффект при смене угла между горячей прокаткой и НП на 90° заметнее, чем при 30° . По сравнению с прокаткой вдоль направления горячей прокатки (0°) прокатка под 90° приводит к двукратному уменьшению нежелательной ориентировки $\langle 111\rangle // \text{НП}$ и существенному повышению доли $\langle 100\rangle // \text{НП}$. В то же время доля зерен с направлениями $\langle 110\rangle // \text{НП}$ неизменна при любом из исследованных режимов прокатки.

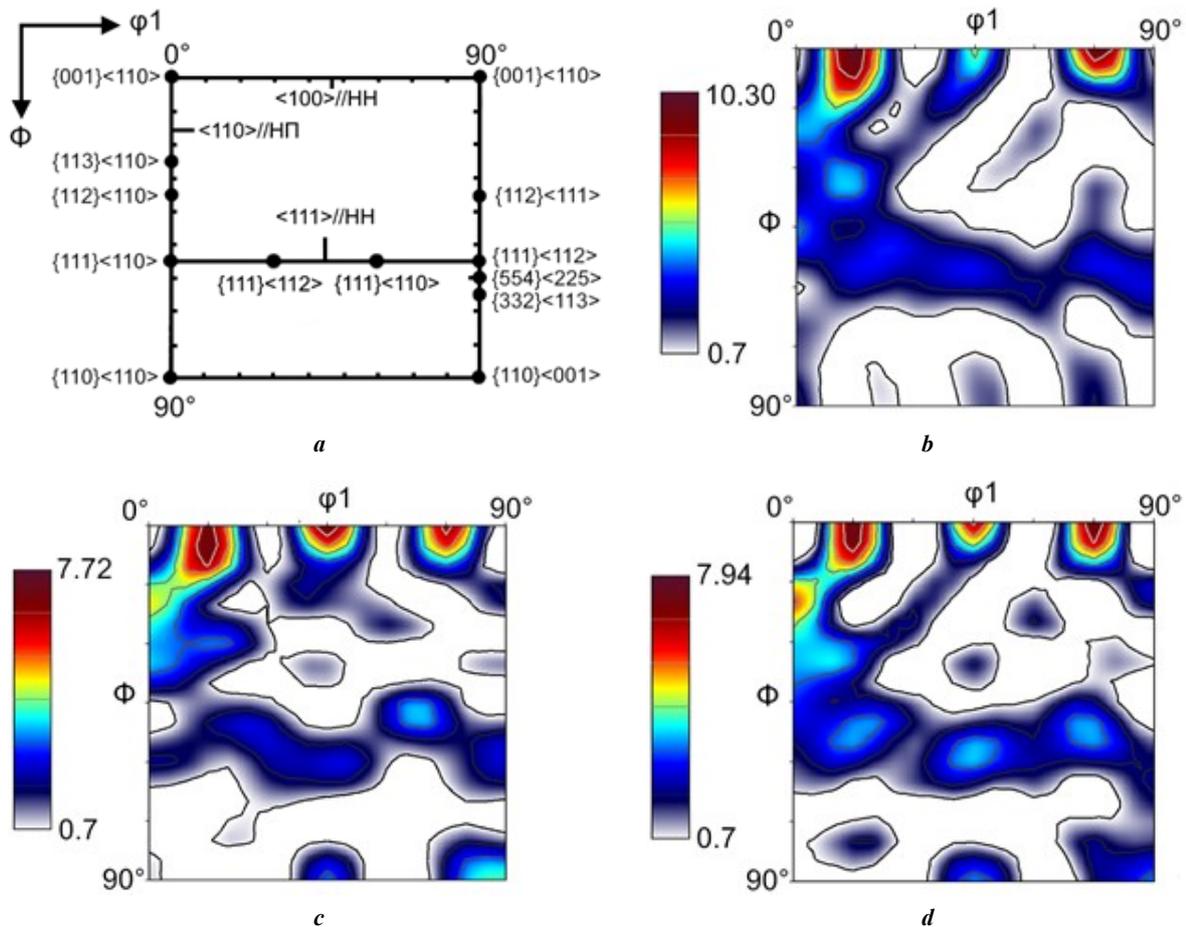


Рис. 2. Положение наиболее важных ориентировок (при $\phi_2=45^\circ$) на ФРО, характерных для прокатки и рекристаллизации ОЦК-металлов (а) и сечения ФРО при $\phi_2=45^\circ$ для образцов, прокатанных под разными углами к направлению горячей прокатки: 0° (b); 30° (c); 90° (d)

Fig. 2. The location of the most important orientations (at $\phi_2=45^\circ$) on the ODF specific to rolling and recrystallization of bcc metals (a) and ODF sections at $\phi_2=45^\circ$ for samples rolled at different angles to hot rolling direction: 0° (b); 30° (c); 90° (d)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что в сплаве Fe–19%Ga константа магнитострикции λ_{100} максимальна и составляет порядка 250 ppm. В то же время λ_{110} также довольно высока – порядка 150 ppm. Наконец, λ_{111} минимальна и по разным данным варьируется от –20 до 0 [10]. Для достижения высоких значений магнитострикции в поликристаллическом образце необходимо сочетание в его текстуре как можно большего количества ориентировок $\langle 100 \rangle$ и как можно меньшего количества $\langle 111 \rangle$, при этом присутствие $\langle 110 \rangle$ допустимо. В работе обнаружено влияние угла между горячей и холодной прокаткой на количество этих ориентировок в сплаве $(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{99}\text{B}_1$.

Для того чтобы установить причины изменения текстуры рекристаллизации прокатанных под разными углами образцов, необходимо проанализировать их текстуру деформации. Поскольку рекристаллизационный отжиг всех образцов проводился в идентичных условиях, именно исходная текстура (в данном случае текстура образцов после конечной прокатки) ответственна за наблюдаемые явления. Изменение угла направления финальной прокатки относительно направления горячей прокатки равносильно повороту образца

вокруг направления нормали (НН). Это приводит к изменению траекторий вращения различных ориентировок при пластической деформации. Как видно, в текстуре деформации образца, прокатанного поперек направления горячей прокатки, содержится существенно больше плоскостных ориентировок $\{111\}$.

Из литературы давно известно [20], что в ОЦК-сплаве Fe–3%Si границы наибольшей подвижности обладают зернами, разориентированными вокруг оси $\langle 110 \rangle$ на $27\text{--}35^\circ$. Этим объясняется рост компоненты $\{110\}\langle 001 \rangle$ в матрицу с сильной ориентировкой $\{111\}\langle 112 \rangle$ при вторичной рекристаллизации в электротехнической стали. Вероятно, в сплаве Fe–Ga возможно найти другие благоприятные соотношения для роста компоненты $\{100\}\langle hkl \rangle$ в какую-либо из компонент аксиальной текстуры $\{111\}$, например в преобладающую в варианте с прокаткой под углом 90° (рис. 2 c) ориентировку $\{111\}\langle 321 \rangle$. Это станет предметом дальнейших исследований.

