

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



\$

Y



ISSN 0021-3438 (Print) ISSN 2412-8783 (Online)

# Izvestiya **Non-Ferrous Metallurgy**

**Scientific and Technical Journal** No. 6. 2020

# известия вузов ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print) ISSN 2412-8783 (Online)

6 • 2020

Научно-технический журнал Основан в 1958 г. Выходит 6 раз в год

# IZVESTIYA. NON-FERROUS METALLURGY

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней.

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

Избранные статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (издается американским издательством «Allerton Press, Inc.») — ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

Электронный вариант RJNFM с 2007 г. размещается на платформе издательства «Springer»: http://link.springer.com/journal/11981

#### Редакция журнала

Фактический адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС» (корп. 4г, оф. 203)

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

Тел.: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: http://cvmet.misis.ru

Ведущий редактор: Соснина О.В.

Выпускающий редактор: Кудинова А.А.

**Дизайн и верстка:** Легкая Е.А.

#### Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Электронные версии отдельных статей или журнала в целом доступны на сайтах: http://cvmet.misis.ru/index.php/jour http:// www.kalvis.ru

Перепечатка материалов и использование их в любой форме, в том числе в электронных СМИ, возможны только с письменного разрешения редакции

Формат 60×88 <sup>1</sup>/8. Печ. л. 11,75 Подписано в печать 14.12.2020 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г. Перерегистрация 10.06.2016 г. ПИ № ФС77-22637



© «Известия вузов. Цветная металлургия», НИТУ МИСиС, ООО «Калвис», 2000 г.

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2020 г.

#### Учредители

#### ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"»

**Адрес:** 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4 http://www.misis.ru

#### ООО «Калвис» (издательство)

Фактический адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405) Почтовый адрес: 119991, Москва, а/я 28 для ООО «Калвис» http://www.kalvis.ru

#### Главный редактор

Левашов Е.А. — докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

#### Заместитель главного редактора

Игнаткина В.А. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

#### Редакционная коллегия

Ананьев М.В. – докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург Белов Н.А. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва Вольдман Г.М. – докт. хим. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва Гречников Ф.В. – локт. техн. наук. акал. РАН. проф., СНИУ. Самара Гундеров Д.В. – докт. физ.-мат. наук, ИФМК УНЦ РАН, Уфа Деев В.Б. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва Денисов В.М. – докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск **Дробот Д.В.** – докт. хим. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва Зайков Ю.П. – докт. хим. наук, проф., ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург Залавутдинов Р.Х. – канд. физ.-мат.наук, ИФХЭ РАН, Москва Мамяченков С.В. – докт. техн. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург Мансуров З.А. – докт. хим. наук, проф., Институт проблем горения, Алматы, Казахстан Медведев А.С. – докт. техн. наук, проф., АО «Аркминерал-Ресурс», Москва Набойченко С.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ, Екатеринбург Немчинова Н.В. – докт. техн. наук, проф., ИРНИТУ, Иркутск Никитин К.В. – докт. техн. наук, проф., СамГТУ, Самара Поляков П.В. – докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск Рычков В.Н. – докт. хим. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург Салищев Г.А. – докт. техн. наук, проф., НИУ «БелГУ», Белгород Сизяков В.М. – докт. техн. наук, проф., СПГУ, Санкт-Петербург Страумал Б.Б. – докт. физ.-мат. наук, проф., ИФТТ РАН, Черноголовка, Московская обл. Ткачева О. Ю. – докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург Хина Б.Б. – докт. физ.-мат. наук, доц., ФТИ НАН Беларуси, Минск, Беларусь Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, НИТУ «МИСиС», Москва Abhilash - Dr., Ph.D., CSIR - National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India Louzguine D.V. - Prof., Dr., Tohoku University, Japan Oye H.A. - Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway Rudolph Martin - Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology, Freiberg, Germany Sadoway D. - Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA Stopic Srecko - Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany Verhaege M. - Prof., Dr., University of Gent, Belgium Xanthopoulou G. - Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece Yerokhin A.L. - Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom Yücel Onuralp - Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey Zinigrad M. - Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

Zouboulis A.I. - Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

# IZVESTIYA VUZOV TSVETNAYA METALLURGIYA

ISSN 0021-3438 (Print) ISSN 2412-8783 (Online)

6 • 2020

Scientific and Technical Journal Founded in 1958 6 numbers per year

# IZVESTIYA. NON-FERROUS METALLURGY

Journal is included into the list of the scientific journals recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations.

Abstracting/Indexing: RSCI (Russian Science Citation Index) to Web of Science platform, VINITI Database (Abstract Journal), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

The selected articles are being translated into English and published into «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (American publisher «Allerton Press, Inc.»): ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

The electronic version of RJNFM is placed starting from 2007 at the platform of «Springer» publisher by address http://link.springer.com/journal/11981

#### **Editorial Staff**

Editorial office address: off. 203, NUST «MISIS», Leninskii pr. 4g, Moscow, 119991 Russia

Address for correspondence: «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (box 164), NUST «MISIS», Leninskii pr. 4, Moscow, 119991 Russia

Phone: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Internet address: http://cvmet.misis.ru

Leading editor: Sosnina O.V.

Executive editor: Kudinova A.A. Layout designer: Legkaya E.A.

#### Subscription

Ural-Press Agency

Online version: http://cvmet.misis.ru/index.php/jour http://www.kalvis.ru

This publication may not be reproduced in any form without permission

Format 60x88 1/8. Quires 11,75 Signed print 14.12.2020

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997) Re-registration PI No. FS77-22637 (10.06.2016)



© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», 2020

#### Founders

National University of Science and Technology «MISIS» Address: NUST «MISIS», Leninskii pr. 4, Moscow, 119991 Russia

Internet address: http://www.misis.ru

LLC «Kalvis» (Publisher)

Actual address: off. 405, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119991 Russia Address for correspondence: p/o box 28, LLC «Kalvis», Moscow, 119991 Russia Internet address: http://www.kalvis.ru

#### **Editor-in-Chief**

Levashov E.A. — Prof., Dr. Sci., Akad. of RANS, Head of Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, and Head of SHS Centre, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

#### **Deputy Editor**

Ignatkina V.A. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

#### **Editorial Board**

Abhilash - Dr., Ph.D., CSIR - National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India Ananyey M.V. - Prof., Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS. Ekaterinburg, Russia Belov N.A. - Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Deev V.B. - Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Denisov V.M. - Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia Drobot D.V. - Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia Grechnikov F.V. - Prof., Dr. Sci., Acad. of RAS, Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia Gunderov D.V. - Dr. Sci., Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia Khina B.B. - Dr. Sci., The Physical-Techical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus Louzguine D.V. - Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Japan Mamvachenkov S.V. - Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia Mansurov Z.A. - Dr. Sci., Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan Medvedev A.S. - Prof., Dr. Sci., JSC «Arcmineral-Resource», Moscow, Russia Naboichenko S.S. – Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia Nemchinova N.V. - Prof., Dr. Sci., Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia Nikitin K.V. - Prof., Dr. Sci., Samara State Technical University, Samara, Russia Oye H.A. - Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway Polyakov P.V. - Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia Richkov V.N. - Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia Rudolph Martin – Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology, Freiberg, Germany Sadoway D. - Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA Salishchev G.A. - Prof., Dr. Sci., Belgorod National Research University, Belgorod, Russia Shtansky D.V. - Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Sizyakov V.M. - Prof., Dr. Sci., Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia Stopic Srecko – Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany Straumal B.B. - Prof., Dr. Sci., Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow region Tkacheva O.Yu. - Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia Verhaege M. - Prof., Dr., University of Gent, Belgium Vol'dman G.M. - Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia Xanthopoulou G. - Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece Yerokhin A.L. - Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom Yücel Onuralp - Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey Zaikov Yu.P. - Prof., Dr. Sci. Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia Zalavutdinov R.Kh. - Cand. Sci., A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia Zinigrad M. - Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel Zouboulis A.I. - Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

# СОДЕРЖАНИЕ

# Металлургия редких и благородных металлов

4 Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., Короткова Н.А. Актуальные тенденции применения редкоземельных металлов и их соединений в производстве магнитных и люминесцентных материалов

#### Обработка металлов давлением

- 24 Константинов И.Л., Потапов Д.Г., Сидельников С.Б., Ворошилов Д.С., Горохов Ю.В., Катрюк В.П. Компьютерное моделирование процесса получения штампованной заготовки из сплава АК4-1 для поршня двигателя внутреннего сгорания
- 32 Та Динь Суан, Шереметьев В.А., Комаров В.С., Кудряшова А.А., Галкин С.П., Андреев В.А., Прокошкин С.Д., Браиловский В.

Сравнительное исследование горячей радиальносдвиговой прокатки заготовок из сверхупругого сплава системы Ti–Zr–Nb и серийного сплава BT6 методом QForm-моделирования

 44 Гречников Ф.В., Ерисов Я.А., Сурудин С.В., Разживин В.А.
 Разработка реологической модели горячей деформации на примере алюминий-литиевых

деформации на примере алюминии-литиевь сплавов 1424 и В-1461

#### Металловедение и термическая обработка

- 52 Страумал Б.Б., Горнакова А.С., Кильмаметов А.Р., Рабкин Е., Анисимова Н.Ю., Киселевский М.В. Сплавы для медицинских применений на основе β-титана
- 65 Багмутов В.П., Водопьянов В.И., Захаров И.Н., Денисевич Д.С., Романенко М.Д., Назаров Н.Г. Влияние поверхностного упрочнения комбинированными термосиловыми воздействиями на усталостную долговечность и разрушение титанового сплава ВТ22
- 76 Логинова И.С., Сазера М.В., Попов Н.А., Поздняков А.В., Солонин А.Н. Особенности структурообразования в сплаве системы AI-Fe-Mn при кристаллизации с различными скоростями охлаждения
- 87 Бусурина М.Л., Сычёв А.Е., Карпов А.В., Сачкова Н.В., Ковалёв И.Д. Синтез интерметаллидного сплава на основе системы Си–Ті–АІ. Структурно-фазовый анализ и электрофизические свойства

# CONTENTS

#### Metallurgy of Rare and Precious Metals

4 Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A., Petrova K.V., Korotkova N.A. Topical trends in the application of rare-earth metals and their compounds in the production of magnetic and luminescent materials

#### **Pressure Treatment of Metals**

- Konstantinov I.L., Potapov D.G., Sidelnikov S.B., Voroshilov D.S., Gorokhov Yu.V., Katryuk V.P.
   Computer simulation of the technology for AK4-1 alloy die forging production for an internal combustion engine piston
- 32 Ta Dinh Xuan, Sheremetyev V.A., Komarov V.S., Kudryashova A.A., Galkin S.P., Andreev V.A., Prokoshkin S.D., Brailovski V. Comparative study of superelastic Ti–Zr–Nb and commercial VT6 alloy billets by QForm simulation
- Grechnikov F.V., Erisov Ya.A., Surudin S.V., Razzhivin V.A.
   Development of hot deformation rheological model as exemplified by 1424 and V-1461 aluminum-lithium alloys

#### Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 52 Straumal B.B., Gornakova A.S., Kilmametov A.R., Rabkin E., Anisimova N.Yu., Kiselevsky M.V. β-Ti-based alloys for medical applications
- 65 Bagmutov V.P., Vodopyanov V.I., Zakharov I.N., Denisevich D.S., Romanenko M.D., Nazarov N.G. Influence of surface hardening by combined thermal force impacts on VT22 titanium alloy fatigue life and damage
- 76 Loginova I.S., Sazerat M.V., Popov N.A., Pozdniakov A.V., Solonin A.N.
   Features of structure formation in AI–Fe–Mn alloy during crystallization at different cooling rates
- 87 Busurina M.L., Sytschev A.E., Karpov A.V., Sachkova N.V., Kovalev I.D. Synthesis of Cu–Ti–Al-based intermetallic alloy. Structural phase analysis and electrophysical properties

УДК: 54.02 + 54.05

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-4-23

# АКТУАЛЬНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАГНИТНЫХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2020 г. В.Б. Барановская, Ю.А. Карпов, К.В. Петрова, Н.А. Короткова

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 09.06.20 г., доработана 02.07.20 г., подписана в печать 24.08.20 г.

Аннотация: Рассмотрены современные тенденции применения редкоземельных металлов (РЗМ) в двух важнейших научно-технических сферах – производстве магнитных и люминесцентных материалов. Показано, что именно РЗМ придают этой продукции уникальные свойства. Систематизирована информация по содержанию матричных и легирующих компонентов, их влиянию на достижение требуемых характеристик наиболее востребованных магнитных материалов. Описаны перспективы новых комбинаций РЗМ в дальнейшем прогрессе производства магнитных материалов различного назначения. Наряду с традиционными композициями кобальт-самарий и неодим-железо-бор разработаны новые магнитные материалы с повышенными гистерезисными свойствами и температурно-временной стабильностью, синтезированы фазы с переменной валентностью, которые используются в качестве элементов памяти в информационных системах. Также рассмотрены и обобщены результаты исследований в другой важной области применения РЗМ – создании люминесцентных материалов. Люминофоры на основе соединений редкоземельных металлов используются в производстве ртутных ламп высокого давления с улучшенными характеристиками, рентгеновских экранов, люминесцентных ламп высокого и низкого давлений, экранов электронно-оптических преобразователей. Узкополосные люминофоры на основе соединений РЗМ представляют интерес для ламп, применяемых в растениеводстве, особенно для районов с холодным климатом, где круглогодичное выращивание растений возможно только при применении дополнительных источников излучения. Выявлены тенденции синтеза люминесцентных материалов с использованием различных РЗМ и их комбинаций. Акцентировано внимание на необходимости использования химически чистых прекурсоров РЗМ при создании таких материалов. Отмечена перспективность создания нанолюминофоров, а также совершенствования способов синтеза и методов диагностики.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, магнитные материалы, люминофоры, легирующие компоненты.

Барановская В.Б. – докт. хим. наук., вед. науч. сотрудник лаборатории химического анализа ИОНХ РАН

(119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 31). E-mail: baranovskaya@list.ru.

Карпов Ю.А. – докт. хим. наук, проф., акад. РАН, гл. науч. сотрудник лаборатории химического анализа ИОНХ РАН.

**Петрова К.В.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник Центра коллективного пользования ИОНХ РАН. E-mail: gkv007@mail.ru.

Короткова Н.А. – аспирант ИОНХ РАН. E-mail: natalya.korotkova.95@mail.ru.

Для цитирования: Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., Короткова Н.А. Актуальные тенденции применения редкоземельных металлов и их соединений в производстве магнитных и люминесцентных материалов. Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. No. 6. C. 4–23. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-4-23.

# Topical trends in the application of rare-earth metals and their compounds in the production of magnetic and luminescent materials

#### V.B. Baranovskaya, Yu.A. Karpov, K.V. Petrova, N.A. Korotkova

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS), Moscow, Russia

Received 09.06.2020, revised 02.07.2020, accepted for publication 24.08.2020

**Abstract:** This review is devoted to the review of current trends in the use of rare-earth metals (REM) in two major scientific and technical fields – the production of magnetic and luminescent materials. The reviews show that it is REM that gives this product unique properties. The information on the content of matrix and alloying components, their influence on achieving the required characteristics of the most popular magnetic materials is systematized. The prospects of new combinations of rare-earth metals in the further progress of the production of magnetic materials for various purposes are shown. Along with the traditional cobalt-samarium and neodymium-iron-boron compositions, new magnetic materials with increased hysteresis properties and temperature-time stability have been developed, phases with variable valence have

been synthesized, which are used as memory elements in information systems. The article also reviews and summarizes the results of studies in another important area of REM application – the creation of luminescent materials. Phosphors based on compounds of rare earth metals are used in the production of high-pressure mercury lamps with improved characteristics, X-ray screens, high and low pressure fluorescent lamps, screens for electron-optical converters. Narrow-band phosphors based on REM compounds are of interest for lamps used in plant growing, especially for areas with a cold climate, where year-round plant growth is possible only with the use of additional radiation sources. The trends in the synthesis of luminescent materials using various rare-earth metals and their combinations are revealed. Attention is turned to the need to use chemically pure precursors of rare-earth metals in the creation of such materials. The prospects of creating nanophosphors, as well as the improvement of synthesis methods and diagnostic methods, are noted.

Key words: rare-earth metals, magnetic materials, phosphors, alloying components.

**Baranovskaya V.B.** – Dr. Sci. (Chem.), Leading researcher, Chemical analysis laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 31). E-mail: baranovskaya@list.ru.

Karpov Yu.A. - Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. of RAS, Chief researcher, Chemical analysis laboratory, IGIC RAS.

Petrova K.V. - Cand. Sci. (Eng.), Senior scientific, Multiple-Access Center, IGIC RAS. E-mail: gkv007@mail.ru.

Korotkova N.A. – Postgraduate student, IGIC RAS. E-mail: natalya.korotkova.95@mail.ru.

**For citation:** Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A., Petrova K.V., Korotkova N.A. Topical trends in the application of rare-earth metals and their compounds in the production of magnetic and luminescent materials. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2020. No. 6. P. 4–23 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-4-23.

#### Введение

Редкоземельные металлы (РЗМ) — стратегическое направление научно-технического прогресса. Они составляют почти 20 % всех элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева, из которых состоит окружающий нас мир. Обладая уникальными свойствами, РЗМ нашли широкое применение в атомной, электронной, машиностроительной, оборонной, химической, металлургической промышленности и во многих других отраслях современной науки и техники.

Количество исследований по применению P3M в различных сферах человеческой деятельности экспоненциально растет, в результате чего возникает необходимость в систематизации имеющейся информации, обобщении требований к современным материалам на основе P3M и методов их диагностики. Имеющийся материал слишком велик, чтобы изложить его в одной или нескольких статьях, нужна серия таких работ.

В качестве первого опыта авторы настоящей статьи провели обзор достижений и проблем применения РЗМ для производства высокоэффективных постоянных магнитов с уникальными свойствами и не менее уникальных и востребованных люминесцентных материалов.

# Актуальные исследования в области производства постоянных магнитов NdFeB

Производство магнитов — крупнейшая область применения РЗМ. В табл. 1 обобщены исследова-

ния, направленные на улучшение свойств постоянных магнитов посредством применения P3M, за последние 3 года.

В настоящее время наиболее эффективным магнитом является NdFeB. Тем не менее многие современные технологии, например гибридные транспортные средства и ветрогенераторы, требуют применения магнитов с улучшенными характеристиками. Как видно из данных табл. 1, большинство исследований в настоящее время направлены на улучшение теплостойкости и коррозионной стойкости магнитов NdFeB. Эти свойства зависят от их микроструктуры и химического состава. Фактическая рабочая температура NdFeB является относительно небольшой из-за низкой температуры Кюри (около 312 °С), что приводит к быстрому снижению коэрцитивной силы при высоких температурах (более чем 200 °С). Для улучшения коэрцитивной силы и тепловой устойчивости магнитов NdFeB в основном применяются три способа:

- традиционное легирование тяжелыми редкоземельными элементами (РЗЭ), такими как Dy и Tb [1];
- межзерновое сложение (intergranular addition) [2];
  диффузия по границам зерен [3—5].

Как показал проведенный обзор, в настоящее время стремятся отказаться от первого способа улучшения свойств постоянных магнитов. В основном это обусловлено относительно высокой стоимостью Dy, Tb и других тяжелых P3Э, а также ограниченностью природных ресурсов.

# Таблица 1. Исследования, направленные на улучшение свойств постоянных магнитов, опубликованные в период 2018–2020 гг.

Table 1. Studies to improve the properties of permanent magnets, published for the period 2018–2020

Предложенное в работе техническое решение	Особенности исследования	Лит. источник
Добавка сплава R <sub>80</sub> Ga <sub>20</sub> , где R — Pr, Dy и Tb, для улучшения коэрцитивной силы горячедеформированных магнитов NdFeB	Показан способ увеличения коэрцитивной силы ( <i>iHc</i> ) горячих деформирован- ных магнитов NdFeB (до 20 кЭ) за счет добавки сплава, содержащего РЗЭ, что дает возможность изготовления магнита NdFeB MQ3 увеличенной толщины для высокотемпературных применений. Для проведения исследований в коммерческие образцы порошка NdFeB MQU-F (размер частиц $d = 50 \div 250$ мкм) добавляли 2 мас.% порошка R <sub>80</sub> Ga <sub>20</sub> ( $d = 100 \div 200$ мкм), где R представляет собой Pr, Dy или Tb. Исследовали магнитные свойства и структуру в зависимости от применяемого РЗЭ и температуры отжига. Проведенные эксперименты показали, что коэрцитив- ная сила горячего деформированного магнита улучшается с 15,0 до 17,2–18,7 кЭ при легировании сплавом R <sub>80</sub> Ga <sub>20</sub> , но при этом максимальная магнитная энергия $BH_{max}$ незначительно снижается с 41,5 до 34,1–38,7 кДж/м <sup>3</sup> . Магнит, легированный Tb <sub>80</sub> Ga <sub>20</sub> , демонстрирует более высокое значение iHc = 18.7 к <sup>3</sup> среди дегированных анагоров посте отжита при $t = 600$ °C	[1]
Добавка Се-содержащего сплава для повышения коэрцитивной силы горячедеформированных магнитов NdFeB	Добавка сплава ( $Pr_{71}Nd_{27}Ce_2$ ) <sub>70</sub> Cu <sub>30</sub> демонстрирует значительное улучшение коэрцитивной силы магнита NdFeB от 15,0 до 19,0 кЭ (и даже до 20,1 кЭ при использовании сплава с более высоким содержанием Се – ( $Pr_{71}Nd_9Ce_{20}$ ) <sub>70</sub> Cu <sub>30</sub> ). Проведенные исследования показали, что это достигается за счет эффекта магнитной изоляции с Се-содержащей фазой на границе зерна и улучшения микроструктуры. Таким образом, разработан способ повышения коэрцитивной силы горячих деформированных магнитов NdFeB без использования более дорогих тяжелых редкоземельных элементов.	[2]
Использование процесса диффузии по границам зерен (GBDP) – нанесение тонкой пленки DyZn на поверхность спеченного магнита NdFeB для улучшения коэрцитивной силы и тепловой стабильности	Пленку DyZn на поверхности спеченного магнита NdFeB наносили методом магнетронного распыления постоянного тока. В результате достигнуто значительное увеличение коэрцитивной силы (с 1174,1 до 1711,4 кA/м) при небольшом снижении остаточного напряжения (с 1,20 до 1,19 Тл). За счет диффузии по границам зерен улучшается термостойкость магнитов NdFeB. Оптимизация микроструктуры и состав зернограничных фаз, а также сформированный переходный слой (Nd, Dy) <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B являются основными причинами значительного повышения внутренней коэрцитивной силы.	[3]
Применение сплавов Pr—Al—Cu с низкой температурой плавления в процессе диффузии по границам зерен для увеличения коэрцитивной силы спеченных магнитов NdFeB	В результате диффузионной обработки магнита (состав, мас.%: Nd <sub>26,74</sub> Pr <sub>4,68</sub> Fe <sub>67,16</sub> Co <sub>0,72</sub> Mn <sub>0,17</sub> Al <sub>0,12</sub> Ga <sub>0,11</sub> Si <sub>0,11</sub> Cu <sub>0,09</sub> Zr <sub>0,09</sub> B <sub>bal</sub> ) легкоплавкими сплавами Pr <sub>70</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>20</sub> , Pr <sub>70</sub> Al <sub>15</sub> Cu <sub>15</sub> и Pr <sub>70</sub> Al <sub>20</sub> Cu <sub>10</sub> коэрцитивная сила (размер образца магнита составлял 7 × 7 × 2 мм) была увеличена с 1000 до 1360, 1615 и 1714 кА/м соответственно. Диффузионная обработка осуществлялась при $t = 800$ °C в течение 2 ч, а затем образцы отжигались 3 ч при 500 °C в вакуумной печи. Исследование образцов различной толщины показало, что коэрцитивность уменьшалась с увеличением толщины магнита, а ее повышение на 27 % было зафик- сировано в магните толщиной 6 мм. Для больших блочных магнитов наилучшие результаты получены при диффузионной обработке сплавом Pr <sub>70</sub> Al <sub>20</sub> Cu <sub>10</sub> : достиг- нуто увеличение коэрцитивной силы на 49 % для магнита размером 10 × 10 мм. Таким образом, легкоплавкие сплавы Pr–Al–Cu могут эффективно оптимизи- ровать структуру границ зерен и улучшить коэрцитивность магнитов NdFeB.	[4]
Использование процесса диффузии по границам зерен (GBDP) – нанесение пленки Pr/Dy–Zn для улучшения магнитных свойств и термостойкости постоянных магнитов NdFeB	Поверхность магнита NdFeB покрывали пленками Pr/Dy–Zn (чистота коммер- ческих образцов составляла 99,9 % и 99,95 % соответственно) с использованием системы магнетронного распыления постоянного тока при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем покрытые пленкой магниты подвергались термодиффузион- ной обработке при $t = 600 \div 900$ °C в течение $1-11$ ч и последующему отжигу при 450–550 °C в течение 2 ч в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Результаты показали, что коэрцитивность магнита после диффузионной обра- ботки Pr–Zn возрастает с 963,96 до 1317,14 кА/м. Также наблюдалось улучшение термостабильности и микроструктуры за счет использования метода диффузии по границам зерен.	[5]

# Окончание таблицы 1

## End of table 1

Предложенное в работе техническое решение	Особенности исследования	Лит. источник
	Систематически охарактеризовано поведение La, Ce и Y в течение всего металлургического процесса производства спеченных магнитов (Nd <sub>0,75</sub> LRE <sub>0,25</sub> ) <sub>30,5</sub> Fe <sub>bal</sub> Al <sub>0,1</sub> Cu <sub>0,1</sub> B <sub>1</sub> (LRE – La, Ce и Y), содержащих 25 мас.% La, Ce и Y, – литья полосы, спекания и отжига.	
Исследование микроструктуры	Образцы для исследования изготавливали из чистых (99,9%) Fe, Fe–B, Nd, La, Ce, Y, Cu и Al. Состав полученных магнитов был следующим, мас.%: $Nd_{10,34}La_{3,58}Fe_{79,71}Al_{0,24}Cu_{0,10}B_{6,03}$ , $Nd_{10,34}Ce_{3,55}Fe_{79,74}Al_{0,24}Cu_{0,10}B_{6,03}$ и $Nd_{10,13}Y_{5,48}Fe_{78,14}Al_{0,24}Cu_{0,10}B_{6,03}$ .	
спеченных магнитов LRE–Fe–B (LRE – La, Ce и Y)	Исследования образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра, растрового электронного микроскопа и просвечивающего электронного микроскопа.	[6]
для получения улучшенных магнитных характеристик	Самые высокие магнитные характеристики продемонстрировал магнит на осно- ве Y ( $Br = 12,29$ кгс, $Hcj = 8,79$ кЭ, $BH_{max} = 35,28$ кДж/м <sup>3</sup> ), а самые низкие – маг- нит на основе La ( $Br = 12,48$ кгс, $Hcj = 6,19$ кЭ, $BH_{max} = 35,52$ кДж/м <sup>3</sup> ). Оптималь- ными магнитными свойствами обладает Се-содержащий магнит ( $Br = 13,12$ кгс, $Hcj = 11,82$ кЭ, $BH_{max} = 39,86$ кДж/м <sup>3</sup> ).	
	Исследование микроструктуры магнитов Nd–La/Ce/Y–Fe–В выявило, что гра- ница зерен Ce-содержащего магнита толще, чем у магнитов с Ce и Y, и составляет 4,2 нм.	
Добавка 0,1 мас.% Ад для оптимизации микроструктуры, магнитных и механических свойств спеченного магнита NdFeB	Серебро в количестве 0,1 мас.% было добавлено в состав магнита NdFeB для изучения влияния Ag на микроструктурные изменения. В ходе исследования микроструктуры магнитов NdFeB и NdFeB + Ag с помощью сканирующей элект- ронной микроскопии было установлено, что они имеют двухфазную структуру с основной фазой Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B и обогащенной Nd-фазой между зернами. При этом Ag имеет тенденцию к распределению в обогащенной Nd-фазе.	[7]
	Показано, что добавка Ag приводит к увеличению коэрцитивной силы ( $Hcj$ ) магнита NdFeB + Ag, а остаточное ( $Br$ ) и максимальное энергетические произведения ( $BH_{\rm max}$ ) уменьшаются. При этом не наблюдалось значительного улучшения ударной вязкости образца NdFeB + Ag.	[/]
	Согласно фрактографическим исследованиям оба магнитных материала демонстрируют хрупкое межзеренное и трещинное разрушение вдоль зерна Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B.	
Возможность улучшения свойств традиционных железосодержащих сплавов	Рассмотрены перспектива и современное состояние разработок магнитов на основе железа, не содержащих РЗЭ. Исследованы тонкие магнитные пленки, нанокомпозиты и наноструктуры.	[8]
для создания магнитов без РЗЭ	Благодаря структурной инженерии и наноструктурированию удалось улучшить магнитные и механические характеристики сплава Fe–Co.	
Технология 3D-печати образцов NdFeB	Аддитивное производство, или 3D-печать, изначально применялось как ме- тодика создания прототипов из пластика, что привело к успеху в получении из- делий, используемых для обеспечения безопасности, и медицинских имплантатов. Сегодня возможно изготовление изделий любых желаемых формы, геометрии, конструкции и с требуемыми механическими свойствами. 3D-печать значитель- но упрощает производство магнитов в форме сетки, новое фазовое магнитное прототипирование, а также позволяет эффективно использовать редкоземель- ные элементы. В настоящее время с помощью этого метода развивается производство постоян-	[9]
	ных магнитов Nd—Fe—B. Однако при этом требуется разработка существенных дополнительных технологических приемов, чтобы получить необходимую структуру магнита, а именно, зерна основной фазы NdFeB размером 0,1—10 мкм, что требуется для достижения достаточно высокой коэрцитивной силы образца. Для печатных магнитов NdFeB следующей целью будет попытка формирования микроструктуры путем направленной кристаллизации.	

\_ |

Поэтому в последние годы большинство работ посвящены исследованиям двух других способов создания высокоэффективных магнитов — межзернового сложения (intergranular addition) [2] и диффузии по границам зерен [3—5].

Экономические и экологические преимущества вызвали огромный интерес к использованию в магнитах более дешевых и распространенных в земной коре РЗЭ, таких как La, Ce или Y, для частичной (или полной) замены Nd [6]. Достаточно высокие магнитные показатели и температуру Кюри ( $T_{\rm C}$  = 565 K) имеют магниты Y<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Однако, как отмечают ученые, достигнутые магнитные характеристики магнитов на основе Ce, La и Y все-таки значительно ниже теоретических. Как известно, магнитные свойства существенно зависят не только от состава, но и от структуры. Поэтому усилия многих ученых направлены на улучшение микроструктуры магнитов La/Ce /Y<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B [6].

Еще одним актуальным направлением исследований являются работы по улучшению механической прочности постоянных магнитов [7]. Несмотря на высокие магнитные свойства NdFeB, один из основных недостатков, который ограничивает их широкое применение, — это характерная хрупкость таких материалов. Из-за низкой прочности может произойти их разрушение во время промышленного применения. Как правило, магниты NdFeB имеют двухфазную структуру, состоящую из основной фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B и фазы «Nd-rich» (обогащенной неодимом). Поскольку обогащенная Nd-фаза имеет меньшую прочность и более высокую пластичность, чем основная Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, разрушение магнитов NdFeB обычно происходит по механизму межзеренного разрушения.

Чтобы улучшить механические свойства магнитов NdFeB и расширить их потенциальные области применения используются различные способы. Так, ударная вязкость спеченных магнитов NdFeB может быть повышена за счет увеличения объемной доли обогащенной Nd-фазы путем добавления небольшого количества Al, Ga, Cu и Nb. Ударопрочность магнитов NdFeB возрастает с увеличением содержания Nd и Dy, но снижается с повышением содержания Pr. Продолжаются исследования влияния добавок других элементов на механические свойства магнитов, например [7].

Экономические и экологические соображения также способствуют развитию разработок по созданию магнитов, не содержащих РЗЭ [8]. В этом направлении усилия ученых в основном направлены на поиск технических решений для улучшения характеристик традиционных магнитных материалов, применяемых еще в прошлом веке, таких как высокоуглеродистая сталь, сплав Fe—Co, тройные сплавы Fe—Co—M (где M = Mo, W), Fe—Ni—Al и ряд сплавов AlNiCo. К настоящему времени благодаря структурной инженерии и наноструктурированию удалось улучшить магнитные и механические характеристики сплава Fe—Co [8]. Однако характеристики магнитов из традиционных материалов пока что далеки от свойств магнитов на основе P3Э.

Еще одним направлением разработок в области производства постоянных магнитов является изучение возможностей технологий 3D-печати [9]. Несмотря на то, что такие исследования начали проводить совсем недавно, можно заключить, что этот метод позволит значительно повысить значения остаточной намагниченности, генерируемого магнитного потока и в перспективе даст возможность приблизить свойства таких магнитов к характеристикам магнитов, изготовленных по традиционной технологии спекания.

# Исследования других перспективных магнитных и диэлектрических материалов, содержащих РЗЭ

В последние годы интерес к магнитным и диэлектрическим материалам значительно вырос из-за их потенциального применения в промышленных, технологических и биомедицинских областях [10, 11]. В табл. 2 обобщены публикации, посвященные разработке перспективных материалов с применением РЗЭ, за последние 3 года.

Пристальное внимание исследователей привлекают к себе манганиты редкоземельных элементов со структурой перовскита по причине их необычных гальваномагнитных свойств, что делает эти материалы перспективными для применения в электронной технике. Кроме того, такие соединения также могут быть востребованы для топливных элементов, электролизеров кислородсодержащих газов и датчиков кислорода. Поэтому ряд работ посвящен синтезу и изучению структурных, магнитных и электрических свойств различных магнитных оксидов со структурой перовскита, легированных РЗЭ (La, Nd, Sm, Gd и Dy) [10, 11].

Также в последние годы проводятся исследования влияния легирования манганита лантана легкоплавкой добавкой Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Так, авторы [11] иссле-

# Таблица 2. Исследования, посвященные разработке перспективных магнитных материалов на основе РЗЭ, опубликованные в период 2018–2020 гг.

Table 2. Studies devoted to the development of advanced magnetic materials based on REE, published for the period 2018–2020

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99,9 %), Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99,9 %), Sm. 0 (00.0 %)	Проведено сравнительное исследование образцов манганитов $La_{0,6}R_{0,1}Ca_{0,3}MnO_3$ , легированных редкоземельными элементами (R – La, Nd, Sm, Gd и Dy), со структурой перовскита. Порошкообразные образцы $La_{0,6}R_{0,1}Ca_{0,3}MnO_3$ (R – La, Nd, Sm, Gd и Dy) были получены золь-гель процессом Pechini.	
Манганиты La <sub>0,6</sub> R <sub>0,1</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> , легированные РЗЭ (R – La, Nd,		Все соединения однофазные и кристаллизуются в пространственной группе <i>Pbnm</i> с ромбической симметрией. Параметры и объем элементарной ячейки уменьшаются при замене La другими P3Э с меньшим ионным радиусом.	[10]
Sm, Gd и Dy), со структурой перовскита	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99,9 %), Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99,9 %)	Показано, что магнитные характеристики и свойства переноса электронов синтезированных соединений зависят от среднего ионного радиуса вводимых лантанид-ионов.	
		Измерения температурной зависимости намагниченности показали, что все полученные соединения демонстрируют переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Температура, при которой про- исходит такое изменение намагниченности, падает пропорционально уменьшению ионного радиуса лантаноид-ионов. При этом темпера- туры упорядочения ( $T_{\rm C}$ ) и замерзания ( $T_{\rm F}$ ) также снижаются.	
Висмутсодержащий манганит лантана $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ (0,025 $\leq x \leq 0,1$ )	Lа <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ОСЧ)	Нанопорошки $Bi_x La_{1-x} MnO_3 (0,025 \le x \le 0,1)$ синтезированы золь-гель методом. Из них получены однофазные объемные образцы со структурой ромбоэдрически искаженного перовскита. Показано, что причина значительного роста размера зерна с повышением $x$ — объемная ионная диффузия $Bi^{3+}$ . Из измерений температурных зависимостей мнимой части динамической магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ следует, что легированный висмутом LaMnO <sub>3</sub> выше 130 К является слабонеоднородным ферромагнетиком (ФМ), содержащим несколько ФМ-фаз, а ниже 130 К наблюдается переход в состояние спинового стекла с температурой замерзания магнитных моментов ФМ-кластеров $\approx 115$ К.	[11]
Наноферриты меди CuFe <sub>1,85</sub> RE <sub>0,15</sub> O <sub>4</sub> , легированные РЗЭ (RE – La, Gd, Nd)	Нитраты лантана La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (99 %), гадолиния Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (99 %) и неодима Nd (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (99 %)	Для приготовления чистого наноферрита (CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) и наноферрита (CuFe <sub>1,85</sub> RE <sub>0,15</sub> O <sub>4</sub> ), легированного редкоземельными элементами (La, Gd и Nd), использован сонохимический метод. Эффективность легирования редкоземельными ионами (La <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> ) подтверждена результатами рентгеновской дифракции. Размер кристалла наноферритов, легированных La, Nd, Gd, меньше, чем у нелегированных соединений. Изображения сканирующей электронной микроскопии показывают сферическую морфологию с агломерацией до некоторой удлиненности. Оптическая энергия запрещенной зоны чистых наноферритов меди составляет 1,72 эВ, а легированных РЗЭ – 5,01+5,14 эВ. Показано, что за счет легирования РЗЭ намагниченность насыщения уменьшается, а остаточная намагниченность и коэрцитивная сила увеличиваются. Таким образом, улучшенные оптические, диэлектрические и магнитные свойства легированных редкоземельными элементами ферритов меди делают их перспективными материалами для продольных магнитных носителей записи на высокой частоте.	[12]

## Продолжение таблицы 2

Continuation of table 2

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
		Получены и охарактеризованы индивидуальные нанокомпозиты редко- земельных ортоферритов (RFeO <sub>3</sub> ) (R – Nd и Y) и магнетита (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ). Ортоферриты RFeO <sub>3</sub> были синтезированы золь-гель методом и добав- лены во время синтеза магнетита в трех различных номинальных концентрациях: RFeO <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = 90/10, 50/50 и 10/90.	
Нанокомпозиты редкоземельных ортоферритов (RFeO <sub>3</sub> )	Nd (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (99,99 %, Aldrich), Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	С использованием мессбауэровской спектроскопии подтверждены суперпарамагнитные свойства полученных наноразмерных композитов при комнатной температуре. Анализ VSM показал, что намагниченность насыщения ортоферрита улучшается с увеличением содержания магнетита.	[13]
(К – Nd и Y) и магнетита (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	(99,99 %, Aldrich)	Композиты имеют среднее распределение размеров частиц (5–50 нм) и максимальную удельную скорость поглощения (55 Вт/г) после 30 мин воздействия переменного магнитного поля 220 Э.	
		Результаты показали, что нанокомпозиты с концентрациями $RFeO_3/Fe_3O_4 = 50/50$ и 10/90 имеют идеальные характеристики для магнитной пиротерапии в диапазоне $t = 41 \div 46$ °C и, следовательно, являются многообещающими системами для выявления и лечения онкологических заболеваний.	
		Проведено сравнение магнитных свойств нанокомпозитных и объем- ных образцов фрустрированных магнитов. В качестве объектов иссле- дования выбраны Ho <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> и Yb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .	
	Химически чистые оксиды Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и TiO <sub>2</sub>	Синтез объемных соединений Yb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> и Ho <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> со структурой пирохлорного типа был выполнен твердофазным методом. Образцы нанокомпозитов получены путем пропитки межсферических пустот опаловых матриц частицами титаната с размерами менее 50 нм.	
		Изучены кривые намагниченности и температурные зависимости магнитной восприимчивости. Установлено, что магнитные свойства объемных титанатов и нанокомпозитных титанатов существенно различаются.	
Редкоземельные титанаты Ho <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> и Yb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		Показано, что намагниченность нанокомпозитного титаната с частицами $Ho_2 Ti_2 O_7$ в области 30 кЭ меньше намагниченности объемного титаната. При этом разница не пропорциональна объемной доле титаната в нанокомпозите, а значительно сильнее. Для нанокомпозитного титаната с частицами $Yb_2 Ti_2 O_7$ уменьшение намагниченности примерно пропорционально доле титаната в нанокомпозите.	[14]
		Кривые намагничивания нанокомпозитных и объемных образцов титаната значительно различаются. В первом случае они имеют петлю гистерезиса как минимум при температуре 2 К, тогда как во втором – она отсутствует.	
		Для объемных титанатов $Ho_2 Ti_2 O_7$ и $Yb_2 Ti_2 O_7$ закон Кюри–Вейса приближенно выполняется в интервале $T = 2 \div 50$ К, но отклонения являются существенными в более широком диапазоне температур, тогда как для нанокомпозитных титанатов существует разница между измеренными температурными зависимостями восприимчивости в слабом поле 100 Э при охлаждении и нагревании.	
Титанат европия EuTiO <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Проведены исследования по получению титаната европия EuTiO <sub>3</sub> по тех- нологии твердофазного спекания оксида европия (Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) и диоксида титана (TiO <sub>2</sub> ) в присутствии механоактивированного углерода. Представлены результаты измерения петли гистерезиса получен- ного EuTiO <sub>3</sub> на вибрационном магнитометре.	[16]

- |

|

# Окончание таблицы 2

#### End of table 2

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
Интерметаллиды R—Au (R – Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu)	Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu	Рассмотрены различные физические свойства интерметаллидов R-Au (R – Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu) структуры CsCl – структурные, тепловые, магнитные, термодинамические, термо- электрические и упругость. Эти материалы имеют высокие точки плавления, а также высокую твердость среди известных интерметал- лидов лантаноидов. Приведено описание их физических свойств. В ходе исследования получены справочные данные для будущей экспериментальной/теоре- тической работы с этими наименее изученными материалами, что поможет выявить пробелы в текущем состоянии знаний о данных соединениях.	[17]
Бориды редкоземельных элементов		Бориды РЗЭ демонстрируют интересные и разнообразные магнитные свойства. Электронно-дефицитные атомные каркасы бора представляют собой хорошую комбинацию с редкоземельными атомами, которые относительно локализованы и вносят вклад во внешнюю оболочку электронов для стабилизации различных образовавшихся структур. Редкоземельные бориды – соединения с особенно интересными физическими характеристиками, такими как тяжелые фермионы, кондоизоляторы, топологические изоляторы. Также в статье описаны и другие физические свойства боридов – полярно-индуцированный ферромагнетизм и магнитное квадрупольное упорядочение. Показано, что сверхпроводимость возникает в редкоземельных боридах только в LuB <sub>12</sub> при довольно низких температурах (~0,4 K). Причины этой особенности также подробно обсуждаются авторами.	[18]
Бориды редкоземельных элементов	_	Рассмотрено несколько интересных физических свойств редкоземель- ных боридов, обусловленных особенностями их кристаллической структуры. Экспериментально показано, что 20-гранный кластер B <sub>12</sub> усиливает магнитное взаимодействие в слабых магнитных системах. Существует интерес к потенциалу боридов как высокотемпературным термоэлектрическим материалам для использования в электростан- циях. Бор-икосаэдрические соединения обычно имеют большие коэф- фициенты Зеебека. Бориды также обладают относительно небольшой теплопроводностью, несмотря на обычно сильную ковалентную связь. Описаны возможные механизмы снижения решеточной теплопро- водности в боридах. Исследовано несколько боридов с улучшенными термоэлектрическими свойствами.	[19]
Высокоэнтропийные интерметаллические соединения на основе SmCo <sub>5</sub>	РЗЭ и Со (>99,9 %)	Исследована зависимость конфигурационной энтропии от структуры и магнитных свойств следующих соединений: SmCo <sub>5</sub> , (Sm <sub>1/2</sub> Nd <sub>1/2</sub> )Co <sub>5</sub> , (Sm <sub>1/3</sub> Nd <sub>1/3</sub> Y <sub>1/3</sub> )Co <sub>5</sub> и (Sm <sub>1/4</sub> Nd <sub>1/4</sub> Y <sub>1/4</sub> Tb <sub>1/4</sub> )Co <sub>5</sub> . Образцы были приготовлены путем дуговой плавки в защитном ультрааргоновом газе. Показано, что единая фаза со структурой типа CaCu <sub>5</sub> образуется в (Sm <sub>1/2</sub> Nd <sub>1/2</sub> )Co <sub>5</sub> , (Sm <sub>1/3</sub> Nd <sub>1/3</sub> Y <sub>1/3</sub> )Co <sub>5</sub> и (Sm <sub>1/4</sub> Nd <sub>1/4</sub> Y <sub>1/4</sub> Tb <sub>1/4</sub> )Co <sub>5</sub> . Высокая энтропия проявлется у соединения (Sm <sub>1/4</sub> Nd <sub>1/4</sub> Y <sub>1/4</sub> Tb <sub>1/4</sub> )Co <sub>5</sub> . Установлено, что с увеличением эквиатомного отношения редкоземельных элементов конфигурационная энтропия возрастает и вызывает уменьшение параметров решетки и объемы элементарной ячейки. Морфологические изображения показывают, что зерна растут и агломерируют с легирующими эквиатомными редкоземельными элементами Y и Tb. Это вызывает снижение коэрцитивной силы. Выявлено, что намагниченность образца не может достигать насыщения в пределах максимального поля 30 кЭ при комнатной температуре, кривая намагничивания Costветствует модели Ланжевена для SmCo <sub>5</sub> и (Sm <sub>1/3</sub> Nd <sub>1/3</sub> Y <sub>1/3</sub> )Co <sub>5</sub> и (Sm <sub>1/4</sub> Nd <sub>1/4</sub> Y <sub>1/4</sub> Tb <sub>1/4</sub> )Co <sub>5</sub> соответственно. Исследования соединений Sm–Nd, Sm–Nd–Y и Sm–Nd–Y–Tb показали, что намагниченность увеличивается при замене Nd на Sm и уменьщается при введении Y и Tb в эквиатомно соотношении с Sm. Это означает, что конфигурационная энтропия мало влияет на процесс намагничивания при комнатной соотношении с Sm.	[20]

\_

довали микроструктуру и магнитные состояния LaMnO<sub>3</sub> при его слабом легировании ионами Bi<sup>3+</sup>. Измерения температурных зависимостей показали, что выше 130 К висмут, содержащий манганит лантана Bi<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub> (0,025  $\leq x \leq 0,1$ ), является слабонеоднородным ферромагнетиком, однако ниже 130 К наблюдается переход в состояние спинового стекла.

Значительное внимание материаловедов и инженеров привлекают также ферриты из-за их уникальных оптомагнитных и диэлектрических свойств. В зависимости от структуры различают несколько видов ферритовых материалов: феррит-шпинели, феррит-гранаты, ортоферриты и гексаферриты. Наиболее перспективными являются магнитомягкие ферриты, которые легко намагничиваются и размагничиваются [12]. Эти ферриты имеют высокую намагниченность, тонкую петлю гистерезиса, низкое коэрцитивное поле и небольшие потери энергии. Следовательно, применение магнитомягких ферритов очень полезно в технологических устройствах и уменьшает проблемы с электромагнитными помехами.

Ферриты меди (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) являются уникальным примером магнитомягких материалов. Благодаря высокой проницаемости, механической твердости, низкому удельному электросопротивлению и химической стабильности они используются в магнитно-резонансной томографии, магнитном охлаждении и медицинской диагностике. Проведенные в ряде работ исследования показывают, что магнитные и диэлектрические свойства ферритов могут быть улучшены за счет введения ионов P3M (La<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> и др.) [12].

Еще одним перспективным классом этих соединений являются редкоземельные ортоферриты RFeO<sub>3</sub> (R — Nd и Y) [13]. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам они находят применение в фотокатализаторах, приводимых в действие видимым светом, газовых сепараторах, катодах в твердооксидных топливных элементах, сенсорных и магнитооптических материалах. Кроме того, недавние исследования [13] показали перспективность использования наночастиц этих соединений в наногибридных композитах для пиротерапии.

Повышенный интерес исследователей в настоящее время вызывают также низкотемпературные магнитные свойства редкоземельных титанатов со структурой пирохлора, в основном за счет реализации состояния «спинового льда» [14]. Свойствами спинового льда обладают титанаты диспрозия Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и гольмия Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Исследуются также другие соединения, которые потенциально могут проявлять подобные свойства, например Yb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и др. Магнитные характеристики материала в состоянии спинового льда можно описать концепцией существования и движения «магнитных монополей» [14, 15]. Эти необычные магнитные состояния реализуются при сверхнизких температурах, как правило менее 1 К. Несмотря на то, что такие температуры пока не очень удобны для практических применений, проводятся новые эксперименты с монополями, которые позволят лучше понять динамику магнитных дефектов в веществе. И, возможно, в будущем эти разработки все-таки найдут практическое применение, например в технологиях на основе спинтроники.

Объектом подробных экспериментальных и теоретических исследований также является титанат европия со структурой перовскита EuTiO<sub>3</sub>. Он способен проявлять свойства мультиферроика, что характеризует его как потенциального кандидата для использования в многофункциональных устройствах как гражданского, так и военного назначения. Полученные авторами [16] результаты позволяют отнести данный сплав как к магнитотвердым, так и магнитомягким материалам, однако для его эффективного практического применения необходимы дальнейшие исследования.

Интерметаллиды с высокой температурой плавления являются привлекательными материалами для высокотемпературных применений. Перспективные соединения этого типа — интерметаллиды золота и лантаноидов R—Au (R – Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu). Благодаря их электрическим и тепловым свойствам они широко применяются в электронной промышленности. Недавно проведенные исследования показали [17], что эти соединения обладают высокими твердостью и термической стойкостью, а следовательно, могут быть использованы в высокотемпературных технологиях, таких как автомобильные двигатели, авиационная и аэрокосмическая техника, магнитострикционные устройства, а также спинтроника.

Перспективным классом соединений РЗЭ являются бориды [18, 19]. Редкоземельные бориды обладают богатым спектром физических свойств. Их электронные и магнитные физические характеристики зависят от валентности редкоземельных атомов, а также от структуры 4*f*-оболочек. К редкоземельным боридам можно отнести немагнитные материалы (например,  $LuB_4$  и  $LaB_6$ ), сверхпроводники ( $LuB_{12}$ ), плотные кондосоединения ( $CeB_6$ ), ферромагнитный полуметалл ( $EuB_6$ ), системы с переменной валентностью, которые также могут рассматриваться как кондоизоляторы ( $SmB_6$ ,  $YbB_{12}$ ). Кроме того, существуют различные виды редкоземельных боридов — дибориды, тетрабориды, гексабориды, додекабориды и даже изолирующие высшие бориды и т.д., магнитные и электрические свойства которых активно исследуются учеными.

Еще одним перспективным применением РЗЭ является создание высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), которые содержат не менее 4—5 различных компонентов. Классическими примерами ВЭС являются многокомпонентные сплавы, в которых элементы находятся в равных атомных долях. Кристаллическая решетка таких сплавов, состоящая из атомов элементов с разными электронным строением и размерами, существенно искажена. Вследствие этого ВЭС обладают рядом улучшенных физических свойств, в том числе и механических. Для них характерны благоприятное сочетание прочности и пластичности, высокая устойчивость как к термическим, так и механическим воздействиям. К настоящему времени изучено множество различных ВЭС (FeCoNiCr, FeCoNiCrMn, NbMoTaW, NbMoTaVW, HfNbTaTiZr и др.).

В последнее время исследования сосредоточены на ВЭС, имеющих гексагональную плотноупакованную структуру. При этом ключевую роль в улучшении физических характеристик этих соединений играют РЗЭ (DyGdHoTbY, DyGdLuTbY, DyGdLuTbTm и др.) [20]. Тем не менее, несмотря на высокие характеристики разработанных высокоэнтропийных материалов, исследования носят пока чисто научный характер и направлены на установление закономерностей влияния различных факторов на свойства получаемых соединений.

# Актуальные исследования в области люминесцентных материалов на основе РЗЭ

В настоящее время ведутся активные работы по синтезу новых перспективных материалов с высокими люминесцентными характеристиками. Как видно из табл. 3, в течение последних нескольких лет люминесцентные материалы, в которых используются оксиды кремния или алюминаты в качестве неорганических матриц, привлекли значительное внимание [21]. Такие материалы перспективны для применения в оптических зондах, освещении, лазерах, технике обнаружения подделок и фальсификаций и др. Однако использование РЗЭ, в частности  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$ , в этих основах затруднено, поскольку они не могут быть присоединены к такой матрице напрямую из-за их различной полярности. Поэтому в течение последних нескольких лет усилия ученых направлены на разработку способов получения этих соединений [22—24]:

- синтез мезопористых наночастиц оксида кремния;
- нековалентная привитая сополимеризация с поверхностью оксида кремния;
- ковалентная связь комплексов РЗЭ с оксидом кремния;
- метод выращивания на затравке комплексов
  РЗЭ с последующим введением в оболочку диоксида кремния;
- модифицирование поверхности диокида кремния с помощью катионных поверхностно-активных веществ с последующим присоединением комплексов РЗЭ и др.

Интенсивность фотолюминесценции ионов РЗЭ может быть усилена с помощью некоторых сенсибилизаторов и модификаторов поверхности [25, 26] Так, ионы некоторых РЗЭ эффективно передают свою энергию возбуждения другим РЗЭ-ионам. Передача энергии может как улучшить интенсивность фотолюминесценции иона РЗЭ, так и привести к генерации белого света путем настройки концентраций иона-донора и ионаакцептора. Передача энергии между примесными ионами играет важную роль в таких процессах, как сенсибилизация и тушение люминесценции.

Механизмы передачи энергии между ионами РЗМ в кристаллофосфорах описаны в обзорах [27, 28]. Они зависят от многих факторов: вида и концентрации ионов РЗЭ, структуры кристаллической решетки, температуры и др. В различных кристаллических решетках лантаноиды могут выступать и как доноры, и как акцепторы энергии. Сведения об ионах лантаноидов, между которыми наблюдается передача энергии, приведены в табл. 4. Из ее данных видно, что ион Ce<sup>3+</sup> может быть донором энергии для ионов Sm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, а ему могут передавать энергию ионы Eu<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>. Поэтому наличие примесей этих элементов в основе люминофора, например в Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, может 

# Таблица 3. Исследования в области люминесцентных материалов на основе РЗЭ, опубликованные в период 2018–2020 гг.

Table 3. Studies in the field of luminescent materials based on REE, published for the period 2018–2020

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
Люминесцентный материал на основе оксида кремния SiO <sub>2</sub> @CTAB@Eu(DBM) <sub>3</sub> phen	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (99,99%)	Синтезирован новый люминесцентный материал на основе оксида кремния SiO <sub>2</sub> @CTAB@Eu(DBM) <sub>3</sub> phen. Для модифи- кации поверхности SiO <sub>2</sub> использовано катионное поверх- ностно-активное вещество ЦТАБ. Затем комплекс РЗЭ (Eu(DBM) <sub>3</sub> phen) был присоединен к модифицированным микросферам SiO <sub>2</sub> . Результаты исследования показали, что полученные люмино- форы имеют пик излучения при длине волны 360 нм. Интен- сивность люминесценции увеличивалась при добавлении 7–17 мас.% Eu(DBM) <sub>3</sub> phen. Между тем комплексы SiO <sub>2</sub> @CTAB@Eu(DBM) <sub>3</sub> phen могут сохранять свою люми- несценцию в щелочном растворе с pH = 8+12. Кроме этого, они продемонстрировали выдающуюся термостойкость от 120 до 270 °C. Полученный люминесцентный материал SiO <sub>3</sub> @CTAB@Eu(DBM) <sub>5</sub> phen потенциально пригоден для	[21]
		синтеза функциональных полимерных композитов или может быть востребован в медицинской диагностике.	
LiLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub> : Eu <sup>3+</sup> ,R (R — Bi <sup>3+</sup> и Sm <sup>3+</sup> )	Eu, Sm	Серия люминофоров LiLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub> : Eu <sup>3+</sup> , R (R – Bi <sup>3+</sup> и Sm <sup>3+</sup> ) синтезирована методом высокотемпературной твердотельной реакции на воздухе. Люминофор LiLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub> : Eu <sup>3+</sup> с возбуждением на длине волны 395 нм демонстрирует красный свет в диапазоне $\lambda = 525 \div 725$ нм, при этом интенсивность фотолюминесценции может быть увеличена в ~ 2,35 раза при использовании сенсибилизаторов – ионов Bi <sup>3+</sup> или Sm <sup>3+</sup> . Оптимальные концентрации ионов Eu <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> и Sm <sup>3+</sup> составляют 4 %. Экспериментальные результаты показали, что люминофоры LiLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub> : Eu <sup>3+</sup> , R (R – Bi <sup>3+</sup> и Sm <sup>3+</sup> ) могут использоваться в качестве потенциально красных излучающих материалов для белых светодиодов на основе ближнего ультрафиолета ( $\lambda \sim 395$ нм) или синего света ( $\lambda \sim 465$ ) нм.	[25]
Вольфрамат гадолиния, легированный Ho <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>	Ho, Yb	Исследовано влияние добавки ионов Li <sup>+</sup> на частоту преобразования люминофора вольфрамата гадолиния, легированного Ho <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> . В нем образуются две моноклинные кристаллические фазы Gd <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> и Gd <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . Люминофоры, легированные Ho <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> , демонстрируют интенсивное излучение с повышением частоты (UC) при возбуждении с 976 нм. Добавление иона Li <sup>+</sup> значительно увеличивает интенсивность эмиссии UC. Также установлено, что при введения Li <sup>+</sup> полярность петли гистерезиса изменяется. Эти люминофоры могут быть перспективны для оптических переключающих устройств.	[26]
Литий-силикатный синий люминофор Li <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Ce <sup>3+</sup>	CeO <sub>2</sub> (>99,99 %)	Щелочно-земельные силикаты, легированные РЗЭ, широко известны в области люминесцентных материалов. В работе исследован литий-силикатный синий люминофор $Li_2Ca_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ . Его излучение происходит из двух разных люминесцентных центров. Кроме того, $Li_2Ca_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ демонстрирует сильное синее излучение при $\lambda \sim 415$ нм с высоким квантовым выходом и стабильное излучение при высокой температуре и непрерывной электронной лучевой бомбардировке. Таким образом, это исследование дает новое понимание для разработки высокоэффективных и высокочистых трихроматических люминофоров.	[29]

| \_

# Продолжение таблицы 3

Continuation of table 3

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
	Тb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (99,99 %), СеО <sub>2</sub> (99,99 %)	Разработан люминофор NaCaGaSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Ce <sup>3+</sup> /Tb <sup>3+</sup> сине-зеле- ного свечения для работы в ближних ультрафиолетовых светодиодах белого свечения (WLED).	[30]
		Для проведения исследований методом высокотемпера- турной твердофазной реакции были синтезированы образцы люминофоров NaCaGaSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Ce <sup>3+</sup> , NaCaGaSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Tb <sup>3+</sup> и NaCaGaSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Ce <sup>3+</sup> /Tb <sup>3+</sup> .	
Люминофор NaCaGaSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Ce <sup>3+</sup> /Tb <sup>3+</sup>		Результаты исследования показали, что передача энергии между $Ce^{3+}$ и $Tb^{3+}$ в матрице происходит в основном по диполь-дипольному механизму, критические расстояния ионных пар ( $R_c$ ) были рассчитаны методом спектрального перекрытия.	
		Выявлено, что интенсивность эмиссии $Ce^{3+}$ и время жизни распада уменьшаются с увеличением концентрации $Tb^{3+}$ в образцах NaCaGaSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : $Ce^{3+}/Tb^{3+}$ . Полученный люмино- фор имеет широкую полосу возбуждения — от 230 до 410 нм.	
		Разработанный материал NaCaGaSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Ce <sup>3+</sup> /Tb <sup>3+</sup> пер- спективен для применения в светодиодном освещении и дисплеях.	
Гибридный материал на основе оксида графена и РЗЭ Eu–ТТА–РМА/GOS	Чистый EuCl <sub>3</sub>	Авторы данной работы взялись за сложную задачу — син- тезировать высокоэффективные люминесцентные гибрид- ные материалы на основе оксида графена и редкоземельных элементов с высокими люминесцентными характеристи- ками. Ее трудность связана с сильным эффектом гашения флюоресценции оксидом графена.	[31]
		Разработанный материал Eu—TTA—PMA/GOS продемон- стрировал более сильную интенсивность свечения, более длительный срок службы и лучшую термостойкость, чем у чистых комплексов Eu <sup>3+</sup> .	
		Этот материал имеет много потенциальных применений, например биосенсоры и оптические материалы.	
Новые гибридные люминесцентные материалы на основе РЗЭ	_	Представлены последние исследования в области много- компонентных люминесцентных материалов на основе P3M. Рассмотрены новейшие многокомпонентные гибриды ред- коземельных элементов, в том числе неорганические и орга- нические полимерные гибриды, гибриды с пористыми узла- ми типа «hostguest», соединения типа «ядро—оболочка», нанокомпозиты, гибридные гели, полимерные гибриды и другие специальные соединения. Описаны возможные недостатки и преимущества этих соединений.	[32]
Люминофоры AZrO <sub>3</sub> (A – Ba, Ca, Sr), легированные РЗЭ	_	Рассматриваются люминофоры на основе циркония (CaZrO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub> и SrZrO <sub>3</sub> ), легированные РЗЭ, синтезиро- ванные различными способами. Проведено сопоставление различных типов люминофоров на основе циркония. Приводятся способы синтеза, характеристики, оптические свойства и обсуждены области их применения, например для дисплеев и датчиков.	[33]