Ориентационный критерий хоть и основной, но не единственный для роста зерен с благоприятным направлением $\langle 100 \rangle // \text{НП}$. Необходимо также учитывать особенности мезоструктурных элементов, таких как полосы деформации, полосы сдвига и переходные полосы

Таблица 1. Количественные характеристики текстуры (объемная доля компонент $\{hkl\}\langle uvw \rangle \pm 10^\circ$, % в текстуре деформации и объемная доля направлений $\langle uvw \rangle \pm 15^\circ$ в текстуре рекристаллизации и средний размер зерна после рекристаллизации)

Table 1. Texture quantitative characteristics (volume fraction of components $\{hkl\}\langle uvw \rangle \pm 10^\circ$, % in deformation texture and volume fraction of directions $\langle uvw \rangle \pm 15^\circ$ in recrystallization texture) and average grain size after recrystallization

Исследуемая характеристика	Угол между направлениями холодной и горячей прокатки, град.		
	0	30	90
Деформация прокаткой			
Доля ориентировки $\{100\}\langle 001 \rangle$	1,6	3,4	2,1
Доля ориентировки $\{100\}\langle 230 \rangle$	7,1	8,9	8,0
Доля ориентировки $\{100\}\langle 120 \rangle$	7,5	8,9	8,4
Доля ориентировки $\{110\}\langle 001 \rangle$	2,6	2,0	1,5
Доля ориентировки $\{111\}\langle 112 \rangle$	3,4	3,0	3,0
Доля ориентировки $\{111\}\langle 110 \rangle$	2,4	2,7	3,9
Доля ориентировки $\{111\}\langle 132 \rangle$	6,3	5,7	7,1
Рекристаллизация 900 °С, 30 мин			
Размер зерна (по секущей), мкм	123,6	99,3	129,0
Размер зерна (по среднему диаметру), мкм	149,2	130,3	153,2
Доля направлений $\langle 100 \rangle // \text{НП}$	15,3	18,9	24,4
Доля направлений $\langle 110 \rangle // \text{НП}$	15,6	15,5	15,9
Доля направлений $\langle 111 \rangle // \text{НП}$	7,8	5,7	3,5

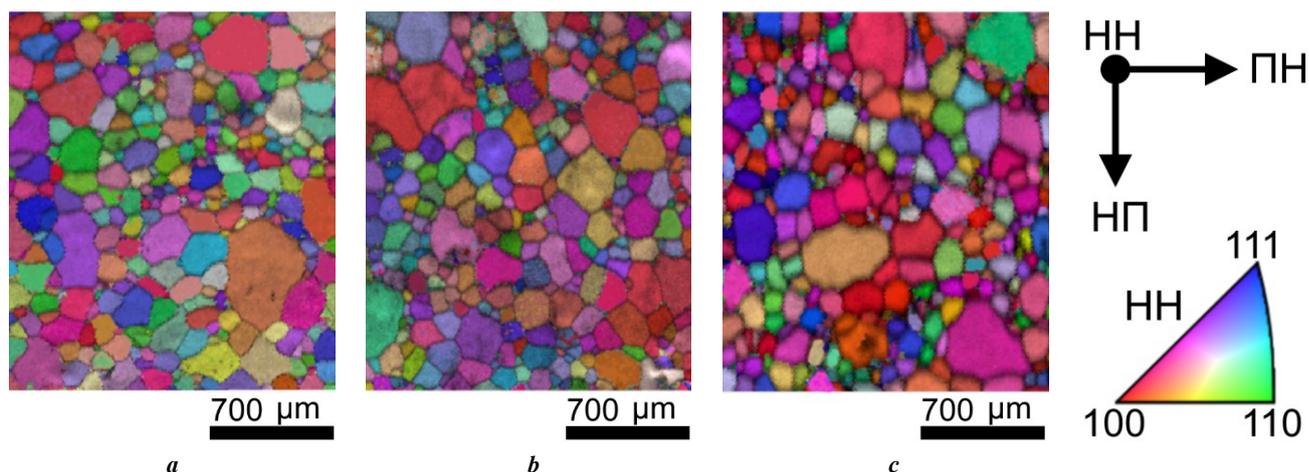


Рис. 3. Фрагменты ориентационных карт EBSD, полученных с рекристаллизованных образцов. Прокатка под углами к направлению горячей прокатки: 0° (a), 30° (b), 90° (c). Ориентация образцов при съемке: НП – направление прокатки; HH – направление нормали к листу; ПН – поперечное направление

Fig. 3. Fragments of orientation maps EBSD obtained from recrystallized samples. Rolling at angles to the hot rolling direction: 0° (a), 30° (b), 90° (c). Sample orientation during scanning: НП – rolling direction; HH – normal direction to a sheet; ПН – transverse direction

в структуре деформации. Кроме того, важную роль играет не только соотношение между компонентами текстуры деформации, но и расстояние между потенциальными зародышами рекристаллизации с определенной ориентировкой, а также другие параметры. Поэтому выявление однозначных механизмов, ответственных за наблюдаемое изменение текстуры при рекристаллизации, требует дополнительных исследований. В настоящей работе впервые показано, что прокатка под углом 90° по отношению к направлению горячей прокатки может быть перспективным инструментом создания благоприятной текстуры в сплаве Fe–Ga.

Исследовались образцы, вырезанные под углами 0, 30 и 90° по отношению к направлению горячей прокатки. Отсутствие образцов, вырезанных под другими углами, например 60° , связано с техническими ограничениями. Все образцы в рамках исследования были вырезаны из одного слитка (чтобы сохранять одинаковые условия эксперимента для всех образцов). Размер слитка и полученных из него горячекатанных заготовок не позволил вырезать еще один полноценный образец под углом 60° . Уменьшить размеры вырезаемых образцов не представлялось возможным, поскольку иначе было бы проблематично осуществлять последующую холодную прокатку. В связи с перспективами предложенного подхода, безусловно, необходимы дальнейшие исследования в этом направлении с использованием других углов между направлениями горячей и холодной прокатки, в том числе 60° .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Сплав $(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{99}\text{B}_1$, выплавленный методом индукционной плавки и разлитый с использованием центробежного литья, был успешно деформирован с помощью горячей и теплой прокатки под разными углами (0, 30 и 90°) к направлению горячей прокатки.