\_

## Продолжение таблицы 3

Continuation of table 3

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
		Описаны структура и оптические свойства различных фотолюминесцентных материалов, легированных редкозе- мельными элементами.	[34]
Фотолюминесцентные	_	Показано, что на интенсивность фотолюминесценции существенное влияние оказывают структурные изменения люминофоров. Рассмотрены различные процессы, влияю- щие на эти изменения.	
материалы, легированные РЗЭ		Исследовано влияние на свойства люминофоров условий синтеза, процесса отжига, концентрации донорных и акцеп- торных ионов, времени реакции, сенсибилизаторов и моди- фикаторов поверхности.	
		Обсуждаются будущие возможности для изменения струк- туры и свойств люминофоров. Также рассматриваются но- вые химически синтезированные люминофоры, легирован- ные редкоземельными элементами.	
Галоидные соединения	$\operatorname{ReCl}_3$	Разработка новых экологически чистых люминесцентных материалов имеет огромное значение для производства полупроводников, датчиков и дисплеев. Авторы синтезировали серию галоидных соединений на основе редкоземельных элементов Sc, Y и La с использованием метода твердофазного синтеза: $Rb_8CuSc_3Cl_{18}$ , $Rb_8CuY_3Cl_{18}$ , $Rb_8AgSc_3Cl_{18}$ и $Rb_2LaCl_5$ .	[35]
на основе РЗЭ	(Re 50, 1, Ed)	Полученные результаты показали, что Rb <sub>8</sub> CuSc <sub>3</sub> Cl <sub>18</sub> дает синее фотолюминесцентное излучение. В этом соединении два иона Cu (I) соединены с тремя редкоземельными галоидными октаэдрами, образуя кластер. Появление Cu(I) галоидного кластера открывает новую стратегию для создания перспективных люминофоров.	
		Показано, что совместное легирование алюминием и неоди- мом улучшает характеристики тонкопленочных материалов диоксида титана (TiO <sub>2</sub> ). Для проведения исследования были изготовлены тонкие пленки TiO <sub>2</sub> :Nd и TiO <sub>2</sub> Nd—Al на под- ложке Si, используя технику лазерной абляции.	
TiO <sub>2</sub> :Nd—Al	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Показано, что совместное легирование Al и Nd усиливает излучение Nd <sup>3+</sup> при косвенном возбуждении через узко- полосные фотоны и снижает его при прямом возбуждении. Установлено также, что добавки Al и Nd вызывают измене- ния в кристаллическом поле вокруг иона РЗЭ.	[36]
		Исследования образцов показали, что Al подавляет нера- диационное возбуждение ионов Nd <sup>3+</sup> в TiO <sub>2</sub> . Подавление безызлучательных процессов считается результатом реду- цированной кластеризации, которая способствует снятию возбуждения посредством миграции энергии и, таким обра- зом, имеет важное значение для повышения эффективности инфракрасных светодиодных материалов.	
Высокодисперсные формы	<b>T F F N</b>	Легирование ZnO редкоземельными и 4 <i>d</i> -переходными эле- ментами является популярным методом манипулирования оптическими характеристиками систем ZnO.	
оксида цинка, легированного РЗЭ	Im, Er, Eu, Yb, Sm, Ho, Nd, Pr	Исследованы свойства порошков оксида цинка, легирован- ных РЗМ, полученных по различным технологиям. Изучены работы по получению описанных структур. Определены критерии подбора лучших технологических параметров роста тонких пленок.	[37]

\_

## Продолжение таблицы 3

Continuation of table 3

\_ |

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
Нанокристаллический люминофор Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , легированный Тb <sup>3+</sup>	Tb	Нанолюминофор Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , легированный Tb <sup>3+</sup> , был получен ме- тодом синтеза в реакциях горения. Исследование методами рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM) и просвечи- вающей электронной микроскопии (TEM) выявило нано- кристаллическую природу образца. В спектре поглощения ультрафиолетового излучения, видимого и ближнего инфра- красного излучения нанолюминофора наблюдалось большое количество полос, обусловленных зоной переноса заряда и электронными переходами 4 <i>f</i> -4 <i>f</i> иона Tb <sup>3+</sup> .	[38]
		Нанолюминофор Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , легированный Tb <sup>3+</sup> , излучает интен- сивный зеленый свет. Оптимальная интенсивность излуче- ния достигается при концентрации 1 мол.% Tb <sup>3+</sup> . Отжиг синтезированного люминофора при более высокой температуре повышает интенсивность излучения до 5 раз. Это связано с увеличением кристалличности образца, умень- шением поверхностных дефектов и центров оптического тушения.	
		Согласно диаграмме СГЕ образцы Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , легированные Tb <sup>3+</sup> , имеют фотохромную природу (цветовую перестройку) с изменением концентрации иона Tb <sup>3+</sup> и длины волны возбуждения. Проведенные исследования показали, что отожженный ма- териал имеет увеличенный срок службы.	
		Таким образом, полученный материал может быть исполь- зован в фотохромных дисплеях и фотонных устройствах.	
Люминофоры Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , легированные Ho <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>	Ho, Tm, Yb	Синтезированы люминофоры на основе Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , леги- рованные ионами трех P3Э: Ho <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> традиционным золь-гель методом. Обнаружено, что люминофоры могут излучать интенсивное свечение синего (475 нм), зеленого (542 нм) и красного (660 нм) цветов с повышением частоты при лазерном возбуждении $\lambda = 980$ или 915 нм. В частности, цвет излучения люминофоров можно настроить от красного до лавандового, регулируя мощность непрерывных лазеров с длиной волны 980 или 915 нм.	[39]
		Кроме того, исследована люминесценция с повышением частоты при возбуждении импульсным лазером с λ = 980 нм. Цвет излучения изменяется от зеленого до синего и от зеле- ного до желтого в зависимости от частоты и ширины импульса. Комбинируя вышеперечисленные методы, реализуются мно- гоцветный и белый свет, что указывает на потенциальное применение этих материалов в цветных дисплеях с динами- ческим отображением.	
ZpWO		Синтезирован люминофор ZnWO <sub>4</sub> , легированный Tm <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> и Mg <sup>2+</sup> , методом твердофазной реакции. Присутствие иона Mg <sup>2+</sup> улучшает кристалличность и размер частиц люминофора.	
ZnWO <sub>4</sub> , легированный Tm <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	Tm, Yb	Благодаря ионам Tm <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> люминофор демонстрирует фотолюминесценцию с повышением частоты. При возбуж- дении с $\lambda = 976$ нм люминофор имеет синее свечение с уве- личенной частотой и излучение в ближней инфракрасной области. В присутствии иона Mg <sup>2+</sup> интенсивность излуче- ния возрастает до 2 раз.	[40]

\_\_\_\_\_

## Продолжение таблицы 3

Continuation of table 3

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
YVO <sub>4</sub> , легированный Tm <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> /Zn <sup>2+</sup>	Tm, Yb	Люминофоры метаванадата иттрия (YVO <sub>4</sub> ), легированные Tm <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> /Zn <sup>2+</sup> , получены с помощью химического соосаждения и твердофазного метода. При возбуждении диодным лазером непрерывного действия на длине волны 980 нм у образца YVO <sub>4</sub> , легированного Tm <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> и Zn <sup>2+</sup> , наблюдалось увеличение синего свечения примерно в 3000 по сравнению с люминофором YVO <sub>4</sub> , легированным только Tm <sup>3+</sup> , и в 40 раз по сравнению с люминофором YVO <sub>4</sub> , легированным Tm <sup>3+</sup> и Yb <sup>3+</sup> . Исследование эмиссии с понижением частоты (DC) показало уве- личение примерно в 50 раз для синей полосы в люминофорах, леги- рованных тремя P3Э, по сравнению с образцами с добавкой одного элемента. Разработанные люминофоры могут быть использованы в люми- несцентной спектроскопии, устройствах отображения и ультрафи- олетовых чиповых светодиодах.	[41]
BaBi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> : :Li <sup>+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>	Tm, Er, Yb	Люминофоры BaBi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> : Li <sup>+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> были успешно синтезированы высокотемпературным твердофазным методом. Благодаря содержанию Tm <sup>3+</sup> и Li <sup>+</sup> они демонстрируют белое свечение с повышением частоты. Кроме того, белый свет получен при введении 2 % Li, 0,5 % Tm <sup>3+</sup> , 0,05 % Er <sup>3+</sup> и 8 % Yb <sup>3+</sup> . Таким образом, соединение BaBi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> перспективно в качестве матрицы для люминофоров, генерирующих «красное–зеленое–синее» свечение.	[42]
Нанокристаллический люминофор Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , легированный Sm <sup>3+</sup>	Sm	Люминофор Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , легированный Sm <sup>3+</sup> , получен синтезом в реакциях горения. Он излучает красновато-оранжевый цвет с центром на $\lambda = 606$ нм благодаря переходу $4G5/2 \rightarrow 6H7/2$ при возбуждении с различными длинами волн – 238, 363, 407, 424 и 464 нм. Интенсивность излучения отожженного люминофора повышается до 3 раз. Улучшение интенсивности фотолюминесценции связано с увеличением кристалличности, размера частиц и уменьшением центров оптического гашения. Срок службы уровня $4G5/2$ увеличивается в отожженном люминофоре. Таким образом, нанокристаллический люминофор Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , легированный Sm <sup>3+</sup> , может быть перспективен для дисплеев и фотонных устройств.	[43]
ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , легированный Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> /Li <sup>+</sup>	Er, Yb	Впервые ярко выраженная красная люминесценция наблюдалась в люминофоре $ZnGa_2O_4$ , легированном $Er^{3+}/Yb^{3+}/Li^+$ , синтезированном методом твердофазной реакции. Спектры поглощения имеют большое количество пиков в ультрафиолетовой и ближней видимой областях спектра из-за ионов $Er^{3+}$ и Yb <sup>3+</sup> . Люминофор $ZnGa_2O_4$ , легированный $Er^{3+}/Yb^{3+}$ , проявлял излучение с повышением частоты зеленого, красного цветов при возбуждении излучением с длиной волны 980 нм. Исследования показали зависимость цвета люминофора в зависимости от концентрации ионов $Er^{3+}$ и мощности падающего излучения. Интенсивность люминесценции люминофора, легированного $Er^{3+}/Yb^{3+}$ , была увеличена более чем в 2 раза благодаря добавке $Li^+$ . Предполагается, что увеличение интенсивности свечения связано с увеличением кристалличности и размера частиц люминофора. Время жизни уровней $4S3/2$ и $4F9/2$ также увеличилось в присутствии ионов $Li^+$ . Люминофор $ZnGa_2O_4$ , легированный $Er^{3+}/Yb^{3+}/Li^+$ , может быть использован в устройствах фотонного, оптического нагрева и измерения температуры.	[44]

- |

## Окончание таблицы 3

End of table 3

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
Наноразмерные люминофоры Ca <sub>2</sub> M <sub>8</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub> : Eu (M – Y, Gd) и Ca <sub>2</sub> La <sub>8</sub> (GeO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub> : Eu	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99,99%)	Разработан способ получения новых сложнооксидных нано- люминофоров путем испарения электронным пучком в ва- кууме или атмосфере аргона красно-оранжевых кристалло- фосфоров РЗЭ составов $Ca_2M_8(SiO_4)_6O_2$ : Eu (M – Y, Gd) и $Ca_2La_8(GeO_4)_6O_2$ : Eu. Предположительно обнаружено восстановление ионов Eu <sup>3+</sup> $\rightarrow$ Eu <sup>2+</sup> в электронном пучке за счет разрыва связи Si(Ge)–O в тетраэдрах SiO <sub>4</sub> и GeO <sub>4</sub> в процессе испарения об- разцов и захвата высвободившегося электрона ионами Eu <sup>3+</sup> . Изучены спектрально-люминесцентные характеристики поликристаллических люминофоров $Ca_2M_8(SiO_4)_6O_2$ : Eu (M – Y, Gd), $Ca_2La_8(GeO_4)_6O_2$ : Eu и полученных на их осно- ве наноразмерных люминофоров. Установлено, что при пе- реходе от объемного образца $Ca_2Y_{8(1-x)}Eu_{8x}(SiO_4)_6O_2$ к нанопорошку величина ширины запрещенной зоны ( <i>E<sub>g</sub></i> ) увеличивается. Обнаружена модификация KP-спектров при переходе образцов люминофоров в наноразмерное состоя- ние. Полученные наноразмерные люминофоры имеют синее свечение, а на основе германата – белое.	[45]

#### Таблица 4. Передача энергии между ионами РЗЭ [27]

Table 4. Energy transfer between REE ions [27]

Ион – акцептор энергии	Ион — донор энергии
Ce <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> , Sm <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup>
Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup>
Nd <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup> , Dy <sup>3+</sup> , Sm <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup>
Sm <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup>
Eu <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup> , Dy <sup>3+</sup> , Sm <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup>
Tb <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup> , Sm <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>
Dy <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup>
Ho <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup>
Er <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup>
Tm <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup>
Yb <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> , Sm <sup>3+</sup>

существенно изменять оптические характеристики люминесцентных составов.

Авторы [25] синтезировали люминофор LiLaMo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, легированный Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> и Bi<sup>3+</sup>, методом твердофазного синтеза при высокой температуре. Полученный люминофор продемонстрировал интенсивное красное понижающее преобразование фотолюминесценции за счет переноса энергии от ионов Sm<sup>3+</sup> и Bi<sup>3+</sup> к Eu<sup>3+</sup>. В работе [26]

исследовано влияние ионов  $Li^+$  на частоту преобразования и внутреннюю оптическую бистабильность вольфрамата гадолиния, легированного  $Ho^{3+}$  и Yb<sup>3+</sup>. Введение ионов  $Li^+$  увеличивает интенсивность UC-излучения такого люминофора.

В настоящее время большое внимание исследователей привлекает изучение люминофоров в нанокристаллическом состоянии (сложные оксиды, фосфаты, ванадаты, титанаты, молибдаты, фториды и т.д.) [38, 45, 46]. Нанолюминофоры, т.е. нанокристаллические диэлектрические материалы, легированные некоторыми редкоземельными ионами, могут демонстрировать новые, а в ряде случаев улучшенные оптические свойства по сравнению с традиционными люминофорами. При этом возможно целенаправленно изменять оптические и люминесцентные свойства нанолюминофоров, используя размерные эффекты, что может оказаться очень важным для практических применений.

Перспективными являются наночастицы, легированные фторидами РЗЭ. В частности, синтезированы и исследованы оптические свойства и структура наночастиц LaF<sub>3</sub>, легированных Eu, Er, Nd, Ho, Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, и NaYF<sub>4</sub>, легированных Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> или Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, а также частиц YF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, YF<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>, YF<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> и др. [46]. Такие материалы обычно имеют низкую энергию фононов, что приводит к малой вероятности безызлучательного распада и, следовательно, к высокой интенсивности свечения по сравнению с большинством других неорганических матриц.

С появлением методов синтеза коллоидных растворов люминесцентных нанокристаллов, легированных РЗЭ, возможна реализация их уникальных оптических свойств в биотехнологических применениях. Например, эти материалы становятся потенциальными кандидатами для использования в качестве биологических меток. Также путем синтеза в реакциях горения авторами [38] получен оксидный нанолюминофор на основе  $Y_2O_3$ , активированный ионами  $Tb^{3+}$ , который излучает интенсивный зеленый свет и может быть использован в фотохромных дисплеях и фотонных устройствах.

При легировании нанолюминофра  $Y_2O_3$  ионами Sm<sup>3+</sup> получено красновато-оранжевое свечение с пиком на длине волны 606 нм [43]. Такой материал также может быть перспективен для дисплеев и фотонных устройств. Авторы [45] разработали способ получения сложнооксидных силикатных и германатных нанолюминофоров, содержащих ионы Eu<sup>3+</sup> (Ca<sub>2</sub>Y(Gd)<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> : Eu, Ca<sub>2</sub>La<sub>8</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> : Eu). Установлено, что при переходе из кристаллического в наноаморфное состояние эти люминофоры изменяют цвет фотолюминесценции с красно-оранжевого на синий и белый. Такие материалы перспективны для конструирования LED-устройств.

Неорганические люминофоры, легированные РЗЭ, широко используются в светодиодах (WLED)

и дисплеях полевой эмиссии (FED) из-за их высокой яркости, стабильности и экологичности. С целью улучшения световых характеристик светодиодов и дисплеев, таких, например, как световая эффективность, цветность и срок эксплуатации, продолжаются работы по созданию новых высокоэффективных люминофоров [29, 30]. В последние годы многие исследования в этой области посвящены литийсодержащим щелочно-земельным силикатам (Li-M-Si-O). Авторы [29] для активации этих люминофоров использовали ионы Ce<sup>3+</sup>. Также ведутся разработки новых люминофоров на основе оксида/диоксида циркония, например CaZrO<sub>3</sub> и SrZrO<sub>3</sub>, легированных  $Gd^{3+}$  и Eu<sup>3+</sup> [33]. Такие материалы наиболее перспективны для дисплеев FED и плазменных дисплейных панелей. Кроме того, предложены способы повышения эффективности инфракрасных светодиодных тонкопленочных материалов на основе  $TiO_2$ , в частности за счет двойного легирования с использованием Al и Nd [36].

Высокоэффективные люминофоры, легированные РЗЭ, изготавливаются на основе микро- и наноструктурированного ZnO [37]. Этот материал имеет большие перспективы для создания полностью интегрированного дисплея с полевой эмиссией. Легирование редкоземельными металлами данного полупроводника открывает перспективы создания светоизлучающих приборов (LED) на заданную длину волны как в видимой (при легировании Tm, Er и Eu), так и ближней инфракрасной (при легировании Yb, Sm и Er) областях спектра. Приборы на основе ZnO, легированного Er, Ho, Nd и Pr, могут работать при повышенных температурах и воздействиях ионизирующих излучений, поскольку температурный спад внутрицентровых переходов обратно пропорционален величине ширины запрещенной зоны. Однако все потенциальные улучшенные характеристики могут быть достигнуты лишь при высокой эффективности легирования полупроводниковой матрицы [37].

Интересные оптические свойства демонстрируют люминофоры, легированные тремя P3Э, например: YVO<sub>4</sub>, легированный  $Tm^{3+}/Yb^{3+}/Ho^{3+}$ , или Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, легированный Ho<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, или BaBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, легированный Li<sup>+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, и др. [39—42] Они излучают свечение с настраиваемым цветом, что приводит к генерации белого света, перспективного в устройствах отображения, чиповых светодиодах и т.п.

Ряд публикаций за последние годы посвя-

щен синтезу новых гибридных соединений (NaCaGaSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>, Eu—TTA—PMA/GOS и др.), пригодных для использования в светодиодах и оптических материалах [30—32]. В работе [35] показана возможность синтеза галоидных соединений на основе меди и редкоземельных элементов (Sc, Y, La), демонстрирующих синее фотолюминесцентное излучение, пригодное для использования в датчиках и дисплеях. Однако, несмотря на большие успехи, достигнутые в области люминесцентных гибридных редкоземельных материалов, практическое их использование пока затруднено, поскольку необходимы дальнейшие исследования их микроструктуры и свойств, а также усовершенствование способов синтеза [34].

#### Заключение

В представленном литературном обзоре охарактеризованы две важные сферы практического применения РЗМ, их соединений и сплавов в современных отраслях науки и техники — создание магнитных и люминесцентных материалов. Уникальные физические и химические характеристики РЗМ делают их привлекательными для использования в инновационных направлениях производства, поэтому сферы их применения расширяются высокими темпами. Однако следует отметить, что возможности такого применения могут быть реализованы при условии обеспечения определенных требований к исходным компонентам и конечной продукции по химическому составу — содержанию матричных, легирующих компонентов, сопутствующих элементов и примесей. Только при обеспечении этих требований может быть достигнуто необходимое качество материалов, и для этого нужно создать соответствующие методы диагностики и контроля. Поэтому следующим важным шагом должна быть разработка рациональных технических требований к их составу и созданию методов целевого определения технологически важных компонентов и примесей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180).

**Funding:** The study was supported by the grant from the Russian Science Foundation (project No. 20-13-00180).

# Литература/References

1. Lee Y.I., Wong Y.J., Chang H.W., Chang W.C. Magn coercivity enhancement of hot-deformed NdFeB magnets by doping R<sub>80</sub>Ga<sub>20</sub> (R = Pr, Dy, Tb) alloys. *Mater.* 2019. Vol. 478. P. 43–47.

- Chang H.W., Lee Y. I., Liao P.H., Chang W.C. Significant coercivity enhancement of hot deformed NdFeB magnets by doping Ce-containing (PrNdCe)<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub> alloys powders. *Scripta Mater.* 2018. Vol. 14615. P. 222–225.
- Li J., Guo C., Zhou T., Qi Z., Zhu M. Effects of diffusing DyZn film on magnetic properties and thermal stability of sintered NdFeB magnets. J. Magnetism and Magnetic Mater. 2018. Vol. 454. P. 215–220.
- Zeng H., Liu Z., Li W., Zhang J., Guo B. Significantly enhancing the coercivity of NdFeB magnets by ternary Pr—Al—Cu alloys diffusion and understanding the elements diffusion behavior. J. Magnetism and Magnetic Mater. 2019. Vol. 4711. P. 97—104.
- Li J., Huang X., Zeng L., Ouyang B., Zhong Z. Tuning magnetic properties, thermal stability and microstructure of NdFeB magnets with diffusing Pr-Zn films. J. Mater. Sci. Technol. 2020. Vol. 4115. P. 81–87.
- Fan X., Ding G., Chen K., Guo S., Yan A. Whole process metallurgical behavior of the high-abundance rare earth elements LRE (La, Ce and Y) and the magnetic performance of Nd<sub>0.75</sub>LRE<sub>0.25</sub>—Fe—B sintered magnets. Acta Mater. 2018. Vol. 1541. P. 343–354.
- Chen H., Yang X., Sun L., Yu P., Luo L. Effects of Ag on the magnetic and mechanical properties of sintered NdFeB permanent magnets. J. Magnetism and Magnetic Mater. 2019. Vol. 4851. P. 49–53.
- Li D., Li Y., Pan D., Zhang Z., Choi C.J. Prospect and status of iron-based rare-earth-free permanent magnetic materials. J. Magnetism and Magnetic Mater. 2019. Vol. 4691. P. 535–544.
- Popov V., Koptyug A., Radulov I., Maccari F., Muller G. Prospects of additive manufacturing of rare-earth and non-rare-earth permanent magnets. *Proc. Manufact.* 2018. Vol. 21. P. 100–108.
- 10. Choudhary N., Verma M.K., Sharma N.D., Sharma S., Singh D. Correlation between magnetic and transport properties of rare earth doped perovskite manganites  $La_{0.6}R_{0.1}Ca_{0.3}MnO_3$  (R = La, Nd, Sm, Gd, and Dy) synthesized by Pechini process. *Mater. Chem. Phys.* 2020. Vol. 24215. Art. 122482.
- 11. Тарасенко Т.Н., Линник А.И., Вальков В.И., Бурховецкий В.В., Кравченко З.Ф., Каменев В.И., Мазур А.С. Особенности микроструктуры и магнитных свойств твердых растворов  $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$  при слабом легировании висмутом ( $x = 0,025 \div 0,1$ ). Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. 2018. Т. 9. No. 2. С. 743—748. Tarasenko T.N., Linnik A.I., Valkov V.I., Burkhovetsky V.V., Kravchenko Z.F., Kamenev V.I., Mazur A.S. Features of the microstructure and magnetic properties of  $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$

solid solutions upon weak doping with bismuth ( $x = 0.025 \div 0.1$ ). Trudy KNTs RAN. Khimiya i materialovedenie. 2018.Vol. 9. No. 2. P. 743–748 (In Russ.).

- Kanna R.R., Sakthipandi K., Seeni S.M. Maraikkayar M.A., Lenin. N. Doping effect of rare earth (lanthanum, neodymium and gadolinium) ions on structural, optical, dielectric and magnetic properties of copper nanoferrites. J. Rare Earths. 2018. Vol. 36. P. 1299–1309.
- Oliveira A., Hneda M.L., Fernandez-Outon L.E., Barros de Sousa E.M., Ardisson J.D. Synthesis and characterization of nanocomposites based on rare earth orthoferrites and iron oxides for magnetic hyperthermia applications. *Ceram. Inter.* 2019. Vol. 45. P. 17920–17929.
- Nemytova O.V., Piir I.V., Koroleva M.S., Perov D.V., Rinkevich A.B. Magnetic properties of nanocomposite and bulk rare earth titanates Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Yb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. J. Magnetism and Magnetic Mater. 2020. Vol. 49415. Art. 165800.
- Castelnovo C., Moessner R., Sondhi S.L. Magnetic monopoles in spin ice. Nature. 2008. Vol. 451. P. 42–45.
- 16. Черепов В.В., Кропачев А.Н, Будин О.Н. Получение титаната европия EuTiO<sub>3</sub> способом твердофазного спекания и изучение его магнитных свойств. Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. 2019. Т. 10. С. 408—411.

*Cherepov V.V, Kropachev A.N., Budin O.N.* Obtaining europium titanate EuTiO<sub>3</sub> by solid phase sintering and studying its magnetic properties. *Trudy KNTs RAN. Khimiya i materialovedenie.* 2019. Vol. 10. P. 408–411 (In Russ.).

- Ahmad S., Ahmad R., Ahmad I. Physical properties and possible applications of gold-based rare earth intermetallics (R-Au): A review. J. Magnetism and Magnetic Mater. 2019. Vol. 49015. Art. 165477.
- Gabani S., Flachbart K., Siemensmeyer K., Mori T. Magnetism and superconductivity of rare earth borides. J. Alloys Compd. 2020. Vol. 821. Art. 153201.
- Mori T. Thermoelectric and magnetic properties of rare earth borides: Boron cluster and layered compounds. J. Solid State Chem. 2019. Vol. 275. P. 70–82.
- Guo X., Guo Y. Effects on structure and magnetic properties of SmCo<sub>5</sub> based intermetallic compounds by increasing configuration entropy from binary to quaternary equiatomic rare earths at Sm site. J. Alloys Compd. 2020. Vol. 81315. Art. 152230.
- Shen S., Kang M., Lu A., Chen K., Sun R. Synthesis of silica/rare-earth complex hybrid luminescence materials with cationic surfactant and their photophysical properties. J. Phys. Chem. Sol. 2019. Vol. 133. P. 79–84.
- 22. Moretti E., Bellotto L., Basile M., Malba C., Enrichi F., Benedetti A., Polizzi S. Investigation on the effect of Tb(dbm)3phenon the luminescent properties of

Eu(dbm)3phen-containing mesoporous silica nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* 2019. Vol. 142. P. 445–452.

- Moretti E., Talon A., Storaro L., Alessia Le Donne, Binetti S., Benedetti A., Polizzi S. Concentration quenching and photostabilityin Eu(dbm)3phen embedded in mesoporous silica nanoparticles. J. Lumin. 2014. Vol. 146. P. 178–185.
- Huang J., Zhou L., Lan Y., Gong F., Li Q., Sun J. Synthesis and luminescence properties of the red phosphor CaZrO<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> for white light-emitting diode application. *Centr. Eur. J. Phys.* 2011. Vol. 9. P. 975–979.
- Cao R., Liao C., Xiao F., Zheng G., Hu W., Guo Y., Ye Y. Emission enhancement of LiLaMo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: Eu<sup>3+</sup> phosphor by co-doping with Bi<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> ions. *Dyes and Pigments*. 2018. Vol. 149. P. 574–580.
- Yadav R.V., Singh A.K., Bahadur A., Yadav T.P., Yadav R.S., Rai S.B. Effect of Li<sup>+</sup> on frequency upconversion and intrinsic optical bistability of Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped gadolinium tungstate phosphor. J. Phys. Chem. Sol. 2018. Vol. 119. P. 138–146.
- 27. Полуэктов Н.С., Ефрюшина Н.П., Гава С.А. Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров. Киев: Наук. думка, 1976. *Poluektov N.S, Efryushina N.P., Gava S.A.* Determination of trace amounts of lanthanides by luminescence of crystalline phosphors. Kiev: Naukova Dumka, 1976 (In Russ.).
- Ермолаев В.П., Бодунов Е.И., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977.
   Ermolaev V.P., Bodunov E.I., Sveshnikova E.B. Shakhverdov T.A. Non-radiative energy transfer of electronic excitation. Leningrad: Nauka, 1977 (In Russ.).
- Wu Q., He Z., Huang Q., Zhao Q., Zhou J. The electronic structure, site occupancy and luminescent properties of Ce<sup>3+</sup> activated Li<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> blue phosphor. *Ceram. Inter.* 2020. Vol. 46. No. 4. P. 4511–4518.
- Li Q., Cheng L., Zhang W., Xie J., Zhang X. Luminescence properties and energy transfer investigations of Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> co-doped NaCaGaSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphors. *Appl. Radiation* and Isotopes. 2019. Vol. 150. P. 175–181.
- Zhang X., Zhang W., Li Y., Li C. Hybrid luminescent materials of graphene oxide and rare-earth complexes with stronger luminescence intensity and better thermal Stability. *Dyes and Pigments*. 2017. Vol.140. P. 150–156.
- Li Q., Yan B. Multi-component assembly of luminescent rare earth hybrid materials. J. Rare Earths. 2019. Vol. 37. P. 113–123.
- Tripathi S., Tiwari R., Shrivastava A.K., Singh V.K., Dubey V. A review reports on rare earth activated AZrO<sub>3</sub> (A = Ba, Ca, Sr) phosphors for display and sensing applications. *Optik.* 2018. Vol. 157. P. 365–381.

- Yadav R.S., Rai S.B., Dhoble S.J. Recent advances on morphological changes in chemically engineered rare earth doped phosphor materials. *Progr. Sol. State Chem.* 2020. Vol. 57. Art. 100267.
- Lin J., Kang J., Quan L.N., Lin Z., Kong Q., Lai M., Yu S., Wang L., Wang L.W., Toney M.F., Yang P. Copper(I)-based highly emissive all-inorganic rare-earth halide clusters. *Mater.* 2019. Vol. 1. No. 1. P. 180–191. DOI: 10.1016/j. matt.2019.05.027.
- Murayama M., Yoda K., Komuro S., Crowe I.F., Zhao X. Effect of Al co-doping on the luminescence properties of Nd<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> thin films. J. Luminescence. 2019. Vol. 216. Art. 116656.
- Кемелбекова А.Е., Мухамедшина Д.М. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка легированных редкоземельными элементами (обзор). Комплексное использование минерального сырья. 2019. Т. 311. No. 4. С. 12—18.

*Kemelbekova A.E., Muhamedshin D.M.* Synthesis of finely dispersed forms of zinc oxide doped with rare earth elements (review). *Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya.* 2019.Vol. 311. No. 4. P. 12–18 (In Russ.).

- Sagar R., Shyam Y., Rai B. Concentration and wavelength dependent frequency downshifting photoluminescence from a Tb<sup>3+</sup> doped yttria nano-phosphor: A photochromic phosphor. J. Phys. Chem. Sol. 2018. Vol. 114. P. 179– 186.
- Hao H., Lu H., Ao G., Song Y., Wang Y., Zhang X. Tunable emission color of Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> phosphors via different excitation condition. *Dyes and Pigments*. 2018. Vol. 148. P. 298–305.
- 40. *Yadav R.S., Dhoble S.J., Rai S.B.* Enhanced photoluminescence in Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup> tri-doped ZnWO<sub>4</sub> phos-

phor: Three photon upconversion, laser induced optical heating and temperature sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2018. Vol. 273. P. 1425–1434.

- Yadav M., Mondal M., Mukhopadhyay L., Rai V.K. Intense blue upconversion emission and intrinsic optical bistability in Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Zn<sup>2+</sup> tridoped YVO<sub>4</sub> phosphors. *Methods Appl. Fluoresc.* 2018. Vol. 6. No. 2. Art. 025001.
- Façanha M.X., João F.F. do Carmo, Tasso P.C. do Nascimento, Sales O., Santos W.Q., Gouveia-Neto A.S., Carlos J. da Silva, Sombra A.S.B. A novel white-light emitting BaBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> : Li<sup>+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> upconversion phosphor. J. Luminescence. 2018. Vol. 204. P. 539–547.
- Yadav R.S., Rai S.B. Effect of annealing and excitation wavelength on the downconversion photoluminescence of Sm<sup>3+</sup> doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-crystalline phosphor. Optics Laser Technol. 2019. Vol. 111. P. 169–175.
- 44. Yadav R.S., Bahadur A., Rai S.B. Concentration and pump power-mediated color tunability, optical heating and temperature sensing via TCLs of red emission in an Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup> co-doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor. RSC Advances. 2019. Vol. 9. P. 40092–40108.
- 45. Зуев М.Г., Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю., Васин А.А., Бакланова И.В. Новые наноразмерные люминофоры, полученные испарением силикатов и германатов РЗЭ. Физика твердого тела. 2019. Т. 61. No. 5. С. 1003—1011.

*Zuev M.G., Ilves V.G. Sokovnin Y.S., Vasin A.A., Baklanova I.V.* New nanoscale phosphors obtained by evaporation of REE silicates and germanates. *Fizika tverdogo tela.* 2019. Vol. 61. No. 5. P. 1003–1011 (In Russ.).

 Vetrone F., Capobianco J.A. Lanthanide-doped fluoride nanoparticles: luminescence, upconversion, and biological applications. Int. J. Nanotechnol. 2008. Vol. 5. P. 9–12. УДК: 621.771: 669.716

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-24-31

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ШТАМПОВАННОЙ ЗАГОТОВКИ ИЗ СПЛАВА АК4-1 ДЛЯ ПОРШНЯ ДВИГАТЕЛЯ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

© 2020 г. И.Л. Константинов, Д.Г. Потапов, С.Б. Сидельников, Д.С. Ворошилов, Ю.В. Горохов, В.П. Катрюк

Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск, Россия

ООО «Красноярский металлургический завод», г. Красноярск, Россия

Статья поступила в редакцию 05.03.20 г., доработана 10.07.20 г., подписана в печать 17.07.20 г.

Аннотация: Проведено моделирование процесса горячей объемной штамповки поковки из алюминиевого сплава AK4-1 для поршня двигателя внутреннего сгорания (ДВС) беспилотного летательного аппарата (БПЛА) с помощью программного комплекса Deform-3D. Объектом исследований служил поршень ДВС, устанавливаемый на один из типов БПЛА российского производства. При моделировании использовались следующие параметры: температура оснастки и заготовки составляла 450 °С, скорость движения пуансона – 5 мм/с, показатель трения по Зибелю – 0,4. В качестве модели материала была выбрана жесткопластическая среда. Количество элементов (6000) было выбрано таким образом, чтобы в наименьшем сечении поковки их умещалось не менее 3. На примере штампованной поковки поршня показано, что с помощью компьютерного моделирования с использованием программы Deform-3D можно разрабатывать технологию горячей объемной штамповки заготовок из алюминиевых сплавов для изготовления поршней для ДВС БПЛА. При этом компьютерное моделирование позволяет произвести оценку энергосиловых параметров процесса горячей объемной штамповки, изучить характер формоизменения заготовки при штамповке, внести необходимые корректировки в виртуальный технологический процесс, а также разработать конструкцию штампового инструмента, что дает возможность при проектировании реального процесса подобрать наиболее эффективные технологические решения. Изложенная методика компьютерного моделирования комст быть рекомендована для анализа и проектирования технологии изготовления других штампованных поковок и залюминиевых сплавов.

Ключевые слова: горячая объемная штамповка, алюминиевые сплавы, компьютерное моделирование, Deform-3D, штамп, поршень двигателя внутреннего сгорания.

Константинов И.Л. – канд. техн. наук, доцент кафедры обработки металлов давлением (ОМД) СФУ

(660025, г. Красноярск, пр-т им. газеты «Красноярский рабочий», 95). E-mail: ilcon@mail.ru.

Потапов Д.Г. – специалист отдела главного технолога ООО «Красноярский металлургический завод»

(660111, г. Красноярск, ул. Пограничников, 42). E-mail: potap\_tuz@mail.ru.

Сидельников С.Б. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой ОМД СФУ. E-mail: sbs270359@yandex.ru.

Ворошилов Д.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры ОМД СФУ. E-mail: sibdrug@mail.ru.

Горохов Ю.В. – докт. техн. наук, профессор кафедры ОМД СФУ. E-mail: 160949@list.ru.

Катрюк В.П. – ст. преподаватель кафедры общей металлургии СФУ. E-mail: vkatruyk@sfu-kras.ru.

Для цитирования: Константинов И.Л., Потапов Д.Г., Сидельников С.Б., Ворошилов Д.С., Горохов Ю.В., Катрюк В.П. Компьютерное моделирование процесса получения штампованной заготовки из сплава АК4-1 для поршня двигателя внутреннего сгорания. Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. No. 6. C. 24–31. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-24-31.

# Computer simulation of the technology for AK4-1 alloy die forging production for an internal combustion engine piston

#### I.L. Konstantinov, D.G. Potapov, S.B. Sidelnikov, D.S. Voroshilov, Yu.V. Gorokhov, V.P. Katryuk

Siberian Federal University (SibFU), Krasnoyarsk, Russia

LLC «Krasnoyarskii metallurgicheskii zavod», Krasnoyarsk, Russia

Received 05.03.2020, revised 10.07.2020, accepted for publication 17.07.2020

Abstract: The process of hot die forging of AK4-1 aluminum alloy billets for the piston of an internal combustion engine (ICE) for an unmanned aerial vehicle (UAV) was simulated using the Deform-3D software package. The object of research was an ICE piston mounted on one of the UAV types of Russian production. Simulation was performed using the following parameters: tooling and billet temperature was 450 °C, ambient temperature was 20 °C, punch speed was 5 mm/s, and Siebel friction index was 0.4. Rigid plastic medium was chosen as a material model. The number of elements (6000) was selected so that at least 3 elements fit in the narrowest section of the part. Thus, as illustrated by the piston die forging, computer simulation in the Deform-3D software makes it possible to develop hot die forging processes for making aluminum alloy billets for UAV ICE pistons. At the same time, computer simulation can be used to evaluate the power parameters of the hot die forging process, study the nature of billet forming in die forging, make necessary adjustments to the virtual process, and develop the design of a die forging tool in order to select the most effective process solutions when designing a real process. The described computer simulation technique can be extended to other aluminum alloy die forgings.

Keywords: hot die forging, aluminum alloys, computer simulation, Deform-3D, die set, internal combustion engine piston.

Konstantinov I.L. – Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Department of metal forming, Siberian Federal University (SibFU) (660025, Russia, Krasnoyarsk, pr. Krasnoyarskiy rabochiy, 95). E-mail: ilcon@mail.ru.

Potapov D.G. - Specialist of the Chief technologist department, LLC «Krasnoyarskii metallurgicheskii zavod»

(660111, Russia, Krasnoyarsk, Pogranichnikov str., 42). E-mail: potap\_tuz@mail.ru.

Sidelnikov S.B. - Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Department of metal forming, SibFU. E-mail: sbs270359@yandex.ru.

Voroshilov D.S. - Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Department of metal forming, SibFU. E-mail: sibdrug@mail.ru.

Gorokhov Yu.V. - Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of metal forming, SibFU. E-mail: 160949@list.ru.

Katryuk V.P. - Senior lecturer, Department of common metallurgy, SibFU. E-mail: vkatruyk@sfu-kras.ru.

For citation: Konstantinov I.L., Potapov D.G., Sidelnikov S.B., Voroshilov D.S., Gorokhov Yu.V., Katryuk V.P. Computer simulation of the technology for AK4-1 alloy die forging production for an internal combustion engine piston. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya* (*Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*). 2020. No. 6. P. 24–31 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-24-31.

## Введение

В последнее время трудно назвать сферы человеческой деятельности, которые бы не применяли или не планировали использование беспилотных летательных аппаратов (БПЛА). В перечень отраслей, решающих свои задачи с помощью этих устройств, входят аэрофотосъемка, геологоразведка, управление городским хозяйством, доставка грузов, мониторинг различных объектов, охрана природы, сельское хозяйство, реклама, спасательные работы и т.д. [1].

Важной частью БПЛА является его двигатель. Для наиболее сложных задач на беспилотники устанавливают двигатели внутреннего сгорания (ДВС), обеспечивающие эти устройства высокой надежностью. Недостаточное количество отечественных авиадвигателей малой мощности вынуждает российских разработчиков БПЛА использовать импортную продукцию или самостоятельно создавать аналоги. Одной из самых ответственных деталей ДВС является поршень, разработка и изготовление которого для БПЛА является сложной задачей, так как комплекс свойств, которыми должна обладать эта деталь, трудно получить для металлических материалов.

При эксплуатации к поршню ДВС предъявляют следующие основные требования:

 — функционировать при высоких температурах и давлениях газов в сочетании с надежным уплотнением канала цилиндра двигателя;

- отвечать требованиям пары трения ци-

lzvestiya. Non-Ferrous Metallurgy • 6 • 2020

линдр—поршень при минимуме механических потерь и износа контактных поверхностей;

 выдерживать механическое воздействие от нагрузки со стороны камеры сгорания и реакции от шатуна;

 — минимально нагружать кривошипно-шатунный механизм инерционными силами при возвратно-поступательном движении с высокой скоростью.

Учитывая, что идеальный поршень должен быть легким и абсолютно жестким, а испытываемые им нагрузки не должны его деформировать, то аналогичные требования предъявляются к его материалам [2, 3].

Для изготовления поршней ДВС чаще всего применяются алюминиевые сплавы, обладающие низкой плотностью, высокой теплопроводностью, хорошими антифрикционными свойствами, а также малыми значениями коэффициента трения в паре с чугунными или стальными гильзами. Поршни отечественного производства обычно вытачивают из литых заготовок алюминиевого сплава AK12, относящегося к силуминам и характеризующегося хорошей коррозийной стойкостью, а также повышенным уровнем литейных и механических свойств.

Хотя литейное производство и является самым распространенным способом изготовления поршней ДВС, однако оно имеет ряд серьезных недостатков, главным из которых является круп-

#### Известия вузов. Цветная металлургия • 6 • 2020

нозернистая структура материала, вызывающая резкое снижение механических свойств, а также способствующая появлению литейных дефектов, таких как поры, трещины, шлаковые включения и т.д. Перечисленные дефекты способны привести к разрушению поршня, что выведет из строя всю камеру сгорания двигателя, не говоря о том, что БПЛА с неисправным двигателем упадет и разрушится, что приведет к большим финансовым потерям. Кроме того, отливка поршней характеризуется невысоким коэффициентом использования металла из-за необходимости закладывать большую часть металла на литниково-питательную систему и припуски под механическую обработку.

Из сказанного следует, что поршень ДВС БПЛА целесообразно изготавливать способом, лишенным многих недостатков литейного производства, например горячей объемной штамповкой. При этом, согласно результатам работ [4-12], наиболее подходящим видом штамповки для изготовления заготовок поршня ДВС из алюминиевого сплава следует считать объемную изотермическую штамповку в закрытом штампе. Этот вид горячей обработки давлением позволяет получать сложные по конфигурации штампованные поковки с высокой точностью размеров, как правило, за один переход. Штампованные заготовки отличает высокий уровень механических свойств, а сам процесс характеризуется высокими значениями коэффициента использования металла.

Однако процедура разработки технологического процесса горячей объемной штамповки сложнее, чем технологии литья. В первую очередь это объясняется тем, что при штамповке необходимо создать условия для заполнения полости ручьев штампа в твердом состоянии пластическим течением, в отличие от заполнения литейной формы жидким металлом. В ряде работ показано [13—22], что для разработки технологии объемной изотермической штамповки эффективно использование компьютерного моделирования, которое позволяет решить следующие основные задачи:

 — создать чертеж штампованной поковки, максимально приближенной по форме и размерам к получаемой детали;

 выбрать схему штамповки и спроектировать штамповый инструмент;

 определить энергосиловые параметры процесса штамповки и изучить особенности формоизменения заготовки при деформировании. Целью настоящей работы являлось компьютерное моделирование технологии горячей объемной штамповки заготовки поршня ДВС для БПЛА из сплава АК4-1. Для ее достижения решали следующие задачи:

 — выполнить компьютерное моделирование технологического процесса горячей объемной штамповки поковки поршня;

 — разработать конструкцию штампового инструмента;

 провести оценку энергосиловых параметров процесса горячей объемной штамповки;

 изучить характер формоизменения заготовки при штамповке.

## Методика проведения исследований

Материалом для поршня ДВС БПЛА был выбран алюминиевый жаропрочный термически упрочняемый сплав АК4-1, который хорошо деформируется в горячем состоянии, обладает низким коэффициентом термического расширения. Поэтому его применяют для деталей двигателей, работающих при высоких температурах, в том числе и поршней. Химический состав сплава АК4-1 согласно ГОСТ 4784-97 приведен ниже, мас.%:

А1Основа	Cu1,9—2,7
Fe0,8–1,4	Ni0,8—1,4
Si0,35	Mg1,2—1,8
Mn0,2	Zn0,3
Ti0,02-0,1	Примеси0,1

В качестве объекта компьютерного моделирования был выбран поршень ДВС, устанавливаемый на один из типов БПЛА российского производства. Чертеж поршня и его внешний вид в виде компьютерной модели представлены на рис. 1.

Для компьютерного моделирования использовали программу SolidWorks и программный комплекс Deform-3D. Учитывая, что в базе данных программы Deform-3D отсутствует сплав AK4-1, то для расчетов из источника [22] в ручном режиме вводились реологические свойства отечественного сплава AK6, также широко применяемого для изготовления поршней ДВС и близкого по своим механическим свойствам к сплаву AK4-1.



Рис. 1. Чертеж поршня ДВС для БПЛА (a-e) и его компьютерная модель (z) Fig. 1. Drawing of ICE piston for UAV (a-e) and its computer model (z)

## Результаты и их обсуждение

При проектировании штампованной поковки учитывалось, что необходимость ее обработки зависит от требований к чистоте в определенном месте и сложности поверхности. Например, обрабатывать внутренние и внешние поверхности сферической формы очень сложно и трудоемко, поэтому их обычно стараются сразу получить в штампе без последующей механической обработки детали.

В поршне сложной поверхностью, трудно поддающейся механической обработке, является его внутренняя полость, которую будет формировать пуансон, следовательно, припуск на ее размеры не назначался. Для упрощения конфигурации штамповки был назначен напуск металла на боковые плоскости наружной поверхности поршня, без которого форма поковки значительно усложнится, а штамповый инструмент для ее оформления будет иметь дополнительные концентраторы напряжений, что неизбежно приведет к уменьшению срока его эксплуатации. Было предположено, что отходы металла при механической обработке в данном случае приведут к меньшим потерям, чем затраты на изготовление вышедшего из строя инструмента. Чертеж штампованной поковки «поршень» представлен на рис. 2.

Для штамповки поршня в качестве заготовки был выбран полуфабрикат в виде прессованного



Рис. 2. Чертеж штампованной поковки «поршень» из сплава АК4-1

Размеры, отмеченные \*, являются справочными, служат для построения чертежа штампованной поковки и не подлежат технологическому контролю. Размеры в скобках относятся к чистовой детали **Fig. 2.** Drawing of «piston» die forging made of AK4-1 alloy

Dimensions marked by \* are given for reference. They are used to draw a die forging and not subject to in-process inspection. Dimensions in brackets refer to a finished part

прутка круглого сечения. После этого с помощью компьютерной программы SolidWorks сначала создавали трехмерные модели штампованной поковки «поршень», а затем и закрытого штампа, после чего их загружали в препроцессор компьютерной вычислительной системы Deform-3D в виде файлов формата stl. На рис. 3 представлены сборочный чертеж и модели деталей штампа и заготовки.

После этого вводили температурные, скоростные и силовые режимы штамповки. Температура оснастки и заготовки составляла 450 °С, а окружающей среды — 20 °С, скорость движения пуансона — 5 мм/с, показатель трения по Зибелю — 0,4. В качестве модели материала была выбрана жесткопластическая среда. Количество элементов было назначено таким образом, чтобы в самом узком сечении детали умещалось не менее 3 элементов. В случае с моделированием штамповки поршня было выбрано 6000 элементов, учитывая небольшие габариты поковки. После задания всех параметров формировалась база данных и проводился расчет формоизменения металла и силы (*P*) процесса штамповки.

На рис. 4 представлена модель формоизменения заготовки, соответствующая 139-му шагу расчета.

Анализ распределения температуры металла по объему поковки (рис. 5) показал, что ее максимальное значение при деформации достигает 466 °C, что не превышает максимально допустимое для данного сплава значение, а следовательно, пережог металла при штамповке отсутствует и условия нагрева заготовки выбраны правильно.

В результате моделирования также были рассчитаны силовые параметры процесса штамповки (рис. 6). Для постадийной иллюстрации переходов на рисунке также показано изменение формы заготовки в ходе штамповки. На графике видно, что максимальная сила при штамповке составила 0,38—0,4 МН. На основании этих данных можно выбрать оборудование, прибавив запас порядка



Рис. 3. Сборочный чертеж штампа (*a*) и модели заготовки (*б*), матрицы (*b*) и пуансона (*г*) 1 - пуансон, 2 - матрица, 3 - выталкиватель, 4 - шайба выталкивателя, 5 - поковка Fig. 3. Assembly drawing of die (*a*) and billet model (*б*), die (*b*) and punch (*c*) 1 - punch, 2 - die, 3 - ejector, 4 - ejector washer, 5 - forging



**Рис. 4.** Моделирование формоизменения металла в программе Deform-3D с распределением напряжений по объему заготовки

**Fig. 4.** Metal forming simulation in Deform-3D software with stress distribution over the billet volume

25 %. Следовательно, для штамповки поршня ДВС БПЛА в изотермических условиях подойдет пресс с усилием 0,5 МН и более.

Оборудованием для изотермической штамповки обычно служат гидравлические прессы, у которых скорость штамповки можно плавно регулировать, а очень низкие скорости, которые необходимы на заключительной стадии процесса, можно получать остановкой рабочего хода пресса и выдержкой под нагрузкой. Это приведет к переходу к режиму крип-штамповки, который позволяет



Рис. 5. Распределение температуры по объему металла поковки

Fig. 5. Temperature distribution over the forging metal

металлу течь с небольшой скоростью и дает возможность оформлять элементы поковки сложной геометрии.

Важным параметром, влияющим на качество получаемой штамповки и энергосиловые параметры, является смазка. Согласно рекомендациям работ [3—10] при изотермической штамповке алюминиевых сплавов целесообразно применять смазку, представляющую собой пасту, содержащую мелкодисперсные графит и дисульфид молибдена.



**Рис. 6.** Изменение силы штамповки и формы деформированного полуфабриката при моделировании процесса штамповки

 $I\!-\!V\!-$  номера точек на кривой нагружения, соответствующие каждой стадии штамповки

**Fig. 6.** Changes in forging force and as fabricated product shape when simulating the forging process

I-V- number of points on the loading curve that correspond to each forging stage

#### Заключение

Таким образом, на примере штампованной поковки «поршень» показано, что с помощью компьютерного моделирования в программе Deform-3D можно разрабатывать процессы горячей объемной штамповки заготовок из алюминиевых сплавов для изготовления поршней двигателей внутреннего сгорания беспилотных летательных аппаратов. При этом компьютерное моделирование позволяет:

- разработать конструкцию штампового инструмента;
- произвести оценку силовых параметров процесса горячей объемной штамповки;
- изучить характер формоизменения заготовки при штамповке и т.д.

Данная информация необходима для внесения корректировок в виртуальный технологический процесс, что даст возможность при проектировании реального процесса выбрать наиболее оптимальные технические решения.

Изложенная методика компьютерного моделирования может быть распространена не только на поршни двигателей внутреннего сгорания, но и на другие штампованные поковки из алюминиевых сплавов. Работа выполнена в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», номер проекта FSRZ-2020-0013.

Acknowledgments: The study was conducted as part of the government science task for Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Siberian Federal University», Project No. FSRZ-2020-0013.

## Литература/References

1. *Биард Р.У., МакЛэйн Т.У.* Малые беспилотные летательные аппараты: Теория и практика. М.: Техносфера, 2015.

*Biard R.U., McLeyn T.U.* Small unmanned aerial vehicles: theory and practice. Moscow: Tekhnosfera, 2015 (In Russ.).

Колонаков А.А., Кухаренко А.В., Деев В.Б., Абатурова А.А. Структура и химический состав поршневого сплава АК12ММгН, получаемого на разной шихте. Изв. вузов. Цветная металлургия. 2015. No. 3. C. 49—55. DOI: 10.17073/0021-3438-2015-3-49-55.

Kolonakov A.A., Kukharenko A.V., Deev V.B., Abaturova A.A. Structure and chemical composition of the AK12MMgN piston alloy fabricated based on various charges. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 4. P. 428–433.

 Садоха М.А. Определение технологических параметров производства отливок поршней высоконагруженных дизельных двигателей. Литье и металлургия. 2011. No. 3. C. 61–64.

Sadokha M.A. Investigation of technical parameters of chills for production of piston castings. *Litiyo i Metallurgiya*. 2011. No. 3. P. 61–64 (In Russ.).

4. Фиелин С.З., Бойцов В.В., Калпин Ю.Г., Каплин Ю.И. Изотермическое деформирование металлов. М.: Машиностроение, 1978.

*Figlin S.Z., Boytsov V.V., Kalpin Yu.G., Kaplin Yu.I.* Isothermal deformation of metals. Moscow: Mashinostroenie, 1978 (In Russ.).

 Чумаченко Е.Н., Смирнов О.М., Цепин М.А. Сверхпластичность: Материалы, теория, технологии. М.: КомКнига, 2005.

*Chumachenko E.N., Smirnov O.M., Tsepin M.A.* Superplasticity: Materials, theory, technology. Moscow: KomKniga, 2005 (In Russ.).

 Лисунец Н.Л., Соломонов К.Н., Цепин М.А. Объемная штамповка алюминиевых заготовок. М.: Машиностроение, 2009.

*Lisunets N.L., Solomonov K.N., Tsepin M.A.* Die forgingofaluminum billets. Moscow: Mashinostroenie, 2009 (In Russ.).

 Wang G.-F., Wang H.-L., Liang J.-Y., Jia H.-H., Gu Y.-B. Research on quick superplastic forming technology of industrial AA5083 aluminum alloy for rail traffic. *Suxing Gongcheng Xuebao/J. Plasticity Eng.* 2019. Vol. 26. Iss. 2. P. 37–42. DOI: 10.3969/j.issn.1007-2012.2019.02.004.

- Wang G., Jia H., Gu Y., Liu Q. Research on quick superplastic forming technology of industrial aluminum alloys for rail traffic. *Defect and Diffusion Forum*. 2018. Vol. 385. P. 468–473. DOI: 10.4028/www.scientific.net/ DDF.385.468.
- Guofeng W., Chao S., Shufen L., Mo Y. Research on quick superplastic forming technology of aluminum alloy complex components. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2014. Vol. 45. Iss. 9. P. 854–859. DOI: 10.1002/ mawe.201400294.
- Bruschi S., Ghiotti A., Michieletto F. Hot tensile behavior of superplastic and commercial AA5083 sheets at high temperature and strain rate. *Key Eng. Mater.* 2013. Vol. 554-557. P. 63-70. DOI: 10.4028/www.scientific.net/ KEM.554-557.63.
- Wu X.-W., Wang Y., Liang H.-J., Li J., Ma Z.-L., Zhao S.-S., Feng S.-S., Yang H.-X. Research on high speed superplastic forming of aluminium alloy automotive panel. Suxing Gongcheng Xuebao/J. Plasticity Eng. 2012. Vol. 19. Iss. 1. P. 1–5. DOI: 10.3969/j.issn.1007-2012.2012.01.001.
- Liu J., Tan M.-J., Jarfors A.E.W., Lim S.C.V., Fong K.-S., Castagne S. Greener manufacturing: Superplasticlike forming. J. Phys.: Conf. Ser. 2012. Vol. 379. Iss. 1. No. 012034. DOI: 10.1088/1742-6596/379/1/012034.
- Константинов И.Л., Губанов И.Ю., Клеменкова Д.В., Астрашабов И.О., Сидельников С.Б., Горохов Ю.В. Методология модернизации технологии горячей объемной штамповки алюминиевых сплавов методом компьютерного моделирования. Вест. МГТУ им. Г. И. Носова. 2016. Т. 14. No. 1. С. 46—52. DOI: 10.18503/1995-2732-2016-14-1-46-52.

Konstantinov I.L., Gubanov I.Yu., Klemenkova D.V., Astrashabov I.O., Sidelnikov S.B., Gorokhov Yu.V. Computersimulated upgrading procedures of the hot aluminumalloy forging process technology. *MGTU im. G.I. Nosova*. 2016. Vol. 14. No. 1. P. 46–52 (In Russ.).

 Горохов Ю.В., Константинов И.Л. Компьютерное моделирование процессов горячей объемной штамповки алюминиевых сплавов. Ч. 1. Известия ТулГУ. 2017. No. 11. С. 101—109.

*Gorokhov Yu.V., Konstantinov I.L.* Computer simulation of processes of hot forming of aluminum alloys. Pt. 1. *Izvestiya TulGU*. 2017. No. 11. P. 101–109 (In Russ.).

Константинов И.Л., Губанов И.Ю., Горохов Ю.В. Компьютерное моделирование технологического процесса изотермической штамповки сложнопрофильных панелей из алюминиевых сплавов. Известия вузов. Цветная металлургия. 2013. No. 2. C. 46—50. DOI: 10.17073/0021-3438-2013-2-84-93.

Konstantinov I.L., Gubanov I.Yu., Gorokhov Yu.V. Computer simulation of the production process for isothermal

forging of profiled panels made of aluminum alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2013. Vol. 54. No. 3. P. 220–223. DOI: 10.3103/S1067821213030085.

16. Константинов И.Л., Губанов И.Ю., Астрашабов И.О., Сидельников С.Б., Белан Н.А. Моделирование процесса горячей объемной штамповки поковки из алюминиевого сплава АК6. Известия вузов. Цветная металлургия. 2015. No. 1. С. 45—48. DOI: 10.17073/ 0021-3438-2015-1-45-48. Konstantinov I.L., Gubanov I.Yu., Astrashabov I.O., Sidel'nikov S.B., Belan N.A. Simulation of die forging of

Sidel'nikov S.B., Belan N.A. Simulation of die forging of an AK6 aluminum alloy forged piece. Russ. J. Non-Ferr. Met. 2015. Vol. 56. No.2. P. 177–180. DOI: 10.3103/ S1067821215020108.

- Vrolijk M., Lorenz D., Porzner H., Holecek M. Supporting lightweight design: virtual modeling of hot stamping with tailored properties and warm and hot formed aluminium. *Proc. Eng.* 2017. Vol. 183. P. 336—342. DOI: 10.1016/j. proeng.2017.04.049.
- Харсеев П.Е., Петров В.А. Выбор показателей напряженно-деформированного состояния для построения диаграмм пластичности посредством компьютерного моделирования. Технология легких сплавов. 2015. No. 2. C. 131–137.

*Kharseev P.E., Petrov V.A.* The choice of stress-strain state indicators for constructing plasticity diagrams by computer simulation. *Tekhnologiya legkikh splavov.* 2015. No. 2. P. 131–137 (In Russ.).

- Petrov M., Petrov P., Bast J., Sheypak A. Investigation of the heat transport during the hollow spheres production from the tin melt. Computer Methods in Materials Science. 2013. Vol. 13. No. 2. P. 276–282.
- Петров П.А. Моделирование процессов изотермической штамповки алюминиевых и магниевых сплавов. Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2011. No. 12. С. 29—36. Petrov P.A. Simulation of the process of aluminum and magnesium alloys isothermal stamping. Kuznechno-shtampovochnoe proizvodstvo. Obrabotka materialov davleniem. 2011. No. 12. P. 29—36 (In Russ.).
- Larin S.N., Platonov V.I., Solomonov K.N. Approach to assessment of microdamages accumulated during the constrained molding of shells made of the material subject to energy theory of creep and damage. J. Chem. Technol. Metal. 2017. Vol. 52. No. 4. P. 679–684.
- 22. *Микляев П.Г., Дуденков В.М.* Сопротивление деформации и пластичность алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1973.

*Miklyaev P.G., Dudenkov V.M.* Deformation resistance and ductility of aluminum alloys. Moscow: Metallurgiya, 1973 (In Russ.). УДК: 669.295.7.018.056

# СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЯЧЕЙ РАДИАЛЬНО-СДВИГОВОЙ ПРОКАТКИ ЗАГОТОВОК ИЗ СВЕРХУПРУГОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Ti-Zr-Nb И СЕРИЙНОГО СПЛАВА ВТ6 МЕТОДОМ QForm-МОДЕЛИРОВАНИЯ

# © 2020 г. Та Динь Суан, В.А. Шереметьев, В.С. Комаров, А.А. Кудряшова, С.П. Галкин, В.А. Андреев, С.Д. Прокошкин, В. Браиловский

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

Институт металлургии и материаловедения (ИМЕТ) им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», г. Москва, Россия

Ecole de Technologie Superieure, Montreal, Canada

Статья поступила в редакцию 03.08.20 г., доработана 17.08.20 г., подписана в печать 20.08.20 г.