2. Показано, что текстура деформации после 70 % обжатия, помимо заметного количества плоскостной компоненты $\{111\}$, содержит большое количество нетипичных для текстуры деформации ОЦК-сплавов кубических ориентировок. Прокатка под углом 90° приводит к наибольшему количеству ограниченной компоненты $\{111\}<132>$ в пределах аксиальной $\{111\}$.

3. Установлено, что рекристаллизационный отжиг при 900°C образцов, прокатанных под углом 30 и 90° , приводит к более благоприятной с точки зрения формирования свойств Fe–Ga текстуре по сравнению с традиционной прокаткой (0°). Наиболее заметный эффект наблюдается в образце, прокатанном под углом 90° по отношению к направлению горячей прокатки. В работе впервые показано, что угловая прокатка является действенным инструментом улучшения текстуры первичной рекристаллизации в сплавах Fe–Ga.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головин И.С., Палачева В.В., Мохамед А.К., Балагуров А.М. Структура и свойства Fe–Ga сплавов – перспективных материалов для электроники // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 9. P. 937–980. DOI: [10.31857/s0015323020090053](https://doi.org/10.31857/s0015323020090053).

2. Zhang Yiqun, Gou Junming, Yang Tianzi, Ke Yubin, Ma Tianyu. Non-Equilibrium Time-Temperature-Transformation Diagram for Enhancing Magnetostriction of Fe–Ga Alloys // *Acta Materialia*. 2022. Vol. 244. Article number 118548. DOI: [10.1016/j.actamat.2022.118548](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118548).
3. Mohamed A.K., Palacheva V.V., Cheverikin V.V. et al. Low-temperature metastable-to-equilibrium phase transitions in Fe–Ga alloys // *Intermetallics*. 2022. Vol. 145. Article number 107540. DOI: [10.1016/j.intermet.2022.107540](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107540).
4. Gou Junming, Ma Tianyu, Qiao Ruihua, Yang Tianzi, Liu Feng, Ren Xiaobing. Dynamic precipitation and the resultant magnetostriction enhancement in [001]-oriented Fe–Ga alloys // *Acta Materialia*. 2021. Vol. 206. Article number 116631. DOI: [10.1016/j.actamat.2021.116631](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116631).
5. Na Suok-Min, Flatau A.B. Single grain growth and large magnetostriction in secondarily recrystallized Fe–Ga thin sheet with sharp Goss (011)[100] orientation // *Scripta Materialia*. 2012. Vol. 66. № 5. P. 307–310. DOI: [10.1016/J.SCRIPTAMAT.2011.11.020](https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2011.11.020).
6. Xing Q., Du Y., McQueeney R.J., Lograsso T.A. Structural investigations of Fe–Ga alloys: Phase relations and magnetostrictive behavior // *Acta Materialia*. 2008. Vol. 56. № 16. P. 4536–4546. DOI: [10.1016/j.actamat.2008.05.011](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.05.011).
7. Qi Qingli, Li Jiheng, Mu Xing, Ding Zhiyi, Bao Xiaoqian, Gao Xuexu. Microstructure evolution, magnetostrictive and mechanical properties of $(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{99.9}(\text{NbC})_{0.1}$ alloy ultra-thin sheets // *Journal of Materials Science*. 2020. Vol. 55. P. 2226–2238. DOI: [10.1007/s10853-019-04057-8](https://doi.org/10.1007/s10853-019-04057-8).
8. Milyutin V.A., Gervasyeva I.V., Shishkin D.A., Beaugnon E. Structure and texture in rolled $\text{Fe}_{82}\text{Ga}_{18}$ and $(\text{Fe}_{82}\text{Ga}_{18})_{99}\text{B}_1$ alloys after annealing under high magnetic field // *Physica B: Condensed Matter*. 2022. Vol. 639. Article number 413994. DOI: [10.1016/j.physb.2022.413994](https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413994).
9. Milyutin V.A., Gervasyeva I.V. Formation of crystallographic texture in Fe–Ga alloys during various types of plastic deformation and primary recrystallization // *Materials Today Communications*. 2021. Vol. 27. Article number 102193. DOI: [10.1016/j.mtcomm.2021.102193](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102193).
10. Fu Q., Sha Y.H., Zhang F., Esling C., Zuo L. Correlative effect of critical parameters for η recrystallization texture development in rolled $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ sheet: Modeling and experiment // *Acta Materialia*. 2019. Vol. 167. P. 167–180. DOI: [10.1016/j.actamat.2019.01.043](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.043).
11. Li J.H., Gao X.X., Zhu J., Bao X.Q., Xia T., Zhang M.C. Ductility, texture and large magnetostriction of Fe–Ga-based sheets // *Scripta Materialia*. 2010. Vol. 63. № 2. P. 246–249. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2010.03.068](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.03.068).
12. He Zhenghua, Liu Jiande, Zhu Xiaofei, Zhai Xinya, Sha Yuhui, Hao Hongbo, Chen Lijia. Secondary recrystallization of $\{310\}<001>$ texture and enhanced magnetostriction in Fe–Ga alloy thin sheet // *Journal of Material Research and Technology*. 2023. Vol. 22. P. 1868–1877. DOI: [10.1016/j.jmrt.2022.12.038](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.12.038).
13. He Zhenghua, Zhai Xinya, Sha Yuhui, Zhu Xiaofei, Chen Sihao, Hao Hongbo, Chen Lijia, Li Feng, Zuo Liang. Secondary recrystallization of Goss texture in one-stage cold rolled Fe–Ga thin sheets via a large