Аннотация: В программе конечно-элементного моделирования QForm выполнено сравнительное исследование горячей радиально-сдвиговой прокатки (PCП) заготовок из сверхупругого сплава системы Ti–Zr–Nb и серийного сплава BT6. Для каждого сплава исследована прокатка по 48 вариантам режимов с варьированием угла подачи и коэффициента вытяжки на 4 уровнях и начальной температуры процесса на 3 уровнях. Реология сплава Ti–Zr–Nb при горячей деформации определена экспериментально методом горячей осадки и импортирована в программу QForm. Выявлено наличие максимумов на кривых течения в начальной стадии деформации, которые отсутствуют у сплава BT6. Результаты моделирования представлены в виде полей коэффициента жесткости, интенсивности скорости деформации и степени накопленной деформации в сечении максимального обжатия в зависимости от режима прокатки. Общие закономерности поведения сплавов Ti–Zr–Nb и BT6 при PCП имеют сходный характер. С повышением угла подачи и коэффициента вытяжки градиентность исследуемых полей снижается, а усилие и момент прокатки увеличиваются. Температура в начале прокатки не оказывает особого влияния на картину деформации, но существенно влияет на усилие и момент. При этом выявлена бо́льшая склонность экспериментального сплава к локализации деформирующих усилий в приконтактной зоне и повышению градиента параметров напряженно-деформированного состояния по сечению заготовки. Исследование формы и глубины утяжки торцев прокатанной заготовки показало, что у сплава Ti–Zr– Nb глубина утяжки больше на 3,5-9,6 %. Показано, что для прокатки опытного сплава требуются усилия и момент прокатки в 1,6-2,4 раза выше, чем для серийного сплава.

Ключевые слова: конечно-элементное моделирование, радиально-сдвиговая прокатка, сверхупругий сплав, реологические зависимости, угол подачи, коэффициент вытяжки, поле коэффициента жесткости напряженного состояния, интенсивности скорости деформации, накопленная степень деформации, утяжка, усилие прокатки, момент прокатки.

Та Динь Суан — аспирант кафедры обработки металлов давлением (ОМД) НИТУ «МИСиС»

(119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: dinhxuanta@gmail.com.

Шереметьев В.А. – канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотрудник кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: sheremetyev@misis.ru.

Комаров В.С. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории пластической деформации металлических материалов ИМЕТ РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 49). E-mail: komarov@misis.ru.

**Кудряшова А.А.** – аспирант, инженер Научно-образовательного центра наноматериалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС». E-mail: kudryashova@misis.ru.

Галкин С.П. – докт. техн. наук, профессор кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: glk-omd@yandex.ru.

Андреев В.А. – канд. техн. наук, ген. директор ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

(117449, г. Москва, Карьер, 2a, стр. 1-137); ст. науч. сотрудник лаборатории пластической деформации металлических материалов ИМЕТ РАН. E-mail: and reev.icmateks@gmail.com.

Прокошкин С.Д. – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: prokoshkin@tmo.misis.ru.

Браиловский В. – канд. техн. наук, профессор, Ecole de Technologie Superieure (Canada, Montreal 1100, Notre Dame). E-mail: vladimir.brailovski@etsmtl.ca.

Для цитирования: *Та Динь Суан, Шереметьев В.А., Комаров В.С., Кудряшова А.А., Галкин С.П., Андреев В.А., Прокошкин С.Д., Браиловский В.* Сравнительное исследование горячей радиально-сдвиговой прокатки заготовок из сверхупругого сплава системы Ti–Zr–Nb и серийного сплава BT6 методом QForm-моделирования. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2020. No. 6. C. 32–43. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-32-43.

# Comparative study of superelastic Ti-Zr-Nb and commercial VT6 alloy billets by QForm simulation

# Ta Dinh Xuan, V.A. Sheremetyev, V.S. Komarov, A.A. Kudryashova, S.P. Galkin, V.A. Andreev, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski

National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia MATEK-SMA Ltd., Moscow, Russia

Ecole de Technologie Superieure, Montreal, Canada

Received 03.08.2020, revised 17.08.2020, accepted for publication 20.08.2020

**Abstract:** A comparative simulation of hot radial shear rolling (RSR) of billets made of a superelastic Ti–Zr–Nb and a commercial VT6 alloy was performed using the QForm finite element modeling program. Rolling in 48 modes with a variable feed angle and elongation ratio at 4 levels and initial rolling temperature at 3 levels was investigated for each alloy. The Ti–Zr–Nb alloy rheology during hot deformation was determined experimentally by hot upset forging and imported into the QForm program. The presence of maxima on the flow curves at the initial stage of deformation, which are absent in the VT6 alloy, is revealed. Simulation results are presented in the form of fields of the stiffness coefficient, strain rate intensity, cumulative strain degree in the maximum reduction section depending on the rolling mode. General regularities of the Ti–Zr–Nb and VT6 behavior in RSR are similar. The gradient of the fields studied decreases, and the roll pressure and torque increase with an increase in the feed angle and elongation ratio. The initial rolling temperature does not significantly affect the deformation pattern, but it significantly affects the roll pressure and torque. At the same time, the experimental alloy demonstrated the greater tendency to localize deforming forces in the near-contact zone and to increase the gradient of stress-strain state parameters over the billet section. The study of the tightening shape and depth of rolled billet ends showed that the Ti–Zr–Nb alloy has a 3.5-9.6 % greater tightening depth. It is shown that experimental alloy rolling requires 1.6-2.4 times higher roll pressure and torque as compared to the commercial alloy.

**Keywords:** finite element modeling, radial shear rolling, superelastic alloy, rheological relationships, feed angle, elongation ratio, fields of stress-state stiffness coefficient, strain rate intensity, cumulative strain degree, tightening, roll force, roll torque.

**Ta Dinh Xuan** – Graduate student, Department of metal forming, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninkii pr., 4). E-mail: dinhxuanta@gmail.com.

Sheremetyev V.A. - Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher, Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: sheremetyev@misis.ru.

Komarov V.S. – Cand. Sci. (Eng.), Researcher, Laboratory of plastic deformation of metallic materials, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 49). E-mail: komarov@misis.ru.

 $\label{eq:Kudryashova} \textbf{A.A.} - Graduate student, Engineer, Scientific and educational center of nanomaterials and nanotechnology, NUST «MISIS». E-mail: kudryashova@misis.ru.$ 

Galkin S.P. - Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: glk-omd@yandex.ru.

Andreev V.A. – Cand. Sci. (Eng.), General director, MATEK-SMA Ltd. (117449, Russia, Moscow, Karier, 2a, bld. 1-137); Senior researcher, Laboratory of plastic deformation of metallic materials, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS. E-mail: andreev.icmateks@gmail.com.

Prokoshkin S.D. - Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: prokoshkin@tmo.misis.ru.

**Brailovski V.** – Cand. Sci. (Eng.), Prof., Ecole de Technologie Superieure (Canada, Montreal 1100, Notre Dame). E-mail: vladimir.brailovski@etsmtl.ca.

For citation: *Ta Dinh Xuan, Sheremetyev V.A., Komarov V.S., Kudryashova A.A., Galkin S.P., Andreev V.A., Prokoshkin S.D., Brailovski V.* Comparative study of superelastic Ti–Zr–Nb and commercial VT6 alloy billets by Qform simulation. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2020. No. 6. P. 32–43 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-32-43.

## Введение

Активное развитие металловедения для медицины приводит к созданию новых материалов, которые требуют разработки технологий их обработки для получения качественных полуфабрикатов, позволяющих изготавливать изделия с повышенным комплексом функциональных свойств. К таким материалам нового поколения, исследованиям которых уделяется особое внимание в последнее десятилетие, относятся сплавы с памятью формы (СПФ) на основе системы Ti—Zr—Nb [1—3]. Благодаря сочетанию высокой биомеханической совместимости, которая обеспечена низкомодульным и сверхупругим механическим поведением, с общей биохимической совместимостью основных компонентов эти СПФ являются наиболее перспективными материалами для изготовления костных имплантатов, функционирующих под нагрузкой [1, 4]. С помощью методов термомеханической обработки (ТМО) можно прецизионно управлять структурно-фазовым состоянием этих сплавов, достигая повышения общего комплекса статических и циклических функциональных свойств [4—6]. В частности, было показано [7], что СПФ состава Ti—Zr—Nb со смешанной динамически полигонизованной и динамически рекристаллизованной структурой  $\beta$ -фазы, сформированной при высокотемпературной ТМО, демонстрирует повышенную в 1,5 раза и более функциональную усталостную долговечность по сравнению со структурой, полученной в результате статических процессов в ходе низкотемпературной ТМО.

Таким образом, разработка технологий получения полуфабрикатов, пригодных для изготовления костных имплантатов, из этих сплавов методами горячей деформации является актуальной задачей. Подбор схем и режимов такой технологии наиболее эффективно можно осуществить с помощью сочетания физического и математического моделирования процессов ТМО. Физическое моделирование позволяет получать реологические модели поведения нового материала в различных температурно-скоростных условиях, а математическое моделирование весьма эффективно использует эти модели для изучения особенностей пластической деформации с применением конкретного метода обработки металла давлением [8, 9].

Процессы винтовой прокатки имеют широчайший спектр технологических применений благодаря возможности эффективного и доступного управления деформационным воздействием на прокатываемый металл от его разрыхления до интенсивного уплотнения [10, 11]. Наибольшее промышленное развитие получил процесс винтовой прошивки, где используется его разрыхляющая способность. Он лежит в основе большинства традиционных [10] и современных технологий [12] производства бесшовных стальных труб и полых изделий специального назначения [13].

Радиально-сдвиговая прокатка (РСП) относится к числу относительно новых версий винтовой прокатки и является ее частным случаем для деформации сплошных заготовок с интенсивном уплотнением и высоким уровнем сдвиговых деформаций. Метод РСП позволяет деформировать длинномерные объемы, достигая значений накопленной степени деформации 8—12 и более [14]. При этом интенсивно измельчается структура металла и повышаются его свойства, в ряде случаев до рекордных уровней [15, 16]. На сегодня это один из наиболее перспективных и доступных способов интенсивной пластической деформации для широкого индустриального производства структурированных прутков из сплавов титана [17], магния [18] и алюминия [19, 20]. Имеется положительный опыт прокатки сплавов системы Ti—Zr—Nb для медицинского применения [7, 21].

Способ РСП эффективен в решении нестандартных производственных задач, таких как создание бережливого производства круглого сортового проката из высоколегированных сплавов малыми и сверхмалыми партиями [16], утилизация и повторное использование отработанных деталей машиностроения [22] и др. Траекторное управление процессом РСП позволяет получать естественно-слоистое, псевдокомпозиционное строение материала [15, 23].

Процесс РСП отличается весьма сложным истечением металла в очаге деформации по геликоидальным траекториям, пульсирующим, переходящим в знакопеременное изменением параметров напряженно-деформированного состояния, своеобразным характером взаимодействия валков с заготовкой, в котором сочетаются элементы непрерывности и дискретности, а также рядом других особенностей, крайне сложных для теоретического и экспериментального исследования.

Конечно-элементное моделирование процессов винтовой и радиально-сдвиговой прокатки [24—27] расширяет представления об их особенностях. Достижения в разработке и постоянном совершенствовании программ конечно-элементного моделирования [28, 29] позволяют существенно продвинуться в раскрытии и понимании нетривиальных закономерностей РСП.

К числу таких практически не исследованных закономерностей относится вопрос о влиянии реологических свойств деформируемого металла на его формоизменение и параметры напряженнодеформированного состояния в ходе процесса РСП. Этот вопрос наиболее актуален при выборе, разработке и обосновании технологий деформационно-термической обработки перспективных материалов типа сверхупругого сплава нового поколения Ti—Zr—Nb. При этом продуктивен подход, предполагающий изучение прокатки нового сплава в сопоставлении с деформацией близкого по каким-либо параметрам серийного материала. Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование горячей радиально-сдвиговой прокатки заготовок из сверхупругого сплава системы Ti—Zr—Nb и серийного сплава BT6 методом QForm-моделирования.

#### Методика исследования

Сравнительное исследование проводили путем конечно-элементного моделирования РСП двух сплавов при различных технологических режимах с использованием программного комплекса QForm V9. Процесс моделировали при различных углах подачи валков (β), коэффициентах вытяжки (µ) и начальных температурах прокатки. Угол подачи варьировали на 4 уровнях:  $\beta = 10^{\circ}$ , 15°, 20° и 25°. Коэффициент вытяжки за проход устанавливали также на 4 уровнях:  $\mu = 1,31, 1,78, 2,56$  и 4,00, что соответствует прокатке исходной заготовки диаметром 80 мм до прутка диаметром 70, 60, 50 и 40 мм (рис. 1). Температуру заготовки перед РСП варьировали на 3 уровнях: *t*<sub>0</sub> = 930, 1000 и 1070 °C. Всего для каждого сплава исследовалось 48 режимов прокатки.

Значения параметров процесса и модели, не изменяемые в условиях настоящей работы, приняты следующими:

- диаметр валков (в сечении наибольшего обжатия) — 290 мм;
- угол раскатки валков 10 град;
- скорость вращения рабочих валков 60 об/мин;
- температура инструмента 70 °С;
- фактор трения между заготовкой и валками (по Зибелю) — 1,0.

В программе QForm используются реологические зависимости сопротивления деформации (σ) материала прокатываемой заготовки от степени (ε) и скорости (έ) деформации, а также ее начальной температуры перед РСП (t<sub>0</sub>). Кривые течения сплава ВТ6 взяты из встроенной библиотеки деформируемых материалов.

Для определения реологических свойств сверхупругого сплава Ti—Zr—Nb состава, мас.%:

Ті Основа	C ≤ 0,01
Zr28	H≤ 0,003
Nb20,7	$N \dots \leq 0,01$
$O\ldots\ldots \le 0,09$	

был поставлен и проведен специальный эксперимент. Образцы диаметром 5 мм и высотой 10 мм подвергались осадке на испытательном комплексе горячей деформации WUMSI. Испытания про-



Рис. 1. Схемы РСП с разными коэффициентами вытяжки:  $\mu = 1,31$  (*a*), 1,781 (*б*), 2,56 (*в*) и 4,00 (*г*) **Fig. 1.** Diagrams of radial shear rolling (RSR) with different elongation ratios:  $\mu = 1.31$  (*a*), 1.781 (*б*), 2.56 (*в*) and 4.00 (*г*)


**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости (кривые течения) сопротивления деформации сверхупругого сплава Ti–Zr–Nb от температуры, степени и скорости деформации  $a - t_0 = 600$  °C,  $\delta - 700$  °C, e - 800 °C, c - 900 °C и  $\partial - 1000$  °C

 $I - \dot{\epsilon} = 0.1 \text{ c}^{-1}, 2 - 1.0 \text{ c}^{-1} \text{ M} 3 - 10 \text{ c}^{-1}$ 

**Fig. 2.** Experimental dependences (flow curves) of superelastic Ti–Zr–Nb alloy strain resistance on temperature, strain ratio and strain rate

 $a - t_0 = 600 \text{ °C}, \ b = 700 \text{ °C}, \ s = 800 \text{ °C}, \ z = 900 \text{ °C} \text{ and } \partial = 1000 \text{ °C}$  $I - \dot{\epsilon} = 0.1 \text{ c}^{-1}, \ 2 - 1.0 \text{ c}^{-1} \text{ and } 3 - 10 \text{ c}^{-1}$ 

водились при температурах  $t_0 = 600, 700, 800, 900$ и 1000 °C со скоростью деформации  $\dot{\varepsilon} = 10, 1,0$  и 0,1 с<sup>-1</sup>. Построенные реологические зависимости представлены на рис. 2. Полученные данные в табличном виде экспортировали в QForm в качестве термомеханических соотношений связи  $\sigma = = \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, t_0)$ .

Как видно на рис. 2, кривые течения имеют выраженный максимум в начальной стадии деформирования при температурах 900-1000 °С. Такое деформационное поведение титановых сплавов обычно связывают с развитием разупрочнения вследствие динамической рекристаллизации. Снижение скорости деформации смещает максимум в сторону более высоких степеней деформации. В области более низких температур 600-800 °С максимум практически отсутствует. Такое поведение, характерное для сплавов с объемно-центрированной кубической кристаллической решеткой, объясняется протеканием процессов динамического возврата и полигонизации в процессе деформации. Реологические свойства сплава ВТ6 выбраны из встроенной библиотеки деформируемых материалов QForm. На кривых течения сплава ВТ6 максимум отсутствует.

## Результаты и их обсуждение

Исследуемые режимы РСП двух сплавов (всего 2×48 вариантов) оценивали по полям параметров напряженно-деформированного состояния в поперечном сечении технологического пережима. Сравнивали поля коэффициента жесткости напряженного состояния, интенсивности скоростей деформации и накопленной деформации. Кроме того, изучали искривление торцевых частей проката (торцевую утяжку).

## Коэффициент жесткости напряженного состояния

Коэффициент жесткости напряженного состояния представляет собой отношение среднего нормального напряжения к интенсивности напряжений в рассматриваемой точке деформируемого тела ( $\sigma_n/\sigma$ ). Характерный вид его распределения, а также его зависимость от угла подачи и коэффициента вытяжки для двух сплавов представлены на рис. 3.

Приконтактная зона деформируемой заготовки для обоих сплавов находится под действием отрицательного среднего напряжения сжатия, пре-



**Рис. 3.** Поля коэффициента жесткости напряженного состояния при РСП сплавов Ti–Zr–Nb (*a*) и BT6 (*б*) в зависимости от угла подачи и коэффициента вытяжки при  $t_0 = 930$  °C

Fig. 3. Stiffness coefficient fields of Ti–Zr–Nb (*a*) and VT6 ( $\boldsymbol{\delta}$ ) alloys stress state during RSR depending on feed angle and elongation ratio at  $t_0 = 930$  °C

вышающего в 1,6—1,8 раза интенсивность напряжений. В центральной части заготовки среднее напряжение положительно и имеет существенно более низкий уровень абсолютных значений. С увеличением угла подачи и коэффициента вытяжки за проход область с положительным (растягивающим) средним напряжением сокращается, что способствует улучшению деформируемости заготовок. Поля на рис. 3 показывают, что экспериментальный сплав проявляет бо́льшую склонность к локализации сжимающих напряжений от валков в приконтактной зоне, ограничивая их распространение в центр. Одна из причин этого явления — наличие экстремума в реологических кривых течения сплава Ti—Zr—Nb.

Начальная температура прокатки не оказывает существенного влияния на рассматриваемые поля.

#### Интенсивность скорости деформации

Присущие РСП картины распределения интенсивности скорости деформации в зависимости от угла подачи и коэффициента вытяжки для исследуемых сплавов представлены на рис. 4.

Сравнение полей скорости деформации обоих сплавов показало, что основная отличительная особенность образца Ti—Zr—Nb относительно ВT6 состоит в большей склонности к локализации деформации в периферийных слоях. Это различие усиливается с ростом коэффициента вытяжки и особенно отчетливо наблюдается в режимах с  $\mu = 2,56$  и 4,00.

#### Накопленная степень деформации

Распределение накопленной степени деформации по поперечному сечению соответствует картине интенсивности скоростей деформации и носит выраженный градиентный характер (рис. 5), который свойствен процессу РСП. Максимальное значение  $\varepsilon$  достигает 8—12 ед. и наблюдается в периферийных слоях заготовки, а центральные ее слои деформируются при минимальных  $\varepsilon$ , которые не превышают 2,4—3,8. Повышение накопленной степени деформации от центра к периферии происходит в зависимости, близкой к экспоненциальной.

Увеличение угла подачи повышает равномерность деформации (см. рис. 5), снижая максималь-

ное значение є во внешних слоях и повышая его в центральных.

Сплав Ti—Zr—Nb за счет более высокой склонности к локализации деформации в приконтакт-



**Рис. 4.** Поля интенсивности скорости деформации при РСП сплавов Ti–Zr–Nb (*a*) и BT6 (*б*) в зависимости от угла подачи и коэффициента вытяжки при  $t_0 = 930$  °C

**Fig. 4.** Strain rate intensity fields of Ti–Zr–Nb (*a*) and VT6 ( $\delta$ ) alloys during RSR depending on feed angle and elongation ratio at  $t_0 = 930$  °C



**Рис. 5.** Поверхности максимальных (верхняя) и минимальных (нижняя) значений накопленной деформации при РСП сплава Ti–Zr–Nb

 $a - t_0 = 930$  °С,  $\delta - 1000$  °С и b - 1070 °С

**Fig. 5.** Surfaces of maximum (upper) and minimum (lower) cumulative strain values of Ti–Zr–Nb alloy during RSR  $a - t_0 = 930$  °C,  $\delta - 1000$  °C and a - 1070 °C



**Рис. 6.** Поверхности максимальных значений накопленной деформации в периферийной зоне заготовки при РСП сплава Ti–Zr–Nb (верхняя) и сплава BT6 (нижняя)  $a - t_0 = 930$  °C,  $\delta - 1000$  °C и b - 1070 °C

Fig. 6. Surfaces of maximum cumulative strain values in the Ti-Zr-Nb alloy (upper) and VT6 alloy (lower) billet peripheral zone during RSR

 $a - t_0 = 930 \text{ °C}, \ \mathbf{o} - 1000 \text{ °C} \text{ and } \mathbf{o} - 1070 \text{ °C}$ 



**Рис. 7.** Торцевые утяжки при прокатке заготовок из сплава Ti–Zr–Nb (*a*) и BT6 ( $\boldsymbol{\delta}$ ) в зависимости от угла подачи и коэффициента вытяжки при  $t_0 = 930$  °C

**Fig. 7.** End tightening when rolling billets of Ti–Zr–Nb (*a*) and VT6 ( $\boldsymbol{\delta}$ ) alloys depending on feed angle and elongation ratio at  $t_0 = 930$  °C

ной области имеет бо́льшую степень накопленной деформации (рис. 6).

#### Утяжки концевых участков

Внешним проявлением и косвенным свидетелем неравномерности распределения параметров напряженно-деформированного состояния металла могут служить величина и форма депланации торцевых поверхностей заготовки (утяжки). На рис. 7 показаны продольные разрезы концевых участков заготовок после прокатки при различных углах подачи и коэффициентах вытяжки. Видно, что глубина утяжки уменьшается с увеличением угла подачи, что является свидетельством повышения равномерности распределения параметров напряженно-деформированного состояния по сечению заготовки. Повышенная склонность опытного сплава к локализации пластической деформации закономерно проявляется в образовании более глубокой утяжки по сравнению со сплавом ВТ6 при всех исследованных режимах прокатки. Увеличение глубины утяжки составляет 3,5—9,6 % в зависимости от режима.

#### Усилие и момент прокатки

Усилие металла на валок и момент прокатки (т.е. момент, необходимый для его вращения в ходе процесса) возрастают с уменьшением температуры практически пропорционально увеличению сопротивления деформации. Наиболее нагруженные режимы зафиксированы при начальной температуре 930 °С. Из данных рис. 8 видно, что момент прокатки в большей степени зависит от угла подачи, чем усилие прокатки. Это связано с тем, что угол подачи увеличивает ширину контактной поверхности металла с валками (см. рис. 3 и 4). В свою очередь, усилие прокатки практически прямо пропорционально ширине контакта, а момент прокатки пропорционален ей во второй степени. Согласно данным рис. 8 уровень силовых параметров, требуемый для прокатки сплава Ti—Zr— Nb, превышает соответствующие значения для сплава BT6. Это обстоятельство необходимо учитывать в процессе практической реализации технологии.

### Заключение

Сравнительное QForm-моделирование 48 вариантов горячей радиально-сдвиговой прокатки опытного сплава Ti—Zr—Nb и серийного BT6 позволило выявить отличительные особенности в прокатке сверхупругого материала. Его моделирование выполнялось с привлечением реологических кривых, полученных в результате специально поставленного эксперимента. Осадка образцов Ti—Zr—Nb на испытательном комплексе горячей деформации WUMSI показала, что кривые течения имеют выраженный максимум в начальной стадии деформирования при температурах 900— 1000 °C.

Такая особенность реологии экспериментального сплава проявляется в его большей склонности к локализации деформирующего воздействия валков вблизи контактной поверхности и увеличении неравномерности деформации по сечению заготовки. Также уменьшается развитие области интенсивности скорости деформации с высокими



**Рис. 8.** Зависимости усилия металла на валок (*a*) и момента прокатки (*б*) от угла подачи и коэффициента вытяжки при  $t_0 = 930$  °C

Fig. 8. Dependence of metal roll pressure (*a*) and roll torque ( $\delta$ ) on feed angle and elongation ratio at  $t_0 = 930$  °C

значениями и области отрицательных значений средних сжимающих напряжений (коэффициента жесткости напряженного состояния). Как следствие, на 3,5—9,6 % увеличивается глубина утяжки, образующаяся на концах проката. Для прокатки опытного сплава требуются усилия и момент прокатки в 1,6—2,4 раза больше, чем для серийного сплава BT6.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-63-47063).

**Funding:** The study was carried out under financial support of the Russian Science Foundation (Project № 20-63-47063).

## Литература/References

- Fu J., Yamamoto A., Kim H.Y., Hosoda H., Miyazaki S. Novel Ti-base superelastic alloys with large recovery strain and excellent biocompatibility. *Acta Biomater*. 2015. Vol. 17. P. 56–67.
- Wang B.L., Li L., Zheng Y.F. In vitro cytotoxicity and hemocompatibility studies of Ti–Nb, Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Hf biomedical shape memory alloys. *Biomed. Mater.* 2010. Vol. 5. P. 044102.
- Солдатенко А.С., Карачевцева М.А., Шереметьев В.А., Кудряшова А.А., Архипова А.Ю., Андреев В.А., Прокошкин С.Д., Браиловский В., Мойсенович М.М., Шайтан К.В. Особенности взаимодействия in vitro остеобластоподобных клеток MG63 с поверхностью сплавов системы Ti—Zr—Nb, обладающих памятью формы. Вестник Московского ун-та. Сер. 16. Биология. 2019. Т. 74. No. 4. С. 313—320.

Soldatenko A.S., Karachevtseva M.A., Sheremetyev V.A., Kudryashova A.A., Arkhipova A.Yu., Andreev V.A., Prokoshkin S.D., Brailovski V., Moisenovich M.M., Shaitan K.V. Features of in vitro interaction of osteoblast-like MG63 cells with the surface of Ti–Zr–Nb shape memory alloys. Moscow University Biological Sciences Bulletin. 2019. Vol. 74. Iss. 4. P. 250–255.

- Sheremetyev V., Brailovski V., Prokoshkin S., Inaekyan K., Dubinskiy S. Functional fatigue behavior of superelastic beta Ti-22Nb-6Zr (at.%) alloy for load-bearing biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C.* 2016. Vol. 58. P. 935-944.
- Prokoshkin S., Brailovski V., Dubinskiy S., Zhukova Y., Sheremetyev V., Konopatsky A., Inaekyan K. Manufacturing, structure control and functional testing of Ti-Nb-based SMA for medical application. Shape

Memory and Superelasticity. 2016. Vol. 2. Iss. 2. P. 130–144.

- Kudryashova A., Sheremetyev V., Lukashevich K., Cheverikin V., Inaekyan K., Galkin S., Prokoshkin S., Brailovski V. Effect of a combined thermomechanical treatment on the microstructure, texture and superelastic properties of Ti—18Zr—14Nb alloy for orthopedic implants. J. Alloys Compd. 2020. Vol. 843. Art. 156066. DOI: 10.1016/j. jallcom.2020.156066.
- Sheremetyev V., Kudryashova A., Cheverikin V., Korotitskiy A., Galkin S., Prokoshkin S., Brailovski V. Hot radial shear rolling and rotary forging of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at.%) alloy for bone implants: Microstructure, texture and functional properties. J. Alloys Compd. 2019. Vol. 800. P. 320-326.
- Hadasik E., Kuziak R., Kawalla R., Adamczyk M., Pietrzyk M. Rheological model for simulation of hot rolling of new generation steel strips for automotive applications. *Steel Res. Inter.* 2006. Vol. 77. P. 927–933.
- Суан Та Динь, Шереметьев В.А., Кудряшова А.А., Галкин С.П., Андреев В.А., Прокошкин С.Д., Браиловский В. Влияние комбинации радиально-сдвиговой прокатки и ротационной ковки на напряженно-деформированное состояние прутковой заготовки малого диаметра из титановых сплавов. Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. No. 2. C. 22—31.

Dinh X.T., Sheremetyev V.A., Kudryashova A.A., Galkin S.P., Andreev V.A., Prokoshkin S.D., Brailovski V. Influence of the combined radial shear rolling and rotary forging on the deformation mode of the small-diameter rod billet made of titanium alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. Vol. 61. Iss. 3. P. 271–279.

- Потапов И.Н., Полухин П.И. Технология винтовой прокатки. М.: Металлургия, 1990.
   Potapov I.N., Polukhin P.I. Helical Rolling Technology. Moscow: Metallurgiya, 1990 (In Russ.).
- Целиков А.И., Барбарич М.В., Васильчиков М.В., Грановский С.П., Жукевич-Стоша Е.А. Специальные прокатные станы. М.: Металлургия, 1971. *Tselikov A.I., Barbarich M.V., Vasilchikov M.V., Granov*skiy S.P., Zhukevich-Stosha E.A. Special rolling mills. Moscow: Metallurgiya, 1971 (In Russ.).
- Romantsev B., Goncharuk A., Aleshchenko A., Gamin Y., Mintakhanov M. Development of multipass skew rolling technology for stainless steel and alloy pipes' production. *IJAMT*. 2018. Vol. 97. Iss. 9-12. P. 3223–3230.
- 13. Шаталов Р.Л., Медведев В.А., Загоскин Е.Е. Определение механических свойств стальных тонкостенных

сосудов по твердости после горячей винтовой прокатки с последующей штамповкой и закалкой. *Черные металлы*. 2019. No. 7. C. 36—40.

Shatalov R.L., Medvedev V.A., Zagoskin E.E. Determination of mechanical properties of steel thinwalled vessels by hardness after hot screw rolling with subsequent stamping and quenching. *Chernye Metally.* 2019. Vol .7. P. 36–40 (In Russ.).

14. Галкин С.П. Теория и технология стационарной винтовой прокатки заготовок и прутков из малопластичных сталей и сплавов: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: МИСиС, 1998.

*Galkin S.P.* Theory and technology of stationary screw rolling of low-ductility steel and alloy billets and bars: Abstract of a thesis of the dissertation of Dr. Sci. (Eng.). Moscow: MISIS, 1998 (In Russ.).

 Галкин С.П. Траектории движения деформируемого металла как основа управления процессами радиально-сдвиговой и винтовой прокатки. Сталь. 2004. No. 7. C. 70—72.

*Galkin S.P.* Trajectory of deformed metal as basis for controlling the radial-shift and screw rolling. *Stal*'. 2004. No. 7. P. 63–66.

 Галкин С.П., Романцев Б.А., Харитонов Е.А. Реализация инновационного потенциала универсального способа радиально-сдвиговой прокатки. Черные металлы. 2015. No. 1 (997). С. 23—28.

*Galkin S.P., Romantsev B.A., Kharitonov E.A.* Putting into practice innovative potential in the universal radial-shear rolling process. *CIS Iron Steel Rev.* 2014. Vol. 2014. Iss. 9. P. 35–39.

 Карпов Б.В., Патрин П.В., Галкин С.П., Харитонов Е.А., Карпов И.Б. Радиально-сдвиговая прокатка прутков титанового сплава ВТ-8 с регламентированной структурой из слитков малого диаметра (не более 200 мм). Металлург. 2017. No. 10. C. 54—59.

Karpov B.V., Patrin P.V., Galkin S.P., Kharitonov E.A., Karpov I.B. Radial-shear rolling of titanium alloy VT-8 bars with controlled structure for small diameter ingots ( $\leq$  200 mm). *Metallurgist*. 2018. Vol. 61. Iss. 9-10. P. 884–890.

- Dobatkin S., Galkin S., Estrin Y., Serebryany V., Diez M., Martynenko N., Lukyanova E., Perezhogin V. Grain refinement, texture, and mechanical properties of a magnesium alloy after radial-shear rolling. J. Alloys Compd. 2019. Vol. 774. P. 969–979.
- 19. Akopyan T., Aleshchenko A.S., Belov N.A., Galkin S.P. Effect of radial-shear rolling on the formation of structure and

mechanical properties of Al—Ni and Al—Ca aluminummatrix composite alloys of eutectic type. *Phys. Met. Metallograph.* 2018. Vol. 119. Iss. 3. P. 241–250.

- Akopyan T.K., Belov N.A., Aleshchenko A.S. Galkin S.P., Gamin Y.V., Gorshenkov M.V., Cheverikin V.V., Shurkin P.K. Formation of the gradient microstructure of a new Al alloy based on the Al—Zn—Mg—Fe—Ni system processed by radial-shear rolling. *Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 746. P. 134—144.
- Шереметьев В.А., Кудряшова А.А., Суан Та Динь, Галкин С.П., Прокошкин С.Д., Браиловский В. Перспективная технология получения прутков из сверхупругого сплава Ti—Zr—Nb медицинского назначения на основе сочетания радиально-сдвиговой прокатки и ротационной ковки. Металлург. 2019. No. 1. С. 45—52.

Sheremet'ev V.A., Kudryashova A.A., Dinh X.T., Galkin S.P., Prokoshkin S.D., Brailovskii V. Advanced technology for preparing bar from medical grade Ti—Zr—Nb superelastic alloy based on combination of radial-shear rolling and rotary forging. *Metallurgist.* 2019. Vol. 63. Iss. 1-2. P. 51–61.

22. Галкин С.П., Романцев Б.А., Та Динь Суан, Гамин Ю.В. Ресурсосберегающая технология производства круглого сортового проката из бывших в употреблении осей подвижного железнодорожного состава. Черные металлы. 2018. No. 4. C. 21—27.

Galkin S.P., Romantsev B.A., Ta D.X., Gamin Yu.V. Resource-saving technology for production of round bars from used shaft of rolling railroad stock. *Chernye Metally.* 2018. Vol. 4. P. 21–27 (In Russ.).

 Шереметьев В.А., Кудряшова А.А., Галкин С.П., Прокошкин С.Д., Браиловский В.И. Способ получения прутков из сверхупругих сплавов системы титан—цирконий—ниобий: Пат. 2692003 (РФ). 2019.

Sheremetev V.A., Kudryashova A.A., Galkin S.P., Prokoshkin S.D., Brailovskij V.I. Method of producing rods from superplastic alloys of titanium-zirconium-niobium system: Pat. 2692003 (RF). 2019 (In Russ.).

 Скрипаленко М.М., Романцев Б.А., Галкин С.П., Скрипаленко М.Н., Капуткина Л.М., Чан Ба Хюи. Прогнозирование разрушения металла при винтовой прокатке в двухвалковом стане. Металлург. 2017. No. 11. С. 11—18.

Skripalenko M.M., Romantsev B.A., Galkin S.P., Skripalenko M.N., Kaputkina L.M., Huy T.B. Prediction of the fracture of metal in the process of screw rolling in a two-roll mill. *Metallurgist*. 2018. Vol. 61. Iss. 11–12. P. 925–933.

- Naizabekov A., Lezhnev S., Arbuz A., Panin E. Computer simulation of the combined process «helical rolling pressing». Key Eng. Mater. 2016. Vol. 716. P. 614—619.
- Akopyan T.K., Gamin Y.V., Galkin S.P., Prosviryakov A.S., Aleshchenko A.S., Noshin M.A., Koshmin A.N., Fomin A.V. Radial-shear rolling of high-strength aluminum alloys: Finite element simulation and analysis of microstructure and mechanical properties. *Mater. Sci. Eng.* 2020. Vol. 786. P. 139424.
- 27. Скрипаленко М.М., Галкин С.П., Хе Чже Сун, Романцев Б.А., Чан Ба Хюи, Скрипаленко М.Н., Капуткина Л.М., Сидоров А.А. Прогнозирование вероятного разрушения при радиально-сдвиговой прокатке непрерывнолитых медных заготовок на основе компьютерного моделирования. Металлуре. 2018. No. 9. С. 7—12.

Skripalenko M.M., Galkin S.P., Sung H.J, Romantsev B.A., Huy T.B., Skripalenko M.N., Kaputkina L.M., Sidorow A.A. Prediction of potential fracturing during radial-shear rolling of continuously cast copper billets by means of computer simulation. *Metallurgist*. 2019. Vol. 62. Iss. 9-10. P. 849–856.

- QuantorForm2019. URL: https://qform3d.com (accessed: 01.08.2020).
- 29. Власов А.В., Стебунов С.А., Евсюков С.А., Биба Н.В., Шитиков А.А. Конечно-элементное моделирование технологических процессов ковки и объемной штамповки: Уч. пос. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Е. Баумана, 2019.

Vlasov A.V., Stebunov S.A., Evsyukov S.A., Biba N.V., Shitikov A.A. Finite-element modeling of technological processes of forging and forging: a tutorial. Moscow: MGTU im. N.E. Baumana, 2019 (In Russ.). УДК: 621.771.011

## РАЗРАБОТКА РЕОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ПРИМЕРЕ АЛЮМИНИЙ-ЛИТИЕВЫХ СПЛАВОВ 1424 и В-1461

© 2020 г. Ф.В. Гречников, Я.А. Ерисов, С.В. Сурудин, В.А. Разживин

Самарский национальный исследовательский университет (СНИУ) им. акад. С.П. Королева, г. Самара, Россия Самарский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (СамНЦ РАН), г. Самара, Россия

Статья поступила в редакцию 23.04.20 г., доработана 30.06.20 г., подписана в печать 03.07.20 г.

Аннотация: Предложен вариант реологической модели горячей деформации – закона гиперболического синуса, учитывающий в отличие от стандартного не только скорость деформации и температуру процесса, но и степень деформации. Входящие в закон гиперболического синуса константы материала заменены полиноминальными функциями степени деформации, для расчета коэффициентов которых разработана соответствующая методика. Показано применение предложенной реологической модели для алюминий-литиевых сплавов пониженной плотности марки 1424 системы Al–Mg–Li–Zn и B-1461 системы Al–Cu–Li–Zn, для которых методом физического моделирования на установке Gleeble-3800 экспериментально определены кривые течения в диапазонах температур 400-480 °C и скоростей деформации 1-60 с<sup>-1</sup> до степени деформации 0,6. Исследовалось также влияние исходного состояния материала – образцы отбирались как от слитка, так и от горячекатаных плит. Определены константы реологической модели горячего деформаций. После аппроксимации зависимостей параметров данной модели от истинных деформаций полиноминальным законо 4-го порядка создана реологическая модель, описывающая поведение сплава в исследуемом температурно-скоростном диапазоне. Установлены особенности изменения параметров закона гиперболического синуса от степени деформации. Показано, что параметры для литого материала выше, чем для катаного. Сравнение стандартной и предложенной моделей показало, что использование стандартной модели во всем интервале деформаций приводит к завышенным значениям напряжений течения (до 12 %).

**Ключевые слова:** реологическая модель, физическое моделирование, сплав 1424, сплав B-1461, напряжения течения, горячая деформация, степень деформации, скорость деформации, температура, параметр Зинера–Холомона.

**Гречников Ф.В.** – докт. техн. наук, акад. РАН, зав. кафедрой обработки металлов давлением (ОМД) СНИУ им. акад. С.П. Королева (443086, г. Самара, ул. Лукачева, 47); гл. науч. сотрудник СамНЦ РАН (443001, г. Самара, Студенческий пер., ЗА). E-mail: gretch@ssau.ru.

**Ерисов Я.А.** – докт. техн. наук, доцент кафедры ОМД СНИУ им. акад. С.П. Королева. E-mail: yaroslav.erisov@mail.ru.

**Сурудин С.В.** – канд. техн. наук, инженер кафедры ОМД СНИУ им. акад. С.П. Королева. E-mail: innosam63@gmail.com.

**Разживин В.А.** – аспирант, инженер кафедры ОМД СНИУ им. акад. С.П. Королева. E-mail: vasia.razzhivin@yandex.ru.

Для цитирования: Гречников Ф.В., Ерисов Я.А., Сурудин С.В., Разживин В.А. Разработка реологической модели горячей деформации на примере алюминий-литиевых сплавов 1424 и В-1461. Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. No. 6. С. 44–51. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-32-44-51.

## Development of hot deformation rheological model as exemplified by 1424 and V-1461 aluminum-lithium alloys

## F.V. Grechnikov, Ya.A. Erisov, S.V. Surudin, V.A. Razzhivin

Samara National Research University named after acad. S.P. Koroleva (SNRU), Samara, Russia

Samara Federal Center of Russian Academy of Science, Samara, Russia

Received 23.04.2020, revised 30.06.2020, accepted for publication 03.07.2020

**Abstract:** The article proposes a variant of the rheological model of hot deformation – the law of hyperbolic sine, which, in contrast to the standard one, takes into account not only the strain rate and process temperature, but also the strain ratio. Material constants included in the law of hyperbolic sine are replaced by polynomial functions of the strain ratio with coefficients calculated using the corresponding method developed.

The paper describes applications of the rheological model proposed in low-density aluminum-lithium alloys 1424 of the Al–Mg–Li–Zn system and V-1461 of the Al–Cu–Li–Zn system, for which flow curves in the temperature range 400-480 °C and strain rate range 1-60 s<sup>-1</sup> up to a strain ratio of 0.6 are defined by physical simulation at the Gleeble 3800 unit. The influence of the initial material state was also investigated – samples were taken from both the ingot and hot-rolled plates. Constants were determined for the rheological model of hot deformation including the Zener–Hollomon parameter and the law of hyperbolic sine for the entire range of stresses and strains. After approximating the dependences of the model parameters on true strains with a 4th degree polynomial law, a rheological model was created that describes the alloy behavior in the temperature-rate range under study. The features of changes in hyperbolic sine law parameters depending on the strain ratio were established. It was shown that, in general, parameters for the cast material are higher than for the rolled one. A comparison between the standard and proposed models showed that the use of the standard model over the entire strain interval leads to too high flow stress values (up to 12 %).

Keywords: rheological model, physical modeling, 1424 alloy, V-1461 alloy, flow stresses, hot deformation, strain ratio, strain rate, temperature, Zener–Holomon parameter.

**Grechnikov F.V.** – Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the Russian Academy of Sciences, Head of the Department of metal forming, Samara National Research University named after acad. S.P. Koroleva (SNRU) (443086, Russia, Samara, Lukacheva str. 47). Chief researcher of Samara Federal Center of Russian Academy of Science (443001, Russia, Samara, Studencheskij per., 3A). E-mail: gretch@ssau.ru.

**Erisov Ya.A.** – Dr. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of metal forming, SNRU. E-mail: yaroslav.erisov@mail.ru. **Surudin S.V.** – Cand. Sci. (Eng.), Engineer, Department of metal forming, SNRU. Email: innosam63@gmail.com.

**Razzhivin V.A.** – Graduate student, Engineer, Department of metal forming, SNRU. E-mail: vasia.razzhivin@yandex.ru.

**For citation:** *Grechnikov F.V., Erisov Ya.A., Surudin S.V., Razzhivin V.A.* Development of hot deformation rheological model as exemplified by 1424 and V-1461 aluminum-lithium alloys. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2020. No. 6. P. 44–51 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-32-44-51.

## Введение

Развитие авиационной и ракетно-космической техники неразрывно связано с задачей снижения массы летальных аппаратов, одним из решений которой является использование алюминий-литиевых сплавов пониженной плотности [1—6]. Первое поколение этих материалов не нашло широкого применения из-за низких характеристик пластичности и технологичности при изготовлении полуфабрикатов и деталей. Данные недостатки устранены в новых сплавах систем Al—Mg—Li, Al—Cu—Li и Al—Mg—Cu—Li, которые отличаются от первого поколения пониженным содержанием лития и дополнительным легированием Sc, Zn, Mn, Ag [4—6].

Алюминий-литиевые сплавы с пониженной плотностью марок 1424 (2,54 г/см<sup>3</sup>) системы Al— Mg—Li—Zn и B-1461 (2,63 г/см<sup>3</sup>) системы Al—Cu— Li—Zn, характеризующиеся повышенными значениями вязкости разрушения и трещиностойкости по сравнению с ранее разработанными аналогами 1420 и 1460, рассматриваются в качестве альтернативы сплавам 1163-Т и B95очT2 соответственно [6—8].

Практически все публикации, посвященные сплавам 1424 и В-1461, связаны с разработкой режимов их термомеханической обработки и упрочняющей термической обработки, направленных на получение регламентированной структуры, обеспечивающей уменьшение анизотропии механических свойств и повышение их стабильности [6—14]. При этом такой важный вопрос, как влияние температурно-скоростных режимов на сопротивление деформации сплавов 1424 и В-1461, мало изучен [15].

Наиболее часто для описания зависимости между напряжениями течения ( $\sigma$ ), скоростью деформации ( $\dot{\epsilon}$ ) и абсолютной температурой (T) используются реологические модели [16—19], каждая из которых применима к определенному интервалу изменения  $\sigma$ :

$$\dot{\varepsilon} = A' \sigma^{n'} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \tag{1}$$

$$\dot{\varepsilon} = A'' \exp(\beta\sigma) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$
 (2)

$$\dot{\varepsilon} = A[\operatorname{sh}(\alpha\sigma)]^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$
 (3)

где  $\alpha$ ,  $\beta$ , A и n — константы материала; Q — энергия активации процесса горячей деформации; R = = 8,31 Дж·моль<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> — газовая постоянная.

Степенной (1) и экспоненциальный (2) законы применимы для низких ( $\alpha\sigma < 0.8$ ) и высоких

Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy • 6 • 2020

 $(\alpha \sigma > 0,8)$  напряжений соответственно. Закон гиперболического синуса (3) может быть использован в широком диапазоне скоростей и температур деформации.

Напряжения течения по закону гиперболического синуса определяются выражением [19]

$$\sigma = \frac{1}{\alpha} \ln \left[ \left( \frac{Z}{A} \right)^{1/n} + \sqrt{\left( \frac{Z}{A} \right)^{2/n}} + 1 \right], \tag{4}$$

где Z — параметр Зинера—Холломона, описывающий совместное влияние температуры и скорости деформации на пластическое течение металлических материалов:

$$Z = \dot{\varepsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right). \tag{5}$$

Чем ниже параметр Z (маленькие скорости деформации и/или большие температуры), тем меньше напряжения течения, и наоборот.

Таким образом, для построения модели пластического течения материала необходимо на основании кривых деформирования определить энергию активации Q, фактор  $\alpha$  и показатель n.

Реологические модели (1)—(3) не учитывают степень деформации, что может быть критическим для некоторых процессов обработки металлов давлением и ряда обрабатываемых материалов, в частности алюминий-литиевых сплавов, у которых напряжения течения быстро увеличиваются, достигая максимального значения, а затем плавно уменьшаются с ростом степени деформации, т.е. скорость разупрочнения превышает скорость деформационного упрочнения. Падение напряжений обычно обусловлено протеканием процессов динамического возврата и динамической рекристаллизации [10, 14, 17—20].

В связи с этим цель настоящей работы состояла в разработке реологической модели горячей деформации алюминий-литиевых сплавов марок 1424 и В-1461, учитывающей не только скорость деформации и температуру процесса, но и степень деформации.

## Методика исследований

Заменим входящие в закон гиперболического синуса (4) константы материала  $\alpha$ ,  $\beta$ , *A* и *n* соответствующими функциями от степени деформации. В этом случае получим следующую реологическую модель, учитывающую степень деформации:

$$\sigma = \frac{1}{\alpha} \ln \left[ \left( \frac{Z}{A} \right)^{1/n} + \sqrt{\left( \frac{Z}{A} \right)^{2/n}} + 1 \right],$$

$$Z = \dot{\varepsilon} \exp \left( \frac{Q}{RT} \right),$$

$$Q = f_1(\varepsilon),$$

$$\ln A = f_2(\varepsilon),$$

$$n = f_3(\varepsilon),$$

$$\alpha = f_4(\varepsilon),$$
(6)

где  $f(\varepsilon)$  — функции параметров модели гиперболического синуса от степени деформации.

Для того чтобы оценить вид  $f(\varepsilon)$ , необходимо во всей области определения кривой деформирования с заданным шагом для каждой степени деформации рассчитать параметры модели гиперболического синуса, а затем методом регрессионного анализа вычислить параметры зависимости  $f(\varepsilon)$ .

Методика определения параметров реологической модели, учитывающей температуру, скорость и степень деформации, имеет следующий вид.

1. Определение по кривым сопротивления деформации значений напряжений течения при конкретных скорости и степени деформации, а также температуры.

**2.** Определение параметров модели гиперболического синуса при конкретной степени деформации.

2.1. Определение параметров степенного (1) и экспоненциального (2) законов n' и  $\beta$  по тангенсу угла наклона прямых lnė – ln $\sigma$  и lnė –  $\sigma$ , используя уравнения

$$\ln \dot{\varepsilon} = \ln A' + n' \ln \sigma - \frac{Q}{RT}, \qquad (7)$$

$$\ln \dot{\varepsilon} = \ln A'' + \beta \sigma - \frac{Q}{RT}.$$
 (8)

2.2. Определение параметра α по формуле

$$\alpha \approx \beta/n,\tag{9}$$

где в первом приближении  $n \approx n'$ .

2.3. Уточнение значения показателя *n*, исходя из тангенса угла наклона прямой  $\ln \dot{\epsilon} - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ , по уравнению

$$\ln \dot{\varepsilon} = \ln A + n \ln [\sinh (\alpha \sigma)] - \frac{Q}{RT}.$$
 (10)

2.4. Определение погрешности расчета параметра *n*: |n - n'|

$$\Delta = \frac{1}{n} \cdot 100 \%. \tag{11}$$

2.5. Если погрешность  $\Delta$  превышает требуемую точность расчетов, то возврат к п. 2.2.

2.6. Определение энергии активации Q, исходя из тангенса угла наклона прямой  $\ln[sh(\alpha\sigma)] - 1/T$ , по уравнению

$$Q = R \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]} \bigg|_{T} \frac{\partial \ln[\sin(\alpha\sigma)]}{\partial(1/T)} \bigg|_{\dot{\varepsilon}}.$$
 (12)

2.7. Уточнение значения *n*, исходя из тангенса угла наклона прямой  $\ln Z - \ln[sh(\alpha\sigma)]$ , по уравнению

$$\ln Z = \ln A + n \ln[\sinh(\alpha\sigma)].$$
(13)

2.8. Определение погрешности расчета параметра *n* по уравнению (11).

2.9. Если погрешность  $\Delta$  превышает требуемую точность расчетов, то возврат к п. 2.2.

2.10. Определение параметра A по точке пересечения зависимости  $\ln Z - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$  с осью ординат по формуле

$$\ln Z = \ln A + n \ln[\sinh(\alpha\sigma)].$$
(14)

**3.** Переход к следующему значению степени деформации — возврат к п. 2.

Предложенные модель (6) и методика определения ее параметров реализована на примере алюминий-литиевых сплавов 1424 (состав, мас.%: 5,1 Mg, 1,7 Li, 0,5 Zn, 0,06 Zr и 0,07 Sc) и B-1461 (2,8 Cu, 1,7 Li, 0,5 Zn, 0,09 Zr и 0,06 Sc).

Физическое моделирование процесса горячей деформации осуществляли путем одноосного сжатия цилиндрических образцов высотой 15 мм и диаметром 10 мм на установке Gleeble-3800. Для проведения испытаний на одноосное сжатие при высоких скоростях деформации применяли модуль Hydrawedge.

Исследования проводились на образцах, отобранных от слитка и горячекатаной плиты из сплава B-1461. Плиты толщиной 55 мм получены из слитков сечением  $300 \times 1100$  мм с использованием продольно-поперечной горячей прокатки и поставлены в состаренном состоянии. Нагрев под закалку осуществлялся при температуре 530 °C с последующим охлаждением в холодной воде и правкой растяжением с остаточной степенью деформации 2,8 %. Старение производилось по трехступенчатому режиму. Так же исследовались образцы из сплава 1424, которые были вырезаны из плит толщиной 20 мм, полученных из слитков сечением  $300 \times 1100$  мм продольно-поперечной горячей прокаткой с одного нагрева. После прокатки осуществлялась закалка с 500 °С с охлаждением на воздухе, а затем — правка растяжением с остаточной степенью деформации 2 % [21, 22].

Диапазон скоростей деформации ( $\dot{\epsilon} = 1 \div \dot{\epsilon} 60 \ c^{-1}$ ) при испытании подбирался таким образом, чтобы перекрыть все процессы обработки давлением, применяемые при изготовлении полуфабрикатов из алюминий-литиевых сплавов B-1461 и 1424 [23—29]. Исходя из анализа работ [30, 31] были подобраны температурные условия деформирования — 400÷480 °C, соответствующие процессам горячей деформации сплавов 1424 и B-1461.

При физическом моделировании образцы нагревались прямым пропусканием тока до температуры испытания со скоростью 5 °С/с и выдерживались при ней 5 мин для выравнивания температуры по сечению и длине образца, а также для растворения упрочняющих фаз, выделившихся при старении. Логарифмическая степень деформации составляла 0,6. После окончания испытания следовало ускоренное охлаждение водой.

Для определения параметров разработанной реологической модели (6) кривые сопротивления деформации, полученные при физическом моделировании, были разбиты на интервалы по степени деформации с шагом 0,05. Параметры реологической модели гиперболического синуса были рассчитаны для каждой степени деформации, используя указанную выше методику.

## Результаты и их обсуждение

Зависимость параметров модели гиперболического синуса от степени деформации показана на рисунке. Для обоих сплавов независимо от исходного состояния характерно снижение энергии активации Q и параметра A с ростом степени деформации. Фактор  $\alpha$  ведет себя противоположным образом — увеличивается с ростом величины є. При этом для сплава 1424 данные параметры практически не изменяются до степени деформации 0,3—0,4, при достижении которой происходит их резкое увеличение ( $\alpha$ ) или уменьшение (A, Q),



Зависимость параметров реологической модели гиперболического синуса от степени деформации *I* – сплав B-1461 (литые образцы); *2* – сплав B-1461 (катаные образцы); *3* – сплав 1424 (катаные образцы)

Dependence of hyperbolic sine rheological model parameters on strain ratio

1 - V-1461 alloy (cast samples); 2 - V-1461 alloy (rolled samples); 3 - 1424 alloy (rolled samples)

что очевидно объясняется началом интенсивного разупрочнения вследствие протекания процессов возврата и рекристаллизации. Это подтверждается и тем, что у сплава 1424 параметр *n* при  $\varepsilon \ge 0,3\div0,4$ начинает резко уменьшаться, а для сплава B-1461 он увеличивается во всем интервале деформаций, но для литых образцов не так интенсивно, особенно при  $\varepsilon \ge 0,3\div0,4$ .

В целом значения параметров модели гиперболического синуса литого материала в большинстве случаев превышают соответствующие значения катаного материала.

Зависимость параметров реологической модели гиперболического синуса от степени деформации аппроксимировалась полиноминальным законом 4-го порядка, который был выбран, исходя из минимизации погрешности расчетов и повышения коэффициента детерминации  $R^2$ . Во всех случаях величина достоверности аппроксимации  $R^2$  находилась в диапазоне 0,914—0,99, что говорит об ее высокой точности.

Тогда модель (6) примет следующий вид:

$$\sigma = \frac{1}{\alpha} \ln \left[ \left( \frac{Z}{A} \right)^{1/n} + \sqrt{\left( \frac{Z}{A} \right)^{2/n}} + 1 \right],$$

$$Z = \dot{\varepsilon} \exp \left( \frac{Q}{RT} \right),$$

$$Q = B_0 + B_1 \varepsilon + B_2 \varepsilon^2 + B_3 \varepsilon^3 + B_4 \varepsilon^4,$$

$$\ln A = C_0 + C_1 \varepsilon + C_2 \varepsilon^2 + C_3 \varepsilon^3 + C_4 \varepsilon^4,$$

$$n = D_0 + D_1 \varepsilon + D_2 \varepsilon^2 + D_3 \varepsilon^3 + D_4 \varepsilon^4,$$

$$\alpha = E_0 + E_1 \varepsilon + E_2 \varepsilon^2 + E_3 \varepsilon^3 + E_4 \varepsilon^4.$$
(15)

Используя предложенную выше методику, определены параметры реологической модели гиперболического синуса для сплавов B-1461 и 1424 в зависимости от степени деформации (табл. 1).

Для сравнения в табл. 2 приведены параметры закона гиперболического синуса (4), не учитывающего степень деформации. Они рассчитаны для пиковых напряжений, возникающих при

### Таблица 1. Коэффициенты полиноминальных функций, описывающих зависимость параметров реологической модели гиперболического синуса от степени деформации

Table 1. Coefficients of polynomial functions describing the dependence of hyperbolic sine rheological model parameters on strain ratio

$Q = f_1(\varepsilon),$	$\ln A = f_2(\varepsilon)$	u = f(a)	$\alpha = f_4(\varepsilon),$			
кДж/моль	$[c^{-1}]$	$n-f_3(\varepsilon)$	$M\Pi a^{-1}$			
Сплав В-1461 (литые образцы)						
$B_0 = 146,3$	$C_0 = 21,18$	$D_0 = 3,285$	$E_0 = 0,026$			
$B_1 = 82,27$	$C_1 = 9,8$	$D_1 = -3,45$	$E_1 = 0,04$			
$B_2 = 517,4$	$C_2 = -61,03$	$D_2 = 30,93$	$E_2 = -0,279$			
$B_3 = 804,7$	$C_3 = 73,20$	$D_3 = -75,18$	$E_3 = 0,671$			
$B_4 = -380,4$	$C_4 = -19,93$	$D_4 = 56,21$	$E_4 = -0,493$			
Спла	в В-1461 (ка	таные образ	зцы)			
$B_0 = 155,6$	$C_0 = 20,76$	$D_0 = 3,407$	$E_0 = 0,024$			
$B_1 = -392,2$	$C_1 = -31,26$	$D_1 = -3,612$	$E_1 = 0,019$			
$B_2 = 1644$	$C_2 = 108$	$D_2 = 20,78$	$E_2 = -0,107$			
$B_3 = -3087$	$C_3 = -200,4$	$D_3 = -40,17$	$E_3 = 0,293$			
$B_4 = 2101$	$C_4 = 137,9$	$D_4 = 28,93$	$E_4 = -0,237$			
Сплав 1424 (катаные образцы)						
$B_0 = 111,3$	$C_0 = 16,23$	$D_0 = 3,033$	$E_0 = 0,012$			
$B_1 = -224$	$C_1 = -44,81$	$D_1 = -14,98$	$E_1 = 0,179$			
$B_2 = 1237$	<i>C</i> <sub>2</sub> = 271,8	$D_2 = 100,7$	$E_2 = -1,237$			
$B_3 = -2631$	$C_3 = -623,2$	$D_3 = -244,5$	$E_3 = 3,129$			
$B_4 = 1739$	<i>C</i> <sub>4</sub> = 443	$D_4 = 186,3$	$E_4 = -2,435$			

#### Таблица 2. Параметры реологической модели гиперболического синуса, учитывающей только скорость деформации и температуру

Table 2. Parameters of hyperbolic sine rheological modeltaking into account strain rate and temperature only

Сплав	lnA [c <sup>-1</sup> ]	α, МПа <sup>-1</sup>	п	<i>Q</i> , кДж/моль
B-1461 (литые образцы)	19,45	0,025	3,19	133,71
В-1461 (катаные образцы)	17,67	0,026	3,28	124,49
1424 (катаные образцы)	14,02	0,023	1,96	101,04

Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy • 6 • 2020

осадке образцов. Использование данной модели на всем интервале деформаций приводит к завышенным значениям напряжения течения (до 12%).

### Заключение

В ходе экспериментального изучения деформационного поведения алюминий-литиевых сплавов В-1461 и 1424 в условиях горячей деформации в диапазоне температур 400—480 °С и скоростей деформации 1—60 с<sup>-1</sup> определены константы реологической модели горячего деформирования, включающей параметр Зинера—Холломона и закон гиперболического синуса для всего диапазона напряжений и деформаций.

После аппроксимации зависимостей параметров данной модели от истинных деформаций полиноминальным законом 4-го порядка создана реологическая модель, достаточно точно описывающая поведение сплава в исследуемом температурно-скоростном диапазоне при степени истинной деформации до 0,6 включительно.

Работа выполнена в рамках госзадания по проекту FSSS-2020-0016.

Acknowledgments: The study was conducted as part of the government science task under Project FSSS-2020-0016.

## Литература/References

1. *Каблов Е.Н.* Материалы и химические технологии для авиационной техники. *Вестник РАН*. 2012. Т. 82. No. 6. C. 158—167.