- rolling reduction // *AIP Advances*. 2023. Vol. 13. № 2. Article number 025035. DOI: [10.1063/9.0000407](https://doi.org/10.1063/9.0000407).
14. Mehdi M., He Youliang, Hilinski E.J., Kestens L.A.I., Edrissy A. The evolution of cube ($\{001\}\langle 100\rangle$) texture in non-oriented electrical steel // *Acta Materialia*. 2020. Vol. 185. P. 540–554. DOI: [10.1016/j.actamat.2019.12.024](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.024).
 15. Mehdi M., He Youliang, Hilinski E.J., Edrissy A. Effect of skin pass rolling reduction rate on the texture evolution of a non orientated electrical steel after inclined cold rolling // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. Vol. 429. P. 148–160. DOI: [10.1016/j.jmmm.2017.01.020](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.01.020).
 16. Fang F., Lu X., Zhang Y.X., Wang Y., Jiao H.T., Cao G.M., Yuan G., Xu Y.B., Misra R.D.K., Wang G.D. Influence of cold rolling direction on texture, inhibitor and magnetic properties in strip-cast grain-oriented 3% silicon steel // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. Vol. 424. P. 339–346. DOI: [10.1016/j.jmmm.2016.10.086](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.086).
 17. He Youliang, Hilinski E.J. Textures of non-oriented electrical steel sheets produced by skew cold rolling and annealing // *Metals (Basel)*. 2022. Vol. 12. № 1. Article number 17. DOI: [10.3390/met12010017](https://doi.org/10.3390/met12010017).
 18. Milyutin V.A., Gervasyeva I.V., Davidov D.I., Nikiforova S.M. Centrifugal Casting of Fe₈₂Ga₁₈ Alloy as a Tool of Mechanical Properties Improvement // *Metalurgical and Materials Transactions A*. 2021. Vol. 52. P. 3684–3688. DOI: [10.1007/s11661-021-06348-9](https://doi.org/10.1007/s11661-021-06348-9).
 19. Gervasyeva I.V., Khlebnikova Yu.V., Makarova M.V., Dolgikh D.V., Suaridze T.R. Crystallographic texture of tape substrates for HTSC from Cu-40%Ni alloy with additives of refractory elements // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 921. Article number 166156. DOI: [10.1016/j.jallcom.2022.166156](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166156).
 20. Harase J., Shimizu R., Takahashi N. Mechanism of Goss Secondary Recrystallization in Grain Orientated Silicon Steel // *Texture and Microstructures*. 1991. Vol. 14–18. P. 679–684.
- REFERENCES**
1. Golovin I.S., Palacheva V.V., Mohamed A.K., Balagurov A.M. Structure and properties of Fe–Ga alloys as promising materials for electronics. *The Physics of Metals and Metallography*, 2020, vol. 121, no. 9, pp. 851–893. DOI: [10.1134/S0031918X20090057](https://doi.org/10.1134/S0031918X20090057).
 2. Zhang Yiqun, Gou Junming, Yang Tianzi, Ke Yubin, Ma Tianyu. Non-Equilibrium Time-Temperature-Transformation Diagram for Enhancing Magnetostriction of Fe–Ga Alloys. *Acta Materialia*, 2022, vol. 244, article number 118548. DOI: [10.1016/j.actamat.2022.118548](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118548).
 3. Mohamed A.K., Palacheva V.V., Cheverikin V.V. et al. Low-temperature metastable-to-equilibrium phase transitions in Fe–Ga alloys. *Intermetallics*, 2022, vol. 145, article number 107540. DOI: [10.1016/j.intermet.2022.107540](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107540).
 4. Gou Junming, Ma Tianyu, Qiao Ruihua, Yang Tianzi, Liu Feng, Ren Xiaobing. Dynamic precipitation and the resultant magnetostriction enhancement in [001]-oriented Fe–Ga alloys. *Acta Materialia*, 2021, vol. 206, article number 116631. DOI: [10.1016/j.actamat.2021.116631](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116631).
 5. Na Suok-Min, Flatau A.B. Single grain growth and large magnetostriction in secondarily recrystallized Fe–Ga thin sheet with sharp Goss (011)[100] orientation. *Scripta Materialia*, 2012, vol. 66, no. 5, pp. 307–310. DOI: [10.1016/J.SCRIPTAMAT.2011.11.020](https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2011.11.020).
 6. Xing Q., Du Y., McQueeney R.J., Lograsso T.A. Structural investigations of Fe–Ga alloys: Phase relations and magnetostrictive behavior. *Acta Materialia*, 2008, vol. 56, no. 16, pp. 4536–4546. DOI: [10.1016/j.actamat.2008.05.011](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.05.011).
 7. Qi Qingli, Li Jiheng, Mu Xing, Ding Zhiyi, Bao Xiaoqian, Gao Xuexu. Microstructure evolution, magnetostrictive and mechanical properties of (Fe₈₃Ga₁₇)_{99.9}(NbC)_{0.1} alloy ultra-thin sheets. *Journal of Materials Science*, 2020, vol. 55, pp. 2226–2238. DOI: [10.1007/s10853-019-04057-8](https://doi.org/10.1007/s10853-019-04057-8).
 8. Milyutin V.A., Gervasyeva I.V., Shishkin D.A., Beaunon E. Structure and texture in rolled Fe₈₂Ga₁₈ and (Fe₈₂Ga₁₈)₉₉B₁ alloys after annealing under high magnetic field. *Physica B: Condensed Matter*, 2022, vol. 639, article number 413994. DOI: [10.1016/j.physb.2022.413994](https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413994).
 9. Milyutin V.A., Gervasyeva I.V. Formation of crystallographic texture in Fe–Ga alloys during various types of plastic deformation and primary recrystallization. *Materials Today Communications*, 2021, vol. 27, article number 102193. DOI: [10.1016/j.mtcomm.2021.102193](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102193).
 10. Fu Q., Sha Y.H., Zhang F., Esling C., Zuo L. Correlative effect of critical parameters for η recrystallization texture development in rolled Fe₈₁Ga₁₉ sheet: Modeling and experiment. *Acta Materialia*, 2019, vol. 167, pp. 167–180. DOI: [10.1016/j.actamat.2019.01.043](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.043).
 11. Li J.H., Gao X.X., Zhu J., Bao X.Q., Xia T., Zhang M.C. Ductility, texture and large magnetostriction of Fe–Ga-based sheets. *Scripta Materialia*, 2010, vol. 63, no. 2, pp. 246–249. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2010.03.068](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.03.068).
 12. He Zhenghua, Liu Jiande, Zhu Xiaofei, Zhai Xinya, Sha Yuhui, Hao Hongbo, Chen Lijia. Secondary recrystallization of $\{310\}\langle 001\rangle$ texture and enhanced magnetostriction in Fe–Ga alloy thin sheet. *Journal of Material Research and Technology*, 2023, vol. 22, pp. 1868–1877. DOI: [10.1016/j.jmrt.2022.12.038](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.12.038).
 13. He Zhenghua, Zhai Xinya, Sha Yuhui, Zhu Xiaofei, Chen Sihao, Hao Hongbo, Chen Lijia, Li Feng, Zuo Liang. Secondary recrystallization of Goss texture in one-stage cold rolled Fe–Ga thin sheets via a large rolling reduction. *AIP Advances*, 2023, vol. 13, no. 2, article number 025035. DOI: [10.1063/9.0000407](https://doi.org/10.1063/9.0000407).
 14. Mehdi M., He Youliang, Hilinski E.J., Kestens L.A.I., Edrissy A. The evolution of cube ($\{001\}\langle 100\rangle$) texture in non-oriented electrical steel. *Acta Materialia*, 2020, vol. 185, pp. 540–554. DOI: [10.1016/j.actamat.2019.12.024](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.024).
 15. Mehdi M., He Youliang, Hilinski E.J., Edrissy A. Effect of skin pass rolling reduction rate on the texture evolution of a non orientated electrical steel after inclined cold rolling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, vol. 429, pp. 148–160. DOI: [10.1016/j.jmmm.2017.01.020](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.01.020).

16. Fang F., Lu X., Zhang Y.X., Wang Y., Jiao H.T., Cao G.M., Yuan G., Xu Y.B., Misra R.D.K., Wang G.D. Influence of cold rolling direction on texture, inhibitor and magnetic properties in strip-cast grain-oriented 3% silicon steel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, vol. 424, pp. 339–346. DOI: [10.1016/j.jmmm.2016.10.086](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.086).
17. He Youliang, Hilinski E.J. Textures of non-oriented electrical steel sheets produced by skew cold rolling and annealing. *Metals (Basel)*, 2022, vol. 12, no. 1, article number 17. DOI: [10.3390/met12010017](https://doi.org/10.3390/met12010017).
18. Milyutin V.A., Gervasyeva I.V., Davidov D.I., Nikiforova S.M. Centrifugal Casting of Fe₈₂Ga₁₈ Alloy as a Tool of Mechanical Properties Improvement. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2021, vol. 52, pp. 3684–3688. DOI: [10.1007/s11661-021-06348-9](https://doi.org/10.1007/s11661-021-06348-9).
19. Gervasyeva I.V., Khlebnikova Yu.V., Makarova M.V., Dolgikh D.V., Suaridze T.R. Crystallographic texture of tape substrates for HTSC from Cu-40%Ni alloy with additives of refractory elements. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 921, article number 166156. DOI: [10.1016/j.jallcom.2022.166156](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166156).
20. Harase J., Shimizu R., Takahashi N. Mechanism of Goss Secondary Recrystallization in Grain Orientated Silicon Steel. *Texture and Microstructures*, 1991, vol. 14-18, pp. 679–684.

Quantitative analysis of deformation texture and primary recrystallization after inclined rolling and annealing of the (Fe₈₃Ga₁₇)₉₉B₁ magnetostrictive alloy

© 2023

Ivan R. Strizhachenko*¹, engineerIrina V. Gervasyeva², Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), leading researcherVasily A. Milyutin³, PhD (Physics and Mathematics), senior researcherDenis I. Devyaterikov⁴, PhD (Physics and Mathematics), researcher

M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg (Russia)

*E-mail: strizhachenko@imp.uran.ru¹ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-5217-230X>²ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8928-1707>³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5808-3959>⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6909-7678>

Received 23.06.2023

Accepted 14.11.2023

Abstract: The Fe–Ga alloy is a promising magnetostrictive material thanks to of the optimal combination of functional properties and relatively low price due to the absence of rare-earth elements in the composition. To obtain the maximum magnetostriction in Fe–Ga polycrystals, it is necessary to create a crystallographic texture with a predominance of the <100> direction, since the tetragonal magnetostriction constant is the largest. Traditional methods of thermomechanical treatment do not lead to the formation of such a texture in a bcc alloy. In this paper, for the first time, the authors propose to use inclined rolling to increase the proportion of favorable texture components. Warm rolling with a deformation degree of 70 % was carried out at angles of 0, 30 and 90° to the direction of hot rolling. The deformation texture was examined using X-ray texture analysis and the texture and structure of the material after recrystallization was analyzed by electron backscatter diffraction (EBSD) on a scanning electron microscope. Quantitative texture analysis was carried out using the orientation distribution function (ODF) method using the ATEX software. The volume fraction of some texture components was calculated. The study shows that a significant change in the deformation textures and primary recrystallization occurs during rolling at an angle of 90°. The sample after such rolling contains the largest amount of the planar component {100}. The study identified a relationship between the texture of deformation and recrystallization in Fe–Ga: to increase the proportion of components with the <001> crystallographic direction during recrystallization, the presence of planar components {111} in the deformation texture is necessary, which is associated with the predominant growth of favorable components in the deformation matrix with such a texture.

Keywords: Fe–Ga alloy; (Fe₈₃Ga₁₇)₉₉B₁ alloy; texture quantitative analysis; inclined rolling; primary recrystallization; magnetostriction.

Acknowledgments: The work was supported by the grant of the President of the Russian Federation for young scientists – PhDs (No. MK-344.2022.4) and within the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (code “Magnet”, No. 122021000034–9).

Electron microscopic studies were carried out at the Collaborative Access Center “Testing Center of Nanotechnology and Advanced Materials” of the M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS (Yekaterinburg, Russia).

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: Strizhachenko I.R., Gervasyeva I.V., Milyutin V.A., Devyaterikov D.I. Quantitative analysis of deformation texture and primary recrystallization during angular rolling and annealing of the (Fe₈₃Ga₁₇)₉₉B₁ magnetostrictive alloy. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 4, pp. 121–128. DOI: [10.18323/2782-4039-2023-4-66-11](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2023-4-66-11).

НАШИ АВТОРЫ

Автократова Елена Викторовна, кандидат технических наук,
старший научный сотрудник.
Адрес: Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
450001, Россия, г. Уфа, ул. Степана Халтурина, 39.
E-mail: avtokratova@imsp.ru

Арышенский Евгений Владимирович, доктор технических наук, доцент,
старший научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии
и обработки изображений, ведущий научный сотрудник.
Адрес 1: Сибирский государственный индустриальный университет,
654007, Россия, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42.
Адрес 2: Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева,
443086, Россия, г. Самара, Московское шоссе, 34.
E-mail: arishenskiy_ev@sibsiu.ru

Афанасьев Максим Анатольевич, научный сотрудник
НИИ прогрессивных технологий.
Адрес: Тольяттинский государственный университет,
445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.
E-mail: alexey.danyuk@gmail.com

Брилевский Александр Игоревич, младший научный сотрудник
НИИ прогрессивных технологий.
Адрес: Тольяттинский государственный университет,
445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.
E-mail: alexandrbril@yandex.ru

Быкова Татьяна Михайловна, кандидат технических наук,
старший научный сотрудник.
Адрес: Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова
Уральского отделения РАН,
620049, Россия, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34.
E-mail: tatiana_8801@mail.ru

Валеев Иршат Шамилович, кандидат технических наук,
научный сотрудник.
Адрес: Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
450001, Россия, г. Уфа, ул. Степана Халтурина, 39.
E-mail: valeevs@mail.ru

Валеева Айгуль Хамматовна, кандидат технических наук,
научный сотрудник.
Адрес: Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
450001, Россия, г. Уфа, ул. Степана Халтурина, 39.
E-mail: valeevs@mail.ru

Гервасьева Ирина Владимировна, доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник.
Адрес: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения РАН,
620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18.
E-mail: gervasy@imp.uran.ru