*Kablov E.N.* Materials and chemical technologies for aircraft engineering. *Vestnik RAN.* 2012. Vol. 82. No. 6. P. 158–167 (In Russ.).

 Хохлатова Л.В., Колобнев Н.И., Оглодков М.С., Михайлов Е.Д. Алюминий-литиевые сплавы для самолетостроения. Металлург. 2012. No. 56(5-6). C. 31-35.

*Khokhlatova L.V., Kolobnev N.I., Oglodkov M.S., Mikhaylov E.D.* Aluminum-lithium alloys for the aircraft. *Metallurg.* 2012. No. 56 (5-6). P. 31–35 (In Russ.).

 Гуреева М.А., Грушко О.Е., Овчинников В.В. Свариваемые алюминиевые сплавы в конструкциях транспортных средств. Заготовит. пр-ва в машиностроении. 2009. No. 3. C. 27—41.

*Gureeva M.A., Grushko O.E., Ovchinnikov V.V.* Welded aluminium alloys in the construction of vehicles. *Zago-tovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii.* 2009. No. 3. P. 27–41 (In Russ.).

- Rioja R., Liu J. The evolution of Al-Li base products for aerospace and space applications. *Met. Mater. Trans. A.* 2012. Vol. 43. P. 3325–3337.
- Елагин В.И., Захаров В.В. Современные Al-Li-сплавы и перспективы их развития. *МиТОМ*. 2013. No. 4. С. 17-23.

*Elagin V.I., Zakharov V.V.* Modern Al–Li alloys and prospects of their development. *Metal Sci. Heat Treat.* 2013. Vol. 55. P. 184–190.

 Колобнев Н.И., Хохлатова Л.В., Антипов В.В. Перспективные алюминиевые сплавы для самолетных конструкций. Технология легких сплавов. 2007. No. 2. С. 35—38.

Kolobnev N.I., Khokhlatova L.V., Antipov V.V. Promising aluminum alloys for aircraft structures. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2007. No. 2. P. 35–38 (In Russ.).

 Фридляндер И.Н. Алюминиевые сплавы в летательных аппаратах в периоды 1970—2000 и 2001—2015 гг. MuTOM. 2001. No. 1. С. 5—9. Fridlyander I.N. Aluminum alloys in aircraft in the pe-

riods of 1970—2000 and 2001—2015. *Met. Sci. Heat Treat.* 2001. Vol. 43. P. 6—10.

 Фридляндер И.Н., Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Рендикс К., Темпус Г. Развитие термически стабильного алюминиево-литиевого сплава 1424 для применения в сварном фюзеляже. *МиТОМ*. 2002. No. 1. С. 3–7.

*Fridlyander I.N., Hohlatova L.B., Kolobnev N.I., Rendiks K., Tempus G.* Thermally stable aluminum-lithium alloy 1424 for application in welded fuselage. *Met. Sci. Heat Treat.* 2002. Vol. 44. P. 3–8.

- Сетюков О.А., Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б., Оглодков М.С. Влияние кристаллографических ориентировок на свойства плит из Al—Li сплавов B-1461 и 1424. Технология легких сплавов. 2010. No. 1. С. 100—106. Setyukov O.A., Kolobnev N.I., Khokhlatova L.B., Oglodkov M.S. Influence of crystallographic orientations on the properties of plates of Al—Li alloys V-1461 and 1424. Tekhnologiya legkikh splavov. 2010. No. 1. P. 100—106 (In Russ.).
- Милевская Т.В., Рушиц С.В., Ткаченко Е.А., Антонов С.М. Деформационное поведение высокопрочных алюминиевых сплавов в условиях горячей деформации. Авиационные материалы и технологии. 2015. No. 2 (35). С. 3—9.

*Milevskaya TV, Rushits S.V., Tkachenko E.A., Antonov S.M.* Deformation behavior of high-strength aluminum alloys under conditions of hot deformation. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii.* 2015. No. 2 (35). P. 3–9 (In Russ.).

11. Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Лукина Е.А., Бер Л.Б. Снижение анизотропии в листах Al-Mg-LiZn-сплава 1424. Цветные металлы. 2013. No. 3 (843). С. 78—81.

*Khohlatova L.V., Kolobnev N.I., Lukina E.A., Ber L.B.* Reduction of anisotropy in the sheets, made of the Al-Mg-Li-Zn-alloy 1424. *Tsvetnyye metally.* 2013. No. 3. P. 78–81 (In Russ.).

 Фридляндер И.Н., Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Алексеев А.А., Лукина Е.А., Колесникова О.К. Конструкционный сплав 1424 пониженной плотности системы Al—Mg—Li—Zr—Sc для сварных и клепаных конструкций авиакосмической техники. Технология легких сплавов. 2002. No. 4. C. 20–23.

*Fridlyander I.N., Khokhlatova L.B., Kolobnev N.I., Alekseev A.A., Lukina E.A., Kolesnikova O.K.* Constructional alloy 1424 of reduced density of the Al-Mg-Li-Zr-Sc system for welded and riveted structures of aerospace engineering. *Tekhnologiya legkikh splavov.* 2002. No. 4. P. 20–23 (In Russ.).

- Хохлатова Л.Б., Лукин В.И., Колобнев Н.И., Иода Е.Н., Базескин А.В., Лавренчук В.П., Кошкин В.В., Мезенцева Е.А. Перспективный алюминий-литиевый сплав 1424 для сварных конструкций изделий авиакосмической техники. Сварочное пр-во. 2009. No. 3. С. 7—10. Khokhlatova L.B., Lukin V.I., Kolobnev N.I., Ioda E.N., Bazeskin A.V., Lavpenchuk V.P., Koshkin V.V., Mezentseva E.A. Prospective aluminum-lithium alloy 1424 for welded structures of aerospace products. Svarochnoe proizvodstvo. 2009. No. 3. P. 7—10 (In Russ.).
- 14. Ерисов Я.А., Гречников Ф.В., Ослодков М.С. Влияние режимов изготовления листов из сплава B-1461 на кристаллографию структуры и анизотропию свойств. Известия вузов. Цветная металлургия. 2015. No. 6. C. 36—42.

*Erisov Ya.A., Grechnikov F.V., Oglodkov M.S.* The influence of fabrication modes of sheets of V-1461 alloy on the structure crystallography and anisotropy of properties. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. P. 19–24.

Ерисов Я.А., Гречников Ф.В. Физическое моделирование горячей прокатки сплава пониженной плотности системы Al—Mg—Li—Zr—Zn—Sc. Металлург. 2017. No. 9. C. 103—108.
 Erisov Ya.A., Grechnikov F.V. Physical modelling of hot roll-

ing for low-density alloy of the Al-Mg-Li-Zr-Zn-Sc system. *Metallurgist.* 2018. Vol. 61. Iss. 9-10. P. 822-829.

- Longzhou M., Jianzhong C., Xiaobo Z.A. Study on improving the cold-forming property of Al-Mg-Li alloy 01420. Adv. Perf. Mater. 1997. Vol. 4. P. 105–114.
- Chen Y., Li J., Lu H., Li S., Zheng Z., Zhang Y., Zhang X. Hot deformation behavior of Al—Cu—Li—Mg—Zr alloy containing Zn and Mn. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2007. Vol. 17. P. s271–s275.

- Ou, L., Nie Y., Zheng Z. Strain compensation of the constitutive equation for high temperature flow stress of Al-Cu-Li alloy. J. Mater. Eng. Perform. 2014. Vol. 23(1). P. 25–30.
- Yu X., Zhang Y., Yin D., Yu Z., Li S. Characterization of hot deformation behavior of a novel Al-Cu-Li alloy using processing maps. *Acta Metal. Sin. (Eng. Lett.).* 2015. Vol. 28(7). P. 817–825.
- Erisov Ya., Surudin S., Grechnikov F. Hot deformation behavior of Al—Cu—Li—Mg—Zn—Zr—Sc alloy in ascast and hot-rolled condition. *Mater. Sci. Forum.* 2018. Vol. 920. P. 244—249.
- Mirzadeh H., Cabrera J.C., Najafizadeh A. Constitutive relationships for hot deformation of austenite. Acta Mater. 2011. Vol. 59. P. 6441–6448.
- McQueen H.J., Ryan N.D. Constitutive analysis in hot working. Mater. Sci. Eng. A. 2002. Vol. 322. P. 43–63.
- Колобнев Н.И., Сетюков О.А., Хохлатова Л.Б., Оглодков М.С. Влияние кристаллографических ориентировок на свойства плит из Al—Li сплавов В-1461 и 1424. Технология легких сплавов. 2010. No. 1. С. 100—106.

Kolobnev N.I., Setyukov O.A., Khokhlatova L.B., Oglodkov M.S. The influence of crystallographic orientations on the properties of plates of Al—Li alloys B-1461 and 1424. *Tekhnologiya legkikh splavov.* 2010. No.1. P. 100— 106 (In Russ.).

 Лукина Е.А., Алексеев А.А., Хохлатова Л.Б., Оглодков М.С. Закономерности формирования основных упрочняющих фаз в сплавах 1424 системы Al—Mg—Li—Zn и B-1461 системы Al—Cu—Li—Zn—Mg. *MuTOM*. 2013. No. 9. C. 12—17.

Lukina E.A., Alekseev A.A., Khokhlatova L.B., Oglodkov M.S. Regular features of formation of main hardening phases in alloys 1424 of the A1–Mg–Li–Zn system and V-1461 of the A1–Cu–Li–Zn–Mg system. *Met. Sci. Heat Treat.* 2014. Vol. 55(9-10). P. 466–471.

 Колобнев Н.И., Антипов В.В., Махсидов В.В., Рябов Д.К., Хохлатова Л.Б., Попов В.И., Ослодков М.С. Способ изготовления листов из алюминиевых сплавов Пат. 2486274 (РФ). Заявл. 17.10.2011. Опубл. 27.06.2013. Бюл. No.18.

Kolobnev N.I., Antipov V.V., Makhsidov V.V., Ryabov D.K., Khokhlatova L.B., Popov V.I., Oglodkov M.S. A method of manufacturing sheets of aluminum alloys: Pat. 2486274 (RF). Declared 10/17/2011. Publ. 06/27/2013. Bull. No. 18 (In Russ.).

- Антипов В.В., Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б. Развитие Al—Li сплавов и многоступенчатых режимов термической обработки. MuTOM. 2013. No. 9. C. 5—11. Antipov V.V., Kolobnev N.I., Khokhlatova L.B. Advancement of Al—Li alloys and of multistage modes of their heat treatment. Met. Sci. Heat Treat. 2014. Vol. 55(9-10). P. 459—465.
- Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б., Оглодков М.С., Клочкова Ю.Ю. высокопрочные сплавы системы Al—Cu— Li с повышенной вязкостью разрушения для самолетных конструкций. Цветные металлы. 2013. No. 9. C. 66—71.

Kolobnev N.I., Khokhlatova L.B., Oglodkov M.S. Klochkova Yu.Yu. High-strength Al—Cu—Li alloys with increased fracture toughness intended for aircraft structures. *Tsvetnye Metally.* 2013. Iss. 9. P. 66–71 (In Russ.).

 Тарасов Ю.М., Вахромов Р.О. применение алюминиевых сплавов, разработанных под руководством академика И.Н. Фридляндера, в отечественной авиационной технике. Цветные металлы. 2013. No. 9. C. 37—39.

*Tarasov Yu.M., Vakhromov R.O.* Application of aluminium alloys, developed under the guidance of academician I.N. Friedlander, in Russian aviation engineering, in Russian aviation engineering. *Tsvetnye Metally.* 2013. No. 9. P. 37–39 (In Russ.).

29. Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Ослодков М.С., Луки на Е.А., Сбитнева С.В. Изменение фазового состава в зависимости от режимов старения и структуры полуфабрикатов сплава В-1461. МиТОМ. 2012. No. 6. С. 20—24.

*Khokhlatova, L.B., Kolobnev N.I., Oglodkov M.S., Lukina E.A., Sbitneva S.V.* Change in phase composition in relation to aging regimes and alloy V-1461 semifinished product structure. *Met. Sci. Heat Treat.* 2012. Vol. 54(5-6). P. 285–289.

- Семенов Е.И. Ковка и штамповка: Справочник. Т. 2. Горячая штамповка. М.: Машиностроение, 1986. Semenov E.I. Forging and stamping: Reference. Vol. 2. Hot stamping. Moscow: Mashinostroyeniye, 1986 (In Russ.).
- Семенов Е.И. Ковка и штамповка: Справочник. Т. 1. Материалы и нагрев. Оборудование. Ковка. М: Машиностроение, 1985.

*Semenov E.I.* Forging and stamping: Reference. Vol. 1. Materials and heating. Equipment. Forging. Moscow: Mashinostroyeniye, 1985 (In Russ.). УДК: 538.9

## СПЛАВЫ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ НА ОСНОВЕ **β-ТИТАНА**

© 2020 г. Б.Б. Страумал, А.С. Горнакова, А.Р. Кильмаметов, Е. Рабкин, Н.Ю. Анисимова, М.В. Киселевский

Институт физики твердого тела (ИФТТ) РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Черноголовский научный центр (НЦЧ) РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

Национальный медицинский исследовательский центр (НМИЦ) онкологии им. Н.Н. Блохина, г. Москва, Россия

Израильский технологический институт «ТЕХНИОН», г. Хайфа, Израиль

Статья поступила в редакцию 20.04.20 г., доработана 30.05.20 г., подписана в печать 02.07.20 г.

Аннотация: Титановые сплавы используют в медицинских целях уже более 60 лет: при изготовлении искусственных сердечных клапанов, стентов кровеносных сосудов, эндопротезов костей и суставов (плечевых, коленных, тазобедренных, локтевых), для реконструкции ушных раковин, в лицевой хирургии, а также в качестве зубных имплантатов. В материалах первого поколения (таких как технически чистый титан или сплавы типа BT6) матрица состояла из фазы  $\alpha$ -Ti или смеси  $\alpha$ -Ti и  $\beta$ -Ti. K сожалению, имплантаты из материалов первого поколения требуют замены уже через 10–15 лет эксплуатации. Это происходит из-за деградации имплантатов и потери контакта с костью. В последнее время на смену этим материалам пришли  $\beta$ -Ti-сплавы. Материалы второго поколения позволяют исключить вредное влияние ионов алюминия и ванадия, выделяющихся при постепенной коррозии имплантата, а их модуль упругости ближе к значениям для живой кости, чем у  $\alpha$ - и  $\alpha + \beta$ -сплавов. К важным направлениям развития  $\beta$ -Ti-сплавов относится повышение их механической прочности, усталостной прочности, коррозионной стойкости и биосовместимости. Возникают и развиваются новые методы получения и термомеханической обработки титановых сплавов, такие как аддитивные технологии или интенсивная пластическая деформация. Весьма успешно идет замена дорогих компонентов (таких как тантал, цирконий или ниобий) на более дешевые (например, хром и марганец). В результате характеристики титановых имплантатов постепенно все больше приближаются к свойствам человеческой кости, а срок их службы неуклонно возрастает . В связи с этим в настоящей работе проведен сравнительный анализ сплавов на основе  $\beta$ -титана для медицинских применений.

Ключевые слова: титановые сплавы, β-титан, эндопротезы, имплантаты, микрострутура, биосовместимость.

Страумал Б.Б. – докт. физ.-мат. наук, председатель НЦЧ РАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Лесная, 9); зав. лабораторией ИФТТ РАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 2); профессор кафедры физической химии НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: straumal@issp.ac.ru.

Горнакова А.С. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник ИФТТ РАН. E-mail: alenahas@issp.ac.ru.

Кильмаметов А.Р. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НЦЧ РАН. E-mail: askar.kilmametov@kit.edu.

Рабкин Е. – канд. физ.-мат. наук, профессор Израильского технологического института «ТЕХНИОН» (32000, Израиль, г. Хайфа, Технион-сити). E-mail: erabkin@tx.technion.ac.il.

Анисимова Н.Ю. – канд. мед. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории клеточного иммунитета НМИЦ онкологии им. Н.Н.Блохина (115478, г. Москва, Каширское шоссе, 23). E-mail: n anisimova@list.ru.

**Киселевский М.В.** – докт. мед. наук, зав. лабораторией клеточного иммунитета НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина. E-mail: kisele@inbox.ru.

Для цитирования: Страумал Б.Б., Горнакова А.С., Кильмаметов А.Р., Рабкин Е., Анисимова Н.Ю., Киселевский М.В. Сплавы для медицинских применений на основе β-титана. Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. No. 6. C. 52–64. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-52-64.

## $\beta$ -Ti-based alloys for medical applications

### B.B. Straumal, A.S. Gornakova, A.R. Kilmametov, E. Rabkin, N.Yu. Anisimova, M.V. Kiselevsky

Institute of Solid State Physics of Russian Academy of Sciences (ISSP RAS), Chernogolovka, Moscow reg., Russia Chernogolovka Scientific Centre of Russian Academy of Sciences (ChSC RAS), Chernogolovka, Moscow reg., Russia National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia N.N. Blokhin National Medical Research Centre of Oncology, Moscow, Russia TECHNION-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel

Received 20.04.2020, revised 30.05.2020, accepted for publication 02.07.2020

Abstract: Titanium alloys have been used for medical purposes for over 60 years. They are used in the manufacture of artificial heart valves, stents of blood vessels, endoprostheses of bones and joints (shoulder, knee, hip, elbow), for auricle reconstruction, in facial surgery, and also as dental implants. In first-generation materials (such as commercially pure titanium or VT6 alloys), the matrix consisted of the  $\alpha$ -Ti phase or  $\alpha$ -Ti and  $\beta$ -Ti mixture. Unfortunately, implants made of first-generation materials require replacement after 10–15 years of usage. This is due to the degradation of implants and loss of contact with the bone. Recently, these materials have been replaced by  $\beta$ -Ti alloys. These second-generation materials make it possible to exclude the harmful effect of aluminum and vanadium ions released during the gradual implant corrosion, and their elastic modulus is closer to the values for living bone than those for  $\alpha$  and  $\alpha+\beta$  alloys. Important areas in the development of  $\beta$ -Ti alloys include increasing their mechanical strength, fatigue strength, corrosion resistance and biocompatibility. New methods for the production and thermo-mechanical processing of titanium alloys arise and develop such as additive technologies or severe plastic deformation. Expensive alloying elements (such as tantalum, zirconium or niobium) are quite successfully replaced with cheaper ones (for example, chromium and manganese). As a result, the properties of titanium implants are gradually getting closer to that of the human bone, and their service life is steadily increasing. Therefore, this paper describes a comparative analysis conducted in relation to  $\beta$ -titanium-based alloys for medical applications.

Keywords: titanium alloys,  $\beta$ -titanium, endoprostheses, implants, microstructure, biocompatibility.

Straumal B.B. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Chair of Chernogolovka Scientific Centre of Russian Academy of Sciences (ChSC RAS) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Lesnaya str., 9); Head of the Laboratory of the Institute of Solid State Physics of Russian Academy of Sciences (ISSP RAS) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osipyan str., 2); Professor of the Department of physical chemistry of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: straumal@issp.ac.ru.

Gornakova A.S. - Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior research scientist, ChSC RAS. E-mail: alenahas@issp.ac.ru.

Kilmametov A.R. - Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior research scientist, ChSC RAS. E-mail: askar.kilmametov@kit.edu.

**Rabkin E.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof., TECHNION-Israel Institute of Technology (32000 Israel, Haifa, Technion-city). E-mail: erabkin@tx.technion.ac.il.

Anisimova N.Yu. – Cand. Sci. (Med.), Senior research scientist, Laboratory of cell immunity, N.N. Blokhin National Medical Research Centre of Oncology (115478, Russia, Moscow, Kashirskoe shosse, 23). E-mail: n\_anisimova@list.ru.

Kiselevsky M.V. – Dr. Sci. (Med.), Prof., Head of the Laboratory of cell immunity, N.N. Blokhin National Medical Research Centre of Oncology. E-mail: kisele@inbox.ru.

**For citation:** *Straumal B.B., Gornakova A.S., Kilmametov A.R., Rabkin E., Anisimova N.Yu., Kiselevsky M.V.* β-Ti-based alloys for medical applications. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2020. No. 6. P. 52–64 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-52-64.

## Введение

Материалы для реконструкции различных элементов человеческого организма в каком-то смысле известны с античных времен. Однако их широкое применение в медицине началось после Второй мировой войны. Они позволяют существенно улучшить качество и продолжительность жизни все более стареющего населения мира. В настоящее время их используют при изготовлении искусственных сердечных клапанов, стентов кровеносных сосудов, эндопротезов костей и суставов (плечевых, коленных, тазобедренных, локтевых), для реконструкции ушных раковин, в лицевой хирургии, а также в качестве зубных имплантатов. К числу особенно востребованных можно отнести эндопротезы для замены позвонков, коленных и тазобедренных суставов.

Известно, что развитие дегенеративных заболеваний, таких как артрит, приводит к ухудшению механических свойств костей и суставов из-за чрезмерной нагрузки, а также из-за отсутствия или ухудшения обычных биологических процессов самовосстановления, сопровождаясь невыносимой болью и снижением или потерей функции суставов. Не менее 90 % населения в возрасте старше 40 лет так или иначе страдают от подобных дегенеративных патологических изменений опорно-двигательного аппарата, а количество пожилых людей с данной патологией резко выросло в последние годы.

Искусственные биоматериалы позволяют в значительной степени расширить возможности терапии таких патологических состояний, как остеопороз, остеоартрит и травмы. Еще одну группу пациентов, у которых хирургическая замена имплантатами различных элементов скелета является высоковостребованной задачей, составляют онкологические больные с патологией костной ткани, развившейся как следствие первичных новообразований или метастазов.

Выбор биоматериалов, как и конструкция изделий из них, прежде всего зависят от области медицинского применения разрабатываемого изделия и индивидуальных особенностей пациента. Разработка новых материалов — это междисциплинарная задача. Она, как правило, требует сотрудничества между материаловедами, инженерами, конструкторами биомедицинских изделий, специалистами в области биоинженерии и клеточных технологий, а также клинической медицины. Для того чтобы медицинский имплантат служил долго и не вызывал отторжения [1-3], он должен обладать целым рядом важных характеристик, таких как требуемые механические свойства, биосовместимость [4], высокая устойчивость к коррозии и истиранию [5], а также способностью интегрироваться в ткани организма человека или животного и не вызывать аллергических реакций [6].

Цель настоящей работы состояла в сравнительном анализе сплавов для медицинских применений на основе β-титана.

#### Преимущества титановых сплавов

В настоящее время для разработки хирургических имплантатов из металлических сплавов используют хромоникелевую нержавеющую сталь (316LSS или 1X18H10T), сплавы кобальта с хромом, а также титан и его сплавы [7—14]. Было, однако, обнаружено, что такие элементы, как никель, кобальт и хром, постепенно выделяются из имплантатов, изготовленных из нержавеющей стали и сплавов кобальта с хромом, за счет коррозии в жидкостях человеческого организма, оказывая на него токсическое влияние [15]. Кроме того, как хромоникелевая нержавеющая сталь, так и сплавы хром—кобальт обладают намного более высоким модулем упругости по сравнению с костью (см. рисунок). Это приводит к неудовлетворительной передаче механических напряжений от протеза на кость и, как следствие, к резорбции кости и отделению имплантата от костей скелета после нескольких лет эксплуатации. Немалой проблемой является и усталостное разрушение (например, у протезов тазобедренного сустава, которые в процессе эксплуатации в течение многих лет претерпевают многочисленные циклы нагрузки и разгрузки) [16].

В настоящее время наилучшими материалами для протезирования в клинической практике признаны сплавы на основе титана. Это связано с уникальной комбинацией свойств титана и его сплавов, таких как высокая прочность, низкая плотность (а значит, и высокая удельная прочность), хорошая коррозионная стойкость, инертность к биологическому окружению (т.е. к окружающим имплантат тканям), повышенная биосовместимость, низкий модуль упругости и высокая способность соединяться с костями и другими тканями [7—14, 17, 18]. Так, например, модуль упругости титановых сплавов находится в интервале от 110 до 55 ГПа, в то время как у хромоникелевых нержавеющих сталей он равен 210 ГПа,



Модуль упругости биомедицинских сплавов в сравнении с натуральный костью Elastic modulus of biomedical alloys in comparison with the natural bone а у хром-кобальтого сплава — 240 ГПа (см. рисунок). Иными словами, это очень привлекательное свойство титановых сплавов.

Первые попытки использовать титан для изготовления протезов костей были сделаны в конце 1930-х годов. Тогда было обнаружено, что титан подходит для замены бедренных костей у кошек наряду с другими материалами, такими как нержавеющая сталь или виталлий (сплав кобальта, хрома и молибдена). Сейчас для изготовления имплантатов чаще всего используют титан коммерческой чистоты и сплав ВТ6 (называемый также Ti—6A1—4V ELI или Ti64). Хотя сплав ВТ6 первоначально был разработан для применения в авиации, его высокая коррозионная стойкость и биосовместимость позволили ему занять важное место и в биомедицинской промышленности.

Кроме изготовления имплантатов сплавы титана широко используют и для других медицинских изделий, таких как инвалидные коляски и съемные протезы конечностей. Широта спектра применения титановых сплавов в медицине поистине удивительна. Среди них зубные имплантаты и эндопротезы для лицевой хирургии, тазобедренных суставов, коленей, плечевых суставов, позвоночника, локтевых суставов и запястий, элементы остеосинтеза для фиксации костей (штифты, винты, пластины), корпуса для водителей сердечного ритма и искусственные сердечные клапаны, хирургические инструменты и детали высокоскоростных центрифуг для сепарации компонентов крови [19—21].

Хотя технически чистый титан и его сплавы типа ВТ6 приобрели превосходную репутацию за счет своей высокой коррозионной стойкости и биосовместимости, долгосрочная эксплуатация имплантатов и протезов из этих материалов вызывает определенные опасения из-за постепенного высвобождения ионов алюминия и ванадия. Так, было обнаружено, что высвобождение ионов алюминия и ванадия из сплава ВТ6 может стать причиной долгосрочных проблем со здоровьем, стимулируя развитие, например, болезни Альцгеймера, невропатии и остеомаляции (системное заболевание, связанное с размягчением костей из-за недостаточной минерализации костной ткани) [22].

Кроме того, ванадий весьма токсичен как в элементном состоянии, так и в виде оксида  $V_2O_5$ , который присутствует на поверхности изделий из сплава BT6 [23, 24]. Следует учесть, что титан обладает невысокой сдвиговой прочностью, что делает

его не слишком желательным для изготовления винтов, пластинок и других подобных фиксирующих деталей для остеосинтеза. Кроме того, титановые изделия быстро изнашиваются, если они трутся друг о друга или о другие металлические детали [25]. Эксплуатация титановых сплавов с высоким коэффициентом трения может приводить к образованию продуктов износа (мелких металлических частиц или опилок), которые, в свою очередь, вызывают воспалительную реакцию, боль и расшатывание имплантатов из-за остеолиза [26].

Перечисленные недостатки биомедицинских материалов первого поколения привели к тому, что срок службы изготовленных из них имплантатов был ограничен 10—15 годами.

Это обстоятельство подтолкнуло разработчиков подобных материалов к созданию новых сплавов для протезов, которые бы были ближе по свойствам к человеческой кости. В результате были созданы новые сплавы на основе  $\beta$ -титана с низким модулем упругости, которые содержат только совместимые с человеческим организмом легирующие добавки и обладают модулем упругости, близким к таковому кости.

## Фазовый состав титановых сплавов

Механические свойства материала, а также его износо- и коррозионная стойкость в значительной степени определяются его микроструктурой. В этом смысле титановые сплавы очень привлекательны, поскольку, изменяя состав этого материала и условия термомеханической обработки, можно получить широкий спектр различных микроструктур. Титан имеет две аллотропные модификации: при низких температурах существует  $\alpha$ -титан с плотноупакованной гексагональной структурой, а выше 883 °С —  $\beta$ -титан с объемно-центрированной кубической структурой.

Температура  $\alpha$ — $\beta$ -превращения в титановых сплавах зависит от природы легирующих элементов. Те из них, которые стабилизируют  $\alpha$ -титан (алюминий, кислород, азот и т.д.), называются « $\alpha$ -стабилизаторами». Добавление этих элементов к титану увеличивает температуру  $\beta$ -транзуса (т.е. температуру перехода из  $\alpha$ + $\beta$ -области фазовой диаграммы в  $\beta$ -область). Элементы, которые стабилизируют  $\beta$ -фазу, называют « $\beta$ -стабилизаторами» (это ванадий, молибден, ниобий, железо, хром и т.д.). Их добавки к титану, наоборот, понижают температуру  $\beta$ -транзуса. При достаточно быстром охлаждении  $\beta$ -фаза может оставаться метастабильной при комнатной температуре и существовать в сплавах неограниченно длительное время.

В соответствии с содержанием различных фаз сплавы титана разделяют на 3 основных класса:  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  и  $\beta$ . Кроме  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в титане существует  $\omega$ -фаза высокого давления, которая может возникать в качестве метастабильной уже при небольших [27—29] деформациях титановых сплавов и тоже оставаться в качестве метастабильной при атмосферном давлении и температуре, близкой к комнатной. Особенно ярко формирование  $\omega$ -фазы проявляется при больших сдвиговых деформациях и высоком давлении [30—33].

## Переход от $\alpha$ - и $\alpha$ + $\beta$ к $\beta$ -титановым сплавам

Сплав ВТ6 по-прежнему остается наиболее широко используемым титановым биомедицинским материалом. Как правило, он поставляется в отожженном  $\alpha+\beta$ -состоянии. К сожалению,  $\alpha+\beta$ -титановые сплавы, обладая высоким модулем упругости, часто приводят к резорбции кости, контактирующей с протезом, что дестабилизирует область консолидации имплантата, ухудшая его фиксацию к кости. Поэтому большое внимание привлекают однофазные сплавы с низким модулем упругости и  $\beta$ -микроструктурой, которые получают быстрым охлаждением от высоких температур.

Было теоретически предсказано, что неодим, цирконий, молибден и тантал являются наиболее подходящими легирующими элементами, при добавлении которых понижается модуль упругости  $\beta$ -титана без потери прочности сплава [34, 35]. Также было показано, что небольшие добавки этих металлов к титану уменьшают модуль упругости. Если же увеличивать концентрацию этих легирующих элементов, то модуль упругости будет возрастать из-за образования  $\omega$ -фазы и выделения частиц  $\alpha$ -фазы при старении [36, 37]. Важнейшим свойством указанных элементов является их низкая токсичность, что делает их более привлекательными для изготовления имплантатов [38].