Голубев Роман Александрович, младший научный сотрудник, аспирант.
Адрес 1: Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси,
210009, Республика Беларусь, г. Витебск, пр-т Генерала Людникова, 13.
Адрес 2: Российский университет дружбы народов,
117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.
E-mail: asdfdss.asdasf@yandex.ru

Голубков Павел Евгеньевич, кандидат технических наук,
доцент кафедры «Информационно-измерительная техника и метрология».
Адрес: Пензенский государственный университет,
440026, Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40.
E-mail: golpavpnz@yandex.ru

Данюк Алексей Валериевич, кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий.
Адрес: Тольяттинский государственный университет,
445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.
E-mail: alexey.danyuk@gmail.com

Девятериков Денис Игоревич, кандидат физико-математических наук,
научный сотрудник.
Адрес: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения РАН,
620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18.
E-mail: devidor@imp.uran.ru

Денисов Владимир Викторович, кандидат технических наук,
заведующий лабораторией пучково-плазменной инженерии поверхности.
Адрес: Институт сильноточной электроники СО РАН,
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3.
E-mail: volodyadenisov@yandex.ru

Ильясов Рафис Раисович, младший научный сотрудник.
Адрес: Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
450001, Россия, г. Уфа, ул. Степана Халтурина, 39.
E-mail: diesel874@yandex.ru

Карамышев Константин Юрьевич, инженер
лаборатории прецизионных сплавов и интерметаллидов.
Адрес: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения РАН,
620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18.
E-mail: karamyshev@imp.uran.ru

Коновалов Сергей Валерьевич, доктор технических наук, профессор,
проректор по научной и инновационной деятельности, главный научный сотрудник.
Адрес 1: Сибирский государственный индустриальный университет,
654007, Россия, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42.
Адрес 2: Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева,
443086, Россия, г. Самара, Московское шоссе, 34.
E-mail: konovalov@sibsru.ru

Критченков Андрей Сергеевич, доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник.
Адрес 1: Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси,
210009, Республика Беларусь, г. Витебск, пр-т Генерала Людникова, 13.
Адрес 2: Российский университет дружбы народов,
117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.
E-mail: platinist@mail.ru

Критченков Илья Сергеевич, кандидат химических наук,
старший научный сотрудник.
Адрес 1: Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси,
210009, Республика Беларусь, г. Витебск, пр-т Генерала Людникова, 13.
Адрес 2: Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9.
E-mail: ilya.kritchenkov@gmail.com

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

Крымский Станислав Вацлавович, кандидат технических наук, заведующий лабораторией.

Адрес: Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
450001, Россия, г. Уфа, ул. Степана Халтурина, 39.
E-mail: stkr_imsr@mail.ru

Лапшов Максим Александрович, инженер.

Адрес: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
443086, Россия, г. Самара, Московское шоссе, 34.
E-mail: lapshov.m.syz@gmail.com

Макаров Алексей Викторович, доктор технических наук, член-корреспондент РАН, заведующий отделом материаловедения и лабораторией механических свойств.

Адрес 1: Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова Уральского отделения РАН,
620049, Россия, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34.
Адрес 2: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН,
620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18.
E-mail: av-mak@yandex.ru

Макаров Владимир Викторович, научный сотрудник лаборатории цветных сплавов, младший научный сотрудник.

Адрес 1: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
443086, Россия, г. Самара, Московское шоссе, 34.
Адрес 2: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН,
620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18.
E-mail: makarov@imp.uran.ru

Малкин Кирилл Александрович, лаборант.

Адрес: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
443086, Россия, г. Самара, Московское шоссе, 34.
E-mail: malkin.ka@ssau.ru

Маркушев Михаил Вячеславович, доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией.

Адрес: Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
450001, Россия, г. Уфа, ул. Степана Халтурина, 39.
E-mail: mvmark@imsr.ru

Маслов Алексей Андреевич, лаборант кафедры технологии машиностроения.

Адрес: Уфимский университет науки и технологий,
450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.
E-mail: alexey.maslov2011@gmail.com

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

Милютин Василий Александрович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.
 Адрес: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
 Уральского отделения РАН,
 620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18.
 E-mail: v.a.milutin@gmail.com

Назаров Алмаз Юнирович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии машиностроения.
 Адрес: Уфимский университет науки и технологий,
 450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.
 E-mail: nazarov.ayu@ugatu.su

Николаев Алексей Александрович, ассистент кафедры технологии машиностроения.
 Адрес: Уфимский университет науки и технологий,
 450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.
 E-mail: nikolaev.aleksej95@gmail.com

Печерская Екатерина Анатольевна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Информационно-измерительная техника и метрология».
 Адрес: Пензенский государственный университет,
 440026, Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40.
 E-mail: pea1@list.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: Anpo186@gmail.com

Полунина Алиса Олеговна, научный сотрудник НИИ прогрессивных технологий.
 Адрес: Тольяттинский государственный университет,
 445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.
 E-mail: a.cheretaeva@tltsu.ru

Пугачева Наталья Борисовна, доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник.
 Адрес: Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова
 Уральского отделения РАН,
 620049, Россия, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34.
 E-mail: nat@imach.uran.ru

Рамазанов Камиль Нуруллаевич, доктор технических наук, заведующий кафедрой технологии машиностроения.
 Адрес: Уфимский университет науки и технологий,
 450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.
 E-mail: ramazanovkn@gmail.com

Распосиенко Дмитрий Юрьевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории цветных сплавов.
 Адрес: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
 Уральского отделения РАН,
 620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18.
 E-mail: dmitrijrasp@gmail.com

Рубаник Василий Васильевич, доктор технических наук, доцент, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, заведующий лабораторией физики металлов.
 Адрес: Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси,
 210009, Республика Беларусь, г. Витебск, пр-т Генерала Людникова, 13.
 E-mail: v.v.rubanik@tut.by

Рубаник Василий Васильевич м.л., доктор технических наук, доцент, директор.
Адрес: Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси,
210009, Республика Беларусь, г. Витебск, пр-т Генерала Людникова, 13.
E-mail: ita@vitebsk.by

Саврай Роман Анатольевич, кандидат технических наук,
заведующий лабораторией конструкционного материаловедения.
Адрес: Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова
Уральского отделения РАН,
620049, Россия, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34.
E-mail: ras@imach.uran.ru

Семёнов Анатолий Дмитриевич, доктор технических наук,
профессор кафедры «Информационно-измерительная техника и метрология».
Адрес: Пензенский государственный университет,
440026, Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40.
E-mail: sad-50@mail.ru

Сенаева Екатерина Игоревна, младший научный сотрудник.
Адрес: Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова
Уральского отделения РАН,
620049, Россия, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34.
E-mail: nata5-4@yandex.ru

Ситдиков Олег Шамилович, кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник.
Адрес: Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
450001, Россия, г. Уфа, ул. Степана Халтурина, 39.
E-mail: sitdikov.oleg.1967@mail.ru

Скорынина Полина Андреевна, младший научный сотрудник.
Адрес: Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова
Уральского отделения РАН,
620049, Россия, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34.
E-mail: polina.skorynina@mail.ru

Стрижаченко Иван Романович, инженер.
Адрес: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения РАН,
620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18.
E-mail: strizhachenko@imp.uran.ru

Шмаков Александр Николаевич, ведущий научный сотрудник.
Адрес 1: Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»,
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.
Адрес 2: Институт сильноточной электроники СО РАН,
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3.
E-mail: highres@mail.ru

OUR AUTHORS

Afanasyev Maksim Anatolyevich, researcher of the Research Institute of Advanced Technologies.
Address: Togliatti State University, 445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.
E-mail: alexey.danyuk@gmail.com

Aryshenskiy Evgeny Vladimirovich, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, senior researcher of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing, leading researcher.
Address 1: Siberian State Industrial University, 654007, Russia, Novokuznetsk, Kirov Street, 42.
Address 2: Academician S.P. Korolev Samara National Research University, 443086, Russia, Samara, Moskovskoye Shosse, 34.
E-mail: arishenskiy_ev@sibsiu.ru

Avtokratova Elena Viktorovna, PhD (Engineering), senior researcher.
Address: Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS, 450001, Russia, Ufa, Stepan Khalturin Street, 39.
E-mail: avtkratova@imsp.ru

Brilevskiy Aleksandr Igorevich, junior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies.
Address: Togliatti State University, 445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.
E-mail: alexandrbril@yandex.ru

Bykova Tatyana Mikhailovna, PhD (Engineering), senior researcher.
Address: Institute of Engineering Science of the Ural Branch of RAS, 620049, Russia, Yekaterinburg, Komsomolskaya Street, 34.
E-mail: tatiana_8801@mail.ru

Danyuk Aleksey Valerievich, 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: alexey.danyuk@gmail.com

Denisov Vladimir Viktorovich, PhD (Engineering), Head of Laboratory of Beam-Plasma Surface Engineering.
Address: Institute of High Current Electronics SB of RAS, 634055, Russia, Tomsk, Prospekt Akademicheskiiy, 2/3.
E-mail: volodyadenisov@yandex.ru

Devyaterikov Denis Igorevich, PhD (Physics and Mathematics), researcher.
Address: M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS, 620108, Russia, Yekaterinburg, Sofya Kovalevskaya Street, 18.
E-mail: devidor@imp.uran.ru

Gervasyeva Irina Vladimirovna, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), leading researcher.
Address: M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS, 620108, Russia, Yekaterinburg, Sofya Kovalevskaya Street, 18.
E-mail: gervasy@imp.uran.ru

Golubev Roman Aleksandrovich, junior researcher, postgraduate student.
Address 1: Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus, 210009, Republic of Belarus, Vitebsk, Prospekt Generala Ludnikova, 13.
Address 2: RUDN University (Peoples' Friendship University of Russia), 117198, Russia, Moscow, Miklukho-Maklai Street, 6.
E-mail: asdfdss.asdasf@yandex.ru

Golubkov Pavel Evgenievich, PhD (Engineering),
assistant professor of Chair “Information and Measuring Equipment and Metrology”.
Address: Penza State University,
440026, Russia, Penza, Krasnaya Street, 40.
E-mail: golpavpnz@yandex.ru

Ilyasov Rafis Raisovich, junior researcher.
Address: Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS,
450001, Russia, Ufa, Stepan Khalturin Street, 39.
E-mail: diesel874@yandex.ru

Karamyshev Konstantin Yurievich, engineer
of the Laboratory of Precision Alloys and Intermetallic Compounds.
Address: M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS,
620108, Russia, Yekaterinburg, Sofya Kovalevskaya Street, 18.
E-mail: karamyshev@imp.uran.ru

Konovalov Sergey Valeryevich, Doctor of Sciences (Engineer), Professor,
Vice-rector for Science and Innovative Activities, chief researcher.
Address 1: Siberian State Industrial University,
654007, Russia, Novokuznetsk, Kirov Street, 42.
Address 2: Academician S.P. Korolev Samara National Research University,
443086, Russia, Samara, Moskovskoye Shosse, 34.
E-mail: konovalov@sibsiu.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

Kritchenkov Andrey Sergeevich, Doctor of Sciences (Chemistry), leading researcher.
Address 1: Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus,
210009, Republic of Belarus, Vitebsk, Prospekt Generala Ludnikova, 13.
Address 2: RUDN University (Peoples' Friendship University of Russia),
117198, Russia, Moscow, Miklukho-Maklai Street, 6.
E-mail: platinist@mail.ru

Kritchenkov Ilya Sergeevich, PhD (Chemistry), senior researcher.
Address 1: Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus,
210009, Republic of Belarus, Vitebsk, Prospekt Generala Ludnikova, 13.
Address 2: St. Petersburg State University,
199034, Russia, St. Petersburg, Universitetskaya Naberezhnaya, 7–9.
E-mail: ilya.kritchenkov@gmail.com

Krymsky Stanislav Vatslavovich, PhD (Engineering), Head of laboratory.
Address: Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS,
450001, Russia, Ufa, Stepan Khalturin Street, 39.
E-mail: stkr_imspp@mail.ru

Lapshov Maksim Aleksandrovich, engineer.
Address: Academician S.P. Korolev Samara National Research University,
443086, Russia, Samara, Moskovskoye Shosse, 34.
E-mail: lapshov.m.syz@gmail.com

Makarov Aleksey Viktorovich, Doctor of Science (Engineering),
Corresponding Member of RAS, Head of Department of Materials Science,
Head of Laboratory of Mechanical Properties.
Address 1: Institute of Engineering Science of the Ural Branch of RAS,
620049, Russia, Yekaterinburg, Komsomolskaya Street, 34.
Address 2: M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS,
620108, Russia, Yekaterinburg, Sofya Kovalevskaya Street, 18.
E-mail: av-mak@yandex.ru

Makarov Vladimir Viktorovich, researcher
of the Laboratory of Non-ferrous Alloys, junior researcher.
Address 1: Academician S.P. Korolev Samara National Research University,
443086, Russia, Samara, Moskovskoye Shosse, 34.
Address 2: M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS,
620108, Russia, Yekaterinburg, Sofya Kovalevskaya Street, 18.
E-mail: makarov@imp.uran.ru