Основываясь на этих соображениях, металловеды разработали целый ряд биомедицинских титановых сплавов, содержащих титан, ниобий, тантал и цирконий. Среди них были основательно изучены такие сплавы, как Ti—29Nb—13Ta—4,6Zr и Ti—35Nb—7Zr—5Ta [39—41].

## Особенности поведения многокомпонентных сплавов β-титана

Метастабильные сплавы  $\beta$ -титана, разработанные в последнее время, включают Ti—Mo—6Zr—2Fe (TMZF), Ti—15Mo—5Zr—Al, Ti—15Mo—3Nb—3O, TIMETAL 21SRx и Ti—13Nb—13Zr [42—45]. Кроме ниобия, тантала и циркония в качестве легирующих элементов биосовместимых титановых сплавов стали применять молибден, олово и гафний [46]. Не так давно для снижения стоимости медицинских Ti-сплавов стали использовать и такие недорогие легирующие элементы, как хром и марганец [46].

В настоящее время продолжаются интенсивные исследования β-титановых сплавов, которые позволят разобраться во влиянии легирующих элементов, параметров механической обработки и режимов термической обработки на фазовые превращения, формирование микроструктуры, величину модуля упругости и деформационное поведение этих материалов. Оптимальный химический состав титановых сплавов подбирают не только экспериментально, но и с помощью теоретических исследований с использованием, например, метода молекулярных орбиталей [46, 47] или первопринципных расчетов [48]. Так, сплав Ті— 29Nb-13Ta-4,6Zr, обычно называемый TNTZ, был разработан с помощью метода дизайна сплавов по концентрации *d*-электронов [47]. Основной целью всех этих исследований было создание биомедицинских сплавов с требуемыми механическими свойствами, способных к длительной эксплуатации в качестве имплантатов и протезов костей.

Впоследствии были разработаны β-титановые сплавы с низким и переменным модулем Юнга, такие как Ti-12Cr и Ti-11Cr-0,2O. Они используются, в частности, при изготовлении стержней для фиксации элементов позвоночника [49, 50]. В-титановые сплавы с низким модулем Юнга и большим содержанием циркония, такие как Ti-30Zr-7Mo [51], Ti-30Zr-5Cr [52] и Ti-30Zr-3Cr-3Mo [52], были созданы для изготовления удаляемых имплантатов. Титановые сплавы с содержанием циркония выше 25 мас.% препятствуют образованию фосфата кальция на поверхности [53]. Это означает, что адгезия таких сплавов к кости невелика, что облегчает удаление временных титановых имплантатов после того, как они обеспечат срастание костей и необходимость в них исчезнет (например, для фиксации обломков костей лицевого скелета).

Для использования в качестве временных имплантатов применяют также другие сплавы титана с цирконием, например Ti—Zr—Nb [54], Ti— Zr—Nb—Ta [55] и Ti—Zr—Al—V [56]. Модуль Юнга  $\beta$ -титановых сплавов Ti—30Zr—7Mo, Ti—30Zr—5Cr и Ti—30Zr—3Cr—3Mo можно изменять в широких пределах. Эти материалы в основном востребованы в качестве стержней для проведения хирургических операций на позвоночнике.

Перечисленые выше β-титановые сплавы с низким модулем Юнга, имеющие применение в медицине (не считая Ti-Cr-сплавов), содержат большое количество дорогих легирующих элементов, таких как ниобий, тантал, молибден и цирконий. Поэтому возникла необходимость в создании титановых сплавов с низким модулем Юнга и дешевыми легирующими добавками. В соответствии с этими требованиями были созданы сплавы Ті-Mn [57], Ti-Mn-Fe [58], Ti-Mn-Mo [59] и Ti-Mn—Al [60]. К подобным недорогим материалам относятся и Ti-10Cr-Al [61], Ti-Cr-Al [62], Ti-Sn—Cr [63], Ti—Cr—Sn—Zr [64, 65] и Ti—12Cr [66], которые содержат высокие концентрации дешевых элементов, таких как марганец, хром и олово. Недавно был разработан метод получения градиентных имплантатов с переменной концентрацией хрома (и варьируемыми механическими свойствами) методами аддитивных технологий (послойного лазерного наплавления) [67].

На базе многокомпонентных сплавов Ti—Nb— Ta—Zr—Mo и Co—Cr—Mo были разработаны высокоэнтропийные<sup>1</sup> биосовместимые материалы [68]. Они позволяют преодолеть ограничение классических металлических биоматериалов в одновременном повышении механической твердости и биосовместимости. Эти составы показывают более высокую биосовместимость по сравнению с титаном коммерческой частоты и пригодны для применения в качестве ортопедических имплантатов с разнообразными функциями [68].

Обычно β-титановые сплавы подвергают отжигу в β-области для образования твердого раствора на основе β-фазы, а затем — старению для распада метастабильных фаз и достижения высокой прочности. Правильная термическая обработка позволяет получать целый ряд разнообразных структур в  $\beta$ -титановых сплавах, в частности, весьма привлекательна по свойствам равноосная (в отличие от ламеллярной) зеренная структура. Было обнаружено, что она обладает наилучшей комбинацией механических свойств в  $\alpha$ + $\beta$ -сплавах.

Важно отметить, что термомеханическая обработка биомедицинских титановых сплавов долгое время не привлекала внимание исследователей. Первая работа по влиянию термомеханической обработки на формирование равноосной структуры в сплаве Ti-13Nb-13Zr была выполнена только в 2001 г. [69]. В ней авторами также было исследовано образование равноосной зеренной структуры в двух других β-титановых сплавах Ti—13Nb—20Zr и Ti-20Nb-20Zr. Выбор подходящего «окна» для их термической обработки позволил получить мелкие равноосные зерна, в то время как в сплаве Ti-13Nb-13Zr в таких же условиях возникает смесь крупных равноосных и удлиненных зерен. Присутствие ниобия в этих сплавах позволило обрабатывать их при невысоких температурах, что, в свою очередь, привело к формированию структуры из мелких равноосных зерен [69, 70]. Концентрации легирующих элементов были при этом выбраны так, чтобы они не превышали 20 мас.%, поскольку дальнейшее их увеличение может привести к образованию ω-фазы, что повышает прочность и модуль упругости сплава.

Модуль упругости  $\beta$ -титановых сплавов зависит от количества  $\beta$ -фазы, присутствующей в микроструктуре. Старение  $\beta$ -титановых сплавов приводит к увеличению твердости и модуля упругости из-за выделения мелких частиц  $\alpha$ -фазы, однако их наличие не всегда приводит к росту этих показателей, которые зависят как от происхождения  $\alpha$ -фазы, так и от других параметров микроструктуры. Так, например, старение сплава Ti— 34Nb—9Zr—8Ta (TNZT) приводит к понижению прочности и модуля упругости. Это объяснялось растворением упорядоченной B2-фазы [22]. После гомогенизации фаза B2 обладает более высокой твердостью, чем после старения.

В отличие от TNZT в сплаве Ti—29Nb—13Ta— 4,6Zr как прочность, так и модуль упругости возрастают при старении. Это происходит из-за выделения мелких частиц  $\alpha$ -фазы из  $\omega$ -фазы в  $\beta$ -матрице. Интересно отметить, что в случае сплава Ti—15—Мо прочность падает, а модуль упругости растет [22], причем понижение прочности связано с тем, что в этом материале отсутствуют нанометровые частицы выделений  $\omega$ -фазы при старении,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Высокоэнтропийными называют многокомпонентные сплавы без главного компонента, в которых концентрации различных металлов сравнимы между собой.

а рост модуля упругости объясняется большой объемной долей мелких частиц α-фазы.

Интересные возможности для модификации микроструктуры  $\beta$ -титановых сплавов открывают явления так называемого смачивания границ зерен прослойками второй твердой фазы [71—74]. В сплавах на основе титана это явление наблюдается, как правило, в двухфазной  $\alpha+\beta$ -области фазовой диаграммы [71, 75—79]. При высокой температуре  $\alpha$ -фаза практически полностью смачивает все границы зерен в  $\beta$ -фазе, образуя так называемые оторочки, а при понижении температуры доля границ в  $\beta$ -фазе, полностью смоченных прослойками  $\alpha$ -фазы, постепенно понижается [75—79].

### Усталостная прочность

Модуль Юнга у  $\beta$ -титановых сплавов, как правило, достигает минимальных значений, если они содержат только  $\beta$ -фазу. Этого можно добиться, отжигая сплав в области  $\beta$ -твердого раствора с последующим быстрым охлаждением от температуры, лежащей выше превращения в  $\beta$ -фазу (она еще называется «температурой  $\beta$ -транзуса»). Статическая прочность на растяжение и динамическая (усталостная) прочность  $\beta$ -титановых сплавов с низким модулем Юнга и однофазной  $\beta$ -структурой, как правило, невелики. Поэтому возникает потребность в их увеличении при сохранении низких значений модуля Юнга и достаточной пластичности.

Статическую прочность β-титановых сплавов, отожженных выше линии транзуса, можно улучшить с помощью процессов холодной деформации, к которым относятся, в частности, интенсивная холодная прокатка [80], ковка [81], обжатие [81] и интенсивная пластическая деформация (ИПД), включая кручение под высоким давлением (КВД) [82]. Эти виды обработки не увеличивают модуль Юнга и позволяют сохранить хорошую пластичность. Однако с помощью методов интенсивной холодной механической обработки не удается улучшить усталостную прочность без увеличения модуля Юнга [83]. Поэтому, чтобы улучшить динамическую (усталостную) прочность β-титановых сплавов для медицинского применения (типа TNTZ), необходимо ввести в β-матрицу достаточное количество вторичных фаз, таких как α и ю. Выделения частиц этих фаз можно достичь с помощью подходящей термической или термомеханической обработки, а также путем добавочного

старения сразу после холодной механической обработки [84]. Можно также добавлять в сплав керамические частицы диборида титана или оксида иттрия [85], хотя это увеличивает модуль Юнга.

С другой стороны, можно добиться упрочнения твердого раствора, используя легкие, недорогие и безвредные междоузельные легирущие элементы, такие как кислород. Легирование кислородом может увеличить как усталостную прочность, так и прочность на растяжение сплава TNTZ. Максимального количества циклов усталостного нагружения до разрушения сплава TNTZ, легированного кислородом, можно достичь в интервале его концентраций от 0,16 до 0,7 мас.% [86]. Усталостная прочность сплава TNTZ возрастает с увеличением концентрации кислорода, так как происходит образование мартенситной фазы, вызванное деформацией, причем толщина мартенситных пластин уменьшается с ростом концентрации кислорода:

- Концентрация кислорода, мас.%.......0,1 0,5 0,7
- Толщина мартенситных пластин, нм....240 90 30

Таким образом, добавка кислорода приводит к упрочнению материала за счет измельчения зерен и твердорастворного упрочнения. В свою очередь, это влечет за собой рост усталостной прочности сплава TNTZ. Более того, наблюдается оптимальный баланс между прочностью на растяжение и удлинением даже при высокой концентрации кислорода 0,7 мас.% [87, 88]:

Концентрация кислорода, мас.% 0 (ВТ6 <sup>*</sup> )	0,1	0,3	0,5	0,7
Модуль Юнга, ГПа 105	58	63	68	75
Максимальная прочность на растяжение, МПа950	300	720	930	1050
Максимальное удлинение, %15	26	12	14	18

\* Приведено для сравнения.

# Биосовместимость сплавов на основе β-титана *in vitro*

Активность человеческих остеобластов, которые культивировали на сплаве TNTZ, была изучена для его разных состояний [89]:

после отжига в однофазной β-области (TNTZ<sub>ST</sub>);

- после дополнительного старения, которое следовало за отжигом в однофазной области, когда сплав имеет крупнозеренную структуру (TNTZ<sub>AT</sub>);
- после дополнительной обработки с помощью кручения под высоким давлением (КВД), которое приводит к измельчению зерен (TNTZ<sub>AHPT</sub>).

Количество человеческих остеобластов, прикрепившихся к сплавам  $TNTZ_{ST}$ ,  $TNTZ_{AT}$ ,  $TNTZ_{AHPT}$ и BT6 после 6 ч инкубации при температуре 24 °C, приведено ниже [89]:

Подложка TNTZ $_{ST}$	$\mathrm{TNTZ}_{\mathrm{AT}}$	TNTZ <sub>AHPT</sub>	BT6
Количество клеток 10500	10900	17500	11000

Видно, что среди изученных подложек количество прикрепившихся человеческих остеобластов было наибольшим для сплава TNTZ<sub>AHPT</sub>. Статистически значимой разницы в количестве прикрепившихся клеток на остальных подложках не наблюдалось.

Также была изучена жизнеспособность клеток на подложках из  $\beta$ -титановых сплавов Ti—12Cr и Ti—Mn с низкими модулями Юнга [90]. Ниже приведены значения плотности живых клеток MC3E3-E1 (их количество на 1 мм<sup>2</sup>), которые культивировались на этих подложках в течение 86400 с [90]:

Подложка .....Нерж. сталь 316L ВТ6 ТNTZ Ti-12Cr Количество клеток/мм<sup>2</sup>....... 110±10 140±20 170±30 190±10

Выше всех плотность прикрепившихся клеток на подложке Ti—12Cr. Она существенно превышала показатели нержавеющей стали и сплава BT6, будучи сходной с аналогичной характеристикой сплава TNTZ.

Далее была исследована цитотоксичность на подложках из титана технической чистоты, сплава Ti—(6÷18)Mn, технически чистого марганца и сплава BT6. В качестве контроля использовали подложку из полистирола (PS). Клетки MC3T3-E1 инкубировали 24 ч. После подсчета отношения живых клеток на поверхности тестируемых материалов к контролю не было обнаружено существенных различий в цитотоксичности между образцами Ti—(6÷18)Mn и другими сплавами [91]:

zvestiya. Non-Ferrous Metallurgy • 6 • 2020
---

PS	1,21
Texн. чистый титан	0,94
Ti—6Mn	0,80
Ti—9Mn	0,83
Ti—13Mn	0,88
Ti—18Mn	0,80
Техн. чистый марганец	0,75
BT6	1,0

Таким образом, значения цитотоксичности сплавов Ti—(6+18)Mn сравнимы с таковыми для титана и сплава BT6 (хотя для обр. Ti—18мас.%Mn они ниже величин для технически чистого титана и сплава BT6). Значение цитотоксичности для сплава технически чистого марганца было намного меньше, чем у технически чистого титана и сплава BT6.

### Биосовместимость in vivo

Испытания *in vivo* эндопротеза головки бедренной кости, изготовленной из сплава TNTZ, были проведены на овцах породы суффолк [92]. Этот эндотпротез был имплантирован животному с помощью запрессовки в остаток бедренной кости. К сожалению, подопытное животное умерло спустя 3 года после имплантации из-за травматического кровотечения и кишечной непроходимости. Эндопротез был извлечен при вскрытии животного и разрезан, чтобы изучить его состав и определить содержание металлических элементов в кости, окружающей протез. Была также измерена концентрация легирующих элементов титанового сплава в печени и почках, а также в мягких тканях животного.

Рентгеновские изображения протеза в бедренной кости, а также бедренной кости, разрезанной вокруг середины протеза, показали, что протез был конгруэнтен и хорошо зафиксирован в кости, т.е. эндопротезирование было успешным. Была измерена концентрация металлических элементов в печени и почках, а также в костной ткани, формирующей вертлужную впадину и кортикальный слой дистальной части бедренной кости. Если не считать титана и циркония, содержавшихся в корме подопытного животного, никаких других посторонних металлических элементов в печени и почках овцы не обнаружено. Ниобий и тантал присутствовали во внутренней области кортикального слоя бедренной кости. Предполагается, что выделение ионов металлов происходило в основном в области контакта кости подопытного животного с протезом.

Таким образом, протезирование экспериментальным изделием не привело к накоплению в печени и почках содержавшихся в нем металлических элементов, оставив структуру этих органов без изменений. Результаты этих опытов *in vivo* доказали биосовместимость стержня, изготовленного из сплава TNTZ с низким модулем Юнга. Более того, превосходная совместимость была также продемонстрирована в опытах по имплантации японским белым кроликам интрамедуллярных стержней и пластин для фиксации обломков костей на модели перелома берцовой кости [93].

Ниже приведены данные об относительной площади контакта с костью сплава Ti—12Mn и технически чистого титана спустя 12, 52 и 98 недель после их имплантации в мыщелки бедренной кости японских белых кроликов [94]:

Продолжительность, недели 12	52	98
Ti—12Mn, %11	28	30
Texн. чистый титан, %12	33	31

Видно, что во всех трех случаях величина контакта с костью сплава Ti—12Mn была близка к значению для технически чистого титана. Следует, однако, отметить небольшое количество растворенных ионов марганца в поверхностном слое имплантатов из сплава Ti—12Mn в области контакта с костью. Полученные данные позволили доказать *in vivo* биосовместимость недорогих β-сплавов титана с марганцем в концентрации менее 12 мас.%.

## Заключение

Разработка титановых сплавов, воспроизводящих свойства живой ткани, относится к числу наиболее интересных и востребованных задач современной науки и здравоохранения.

Титановые сплавы медицинского назначения на основе  $\beta$ -Ті все чаще приходят на смену сплавам первого поколения на основе  $\alpha$ -Ті или смеси  $\alpha+\beta$ -фаз, таким как технически чистый титан или сплавы типа ВТ6. Имплантаты из материалов первого поколения порой требуют замены уже через 10—15 лет эксплуатации, и из них постепенно поступают в организм ионы алюминия или ванадия. У β-титановых сплавов модуль упругости ниже, чем у α- и α+β-сплавов, и он по этому показателю ближе к живой кости.

Создание новых β-титановых сплавов позволяет повысить механическую прочность, усталостную прочность, коррозионную стойкость и биосовместимость имплантатов. Возникают и развиваются новые методы получения и термомеханической обработки титановых сплавов, такие как аддитивные технологии или интенсивная пластическая деформация.

Дорогие компоненты сплавов β-титана, такие как тантал, цирконий или ниобий, шаг за шагом заменяют на все более дешевые (например, хром и марганец). В результате срок службы титановых имплантатов неуклонно возрастает, а их характеристики постепенно все больше приближаются к свойствам человеческой кости.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Российский фонд фундаментальных исследованй (грант 19-58-06002) и Министерство науки и технологии Израиля (грант 3-16534).

Funding: The authors thank the Russian Foundation for Basic Research (Grant 19-58-06002) and Ministry of Science and Technology of Israel (Grant 3-16534).

## Литература/References

- Kawahara H. Cytotoxicity of implantable metals and alloys. Bull. Jpn. Inst. Met. Mater. 1992. Vol. 31. P. 1033– 1039.
- Okazaki Y., Ito Y., Ito A., Tateishi T. Effect of alloying elements on mechanical properties of titanium alloys for medical implants. J. Jpn. Inst. Met. Mater. 1993. Vol. 57. P. 332–337.
- Yamamoto A., Honma R., Sumita M. Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells. J. Biomed. Mater. Res. 1998. Vol. 39. P. 331–340.
- Yamamuro T. Patterns of osteogenesis in relation to various biomaterials. J. Jpn. Soc. Biomater. 1989. Vol. 7. P. 19–23.
- Steinemann S.G. Corrosion of surgical implants—In vivo and in vitro tests. In: Evaluation of Biomaterials (Eds. Winter G.D., Leray J.L., de Groot K.). N.Y.: John Wiley and Sons, 1980. P. 1–34.
- 6. *Niinomi M*. Development of high biocompatible titanium alloys. *Func. Mater.* 2000. Vol. 20. P. 36–44.
- Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. М.: ВИЛС— МАТИ, 2009.

*Il'in A.A., Kolachev B.A., Pol'kin I.S.* Titanium alloys. Composition, structure, properties. Moscow: VILS– MATI, 2009 (In Russ.).

- Колачев Б.А. Физическое металловедение титана. М.: Металлургия, 1976. *Kolachev B.A.* Physical metallurgy of titanium. Moscow: Metallurgiya, 1976 (In Russ.).
- 9. Колачев Б.А., Елисеев Ю.С., Братухин А.Г., Талалаев В.Д. Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно-космической техники. М.: МАИ, 2001.

*Kolachev B.A., Eliseev Yu.S., Bratukhin A.G., Talalaev V.D.* Titanium alloys in the design and manufacture of aircraft engines and aerospace technology. Moscow: MAI, 2001 (In Russ.).

- Колачев Б.А., Бецофен С.Я., Бунин Л.А., Володин В.А. Физико-механические свойства легких конструкционных сплавов. М.: Металлургия, 1995. *Kolachev B.A., Betsofen S.Ya., Bunin L.A., Volodin V.A.* Physical and mechanical properties of light structural alloys. Moscow: Metallurgiya, 1995 (In Russ.).
- 11. Колачев Б.А., Лясоцкая В.С. Корреляция между диаграммами изотермических и анизотермических превращений и фазовыми диаграммами состояния для упрочненных титановых сплавов. Металловедение и термическая обработка металлов. 2003. No. 4. С. 3—9. Kolachev B.A., Lyasotskaya V.S. Correlation between diagrams of isothermal and anisothermal transformations and phase composition diagram of hardened titanium alloys. Metal Sci. Heat Treatment. 2003. Vol. 45. P. 119—126.
- Егорова Ю.Б., Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Влияние структуры на обрабатываемость резанием титановых сплавов Металловедение и термическая обработка металлов. 2003. No. 4. C. 16—21.

*Egorova Yu.B., Il'in A.A., Kolachev B.A., Nosov V.K., Mamonov A.M.* Effect of the structure on the cutability of titanium alloys. *Metal Sci. Heat Treatment.* 2003. Vol. 45. P. 134–139.

 Колачев Б.А., Вейцман М.Г., Гуськова Л.Н. Структура и механические свойства отожженных α+β-титановых сплавов Металловедение и термическая обработка металлов. 1983. No. 8. C. 54—57. Kolachev B.A., Veitsman M.G., Gus'kova L.N. Structure and

mechanical properties of annealed  $\alpha+\beta$  titanium alloys. *Metal Sci. Heat Treatment.* 1983. Vol. 25. P. 626–631.

 Фишгойт А.В., Майстров В.М., Ильин А.А, Розанов М.А. Взамодействие коротких трещин со структурой металлов. Физико-химическая механика материалов. 1989. No. 6. C. 24—27. *Fishgoit A.V., Maistrov V.M., Rozanov M.A.* Interaction of short cracks with the structure of metals. *Sov. Mater. Sci.* 1988. Vol. 24. P. 247–251.

- Okazaki Y, Gotoh E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials*. 2005. Vol. 26. P. 11–21.
- Teoh S.H. Fatigue of biomaterials: A review. Int. J. Fatigue. 2000. Vol. 22. P. 825–837.
- Niinomi M. Deformation of NiTiCu shape memory single crystals in compression. *Met. Mater. Trans. A.* 2001. Vol. 32. P. 477–486.
- Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 1998. Vol. 243. P. 231–236.
- Machara K., Doi K., Matsushita T., Susaki Y. Application of vanadium-free titanium alloys to artificial hip joints. *Mater. Trans.* 2002. Vol. 43. P. 2936–2942.
- Boehlert C., Niinomi M., Ikedu M. Improvement in fatigue characteristics of newly developed beta type titanium alloy for biomedical applications by thermo-mechanical treatments. *Mater. Sci. Eng. C.* 2005. Vol. 25. P. 247–252.
- Kirby R.S., Heard S.R., Miller P., Eardley I., Holmes S., Vale J., Liu B.S. Use of the ASI titanium stent in the management of bladder outflow obstruction due to benign prostatic hyperplasia. J. Urol. 1992. Vol. 148. P. 1195–1197.
- Nag S., Banerjee R., Fraser H.L. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti—Nb—Zr—Ta, Ti— Mo—Zr—Fe and Ti—15Mo biocompatible alloys. *Mater.* Sci. Eng. C. 2005. Vol. 25. P. 357–362.
- Wapner K.L. Implications of metallic corrosion in total knee arthroplasty. *Clin. Orthop. Relat. Res.* 1991. Vol. 271. P. 12–20.
- Eisenbarth E., Velten D., Müller M., Thull R., Breme J. Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*. 2004. Vol. 25. P. 5705–5713.
- Miller P.D., Holladay J.W. Friction and wear properties of titanium. Wear. 1958/59. Vol. 2. P. 133–140.
- Liang Jr. P.G., Ferguson Jr. E.S., Hodge E.S. Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants. J. Biomed. Mater. Res. 1967. Vol. 1. P. 135–149.
- Kuan T.S., Ahrens R.R., Sass S.L. The stress-induced omega phase transformation in Ti–V alloys. Metall. Trans. A. 1975. Vol. 6. P. 1767–1774.
- Zhao X.F., Niinomi M., Nakai M., Hieda J., Ishimoto T., Nakano T. Optimization of Cr content of metastable β-type Ti—Cr alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications. *Acta Biomater*. 2012. Vol. 8. P. 2392–2400.
- 29. *Zhao X.L., Niinomi M., Nakai M.* Relationship between various deformation-induced products and mechanical properties in metastable Ti-30Zr-Mo alloys for

biomedical applications. J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2011. Vol. 4. P. 2009–2016.

- Kilmametov A., Ivanisenko Yu., Mazilkin A.A., Straumal B.B., Gornakova A.S., Fabrichnaya O.B., Kriegel M.J., Rafaja D., Hahn H. The α→ω and β→ω phase transformations in Ti—Fe alloys under high-pressure torsion. Acta Mater. 2018. Vol. 144. P. 337–351.
- Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Yu., Gornakova A.S., Mazilkin A.A., Kriegel M.J., Fabrichnaya O.B., Baretzky B., Hahn H. Phase transformations in Ti—Fe alloys induced by high pressure torsion. Adv. Eng. Mater. 2015. Vol. 17. P. 1835–1841.
- Kriegel M.J., Kilmametov A., Klemm V., Schimpf C., Straumal B.B., Gornakova A.S., Ivanisenko Yu., Fabrichnaya O., Hahn H., Rafaja D. Thermal stability of athermal ω-Ti(Fe) produced upon quenching of β-Ti(Fe). Adv. Eng. Mater. 2019. Vol. 21. No. 1800158.
- Kilmametov A.R., Ivanisenko Yu., Straumal B.B., Gornakova A.S., Mazilkin A.A., Hahn H. The α → ω transformation in titanium-cobalt alloys under high-pressure torsion. *Metals*, 2018. Vol. 8. P. 1–12.
- 34. Song Y., Xu D.S., Yang R., Li D., Wu W.T., Guo Z.X. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β-type bio-titanium alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 1999. Vol. 260. P. 269–274.
- Niinomi M., Nakai M., Hieda J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomater*. 2012. Vol. 8. P. 3888–3903.
- Sakaguchi N., Niinomi M., Akahori T., Takeda J., Toda H. Relationships between tensile deformation behavior and microstructure in Ti-Nb-Ta-Zr system alloys. *Mater. Sci. Eng. C.* 2005. Vol. 25. P. 363–369.
- Hanada S., Ozaki T., Watanabe T.S., Yoshimi K., Abumiya T. Composition dependence of Young's modulus in beta titanium binary alloys. *Mater. Sci. Forum.* 2003. Vol. 426–432. P. 3103–3108.
- Li S.J., Yang R., Li S., Hao Y.L., Cui Y.Y., Niinomi M., Guo Z.X. Wear characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr and Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications. Wear. 2004. Vol. 257. P. 869-876.
- Long M., Rack H.J. Titanium alloys in total joint replacement a materials science perspective. *Biomaterials*. 1998. Vol. 19. P. 1621–1639.
- Tang X., Ahmed T., Rack H.J. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. J. Mater. Sci. 2000. Vol. 35. P. 1805–1811.
- Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 1998. Vol. 243. P. 231–236.
- 42. Wang K., Gustavson L., Dumbleton J. The characterization of Ti-12Mo-6Zr-2Fe. A new biocompatible titanium alloy developed for surgical implants. In: *Beta titanium*

*in the 1990s.* Warrendale, Pennsylvania. The Mineral, Metals and Materials Society. 1993. P. 2697–2704.

- Steinemann S.G., Mausli P.A., Szmukler-Moncler S., Semlitsch M., Pohler O., Hintermann H.E. Beta-titanium alloy for surgical implants. In: Beta titanium in the 1990s. Warrendale, Pennsylvania. The Mineral, Metals and Materials Society. 1993. P. 2689–2696.
- 44. Fanning J.C. TIMETAL21SRx. In: Titanium 95'. Science and Technology. 1996. P. 1800–1807.
- 45. Mishra A.K., Davidson J.A., Kovacs P., Poggie R.A. Ti– 13Nb–13Zr: A new low modulus, high strength, corrosion resistant near-beta alloy for orthopaedic implants. In: Beta titanium in the 1990s. Warrendale, Pennsylvania. The Mineral, Metals and Materials Society. 1993. P. 61– 66.
- Morinaga M, Yukawa N, Maya T, Sone K, Adachi H. Theoretical design of titanium alloys. In: Proc. 6-th World Conf. on Titanium. Société Française de Méetallurgie, 1988. P. 1601–1606.
- Kuroda D., Niinomi M., Morinaga M., Kato Y., Yashiro T. Design and mechanical properties of new beta-type titanium alloys for implant materials. *Mater. Sci. Eng. A.* 1998. Vol. 243. P. 244–249.
- Song Y., Yang R., Lia D., Hub Z., Guo Z. Calculation of bulk modulus of titanium alloys by first principles electronic structure theory. J. Comput.-Aid. Mater. Des. 1999. Vol. 6. P. 355–362.
- Zhao X.F., Niinomi M., Nakai M., Hieda J. Optimization of Cr content of metastable β-type Ti—Cr alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications. Acta Biomater. 2012. Vol. 8. P. 2392—2400.
- Liu H.H., Niinomi M., Nakai M., Hieda J., Cho K. Deformation-induced changeable Young's modulus with high strength in β-type Ti—Cr—O alloys for spinal fixture. J. Mech. Behav. Biomed. 2014. Vol. 30. P. 205–213.
- Zhao X.L., Niinomi M., Nakai M., Ishimoto T., Nakano T. Development of high Zr-containing Ti-based alloys with low Young's modulus for use in removable implants. *Mater. Sci. Eng. C.* 2011. Vol. 31. P. 1436–1444.
- Zhao X.L., Niinomi M., Nakai M., Miyamoto G., Furuhara T. Microstructures and mechanical properties of metastable Ti-30Zr-(Cr, Mo) alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications. *Acta Biomater*. 2011. Vol. 7. P. 3230–3236.
- Kobayashi E., Matsumoto S., Doi H., Yoneyama T., Hamanaka H. Mechanical-properties of the binary titanium-zirconium alloys and their potential for biomedical materials. J. Biomed. Mater. Res. 1995. Vol. 29. P. 943–950.
- 54. Takahashi M., Kobayashi E., Doi H., Yoneyama T