Malkin Kirill Aleksandrovich, laboratory assistant.
Address: Academician S.P. Korolev Samara National Research University,
443086, Russia, Samara, Moskovskoye Shosse, 34.
E-mail: malkin.ka@ssau.ru

Markushev Mikhail Vyacheslavovich, Doctor of Sciences (Engineering),
senior researcher, Head of laboratory.
Address: Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS,
450001, Russia, Ufa, Stepan Khalturin Street, 39.
E-mail: mvmark@imsp.ru

Maslov Aleksey Andreevich, laboratory assistant of Chair of Mechanical Engineering.
Address: Ufa University of Science and Technology,
450076, Russia, Ufa, Zaki Validi Street, 32.
E-mail: alexey.maslov2011@gmail.com

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@tltsu.ru

Milyutin Vasily Aleksandrovich, PhD (Physics and Mathematics),
senior researcher.
Address: M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS,
620108, Russia, Yekaterinburg, Sofya Kovalevskaya Street, 18.
E-mail: v.a.milutin@gmail.com

Nazarov Almaz Yunirovich, PhD (Engineering),
assistant professor of Chair of Mechanical Engineering.
Address: Ufa University of Science and Technology,
450076, Russia, Ufa, Zaki Validi Street, 32.
E-mail: nazarov.ayu@ugatu.su

Nikolaev Aleksey Aleksandrovich, assistant
of Chair of Mechanical Engineering.
Address: Ufa University of Science and Technology,
450076, Russia, Ufa, Zaki Validi Street, 32.
E-mail: nikolaev.aleksej95@gmail.com

Pecherskaya Ekaterina Anatolyevna, Doctor of Sciences (Engineering),
Professor, Head of Chair “Information and Measuring Equipment and Metrology”.
Address: Penza State University,
440026, Russia, Penza, Krasnaya Street, 40.
E-mail: peal@list.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

Polunina Alisa Olegovna, researcher of the Research Institute of Advanced Technologies.
Address: Togliatti State University,
445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.
E-mail: a.cheretaeva@tltsu.ru

Pugacheva Nataliya Borisovna, Doctor of Sciences (Engineering),
Associate Professor, chief researcher.
Address : Institute of Engineering Science of the Ural Branch of RAS,
620049, Russia, Yekaterinburg, Komsomolskaya Street, 34.
E-mail: nat@imach.uran.ru

Ramazanov Kamil Nurullaevich, Doctor of Sciences (Engineering),
Head of Chair of Mechanical Engineering.
Address: Ufa University of Science and Technology,
450076, Russia, Ufa, Zaki Validi Street, 32.
E-mail: ramazanovkn@gmail.com

Rasposienko Dmitry Yuryevich, PhD (Engineering),
senior researcher of the Laboratory of Non-ferrous Alloys.
Address: M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS,
620108, Russia, Yekaterinburg, Sofya Kovalevskaya Street, 18.
E-mail: dmitrijrasp@gmail.com

Rubanik Vasily Vasilievich, Doctor of Sciences (Engineering),
corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus,
Associate Professor, Head of Laboratory of Metal Physics.
Address: Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus,
210009, Republic of Belarus, Vitebsk, Prospekt Generala Ludnikova, 13.
E-mail: v.v.rubanik@tut.by

Rubanik Vasily Vasilievich Jr., Doctor of Sciences (Engineering),
Associate Professor, Director.
Address: Institute of Technical Acoustics of the National Academy of Sciences of Belarus,
210009, Republic of Belarus, Vitebsk, Prospekt Generala Ludnikova, 13.
E-mail: ita@vitebsk.by

Savrai Roman Anatolievich, PhD (Engineering),
Head of Laboratory of Constructional Material Science.
Address: Institute of Engineering Science of the Ural Branch of RAS,
620049, Russia, Yekaterinburg, Komsomolskaya Street, 34.
E-mail: ras@imach.uran.ru

Semenov Anatoly Dmitrievich, Doctor of Sciences (Engineering),
professor of Chair “Information and Measuring Equipment and Metrology”.
Address: Penza State University,
440026, Russia, Penza, Krasnaya Street, 40.
E-mail: sad-50@mail.ru

Senaeva Ekaterina Igorevna, junior researcher.
Address: Institute of Engineering Science of the Ural Branch of RAS,
620049, Russia, Yekaterinburg, Komsomolskaya Street, 34.
E-mail: nata5-4@yandex.ru

Shmakov Aleksandr Nikolaevich, leading researcher.
Address 1: Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis SB of RAS,
630090, Russia, Novosibirsk, Akademik Lavrentiev Prospekt, 5.
Address 2: Institute of High Current Electronics SB of RAS,
634055, Russia, Tomsk, Prospekt Akademicheskiiy, 2/3.
E-mail: highres@mail.ru

Sitdikov Oleg Shamilevich, PhD (Physics and Mathematics),
senior researcher.

Address: Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS,
450001, Russia, Ufa, Stepan Khalturin Street, 39.

E-mail: sitdikov.oleg.1967@mail.ru

Skorynina Polina Andreevna, junior researcher.

Address: Institute of Engineering Science of the Ural Branch of RAS,
620049, Russia, Yekaterinburg, Komsomolskaya Street, 34.

E-mail: polina.skorynina@mail.ru

Strizhachenko Ivan Romanovich, engineer.

Address: M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS,
620108, Russia, Yekaterinburg, Sofya Kovalevskaya Street, 18.

E-mail: strizhachenko@imp.uran.ru

Valeev Irshat Shamilovich, PhD (Engineering), researcher.

Address: Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS,
450001, Russia, Ufa, Stepan Khalturin Street, 39.

E-mail: valeevs@mail.ru

Valeeva Aigul Khammatovna, PhD (Engineering), researcher.

Address: Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS,
450001, Russia, Ufa, Stepan Khalturin Street, 39.

E-mail: valeevs@mail.ru

На обложке: Светлопольное изображение микроструктуры сплава $\text{Al}_{0,3}\text{Mg}_1\text{Si}_{0,3}\text{Sc}_{0,15}\text{Zr}$ после отжига по режиму (440 °C, 8 ч) + (500 °C, 0,5 ч) + (180 °C, 5 ч). Автор фото: В.В. Макаров, научный сотрудник лаборатории цветных сплавов (Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия).

On the cover: Light-field image of the $\text{Al}_{0.3}\text{Mg}_1\text{Si}_{0.3}\text{Sc}_{0.15}\text{Zr}$ alloy microstructure after annealing at (440 °C, 8 h) + (500 °C, 0.5 h) + (180 °C, 5 h). Author of the photo: V.V. Makarov, researcher of the Laboratory of Non-ferrous Alloys (M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia).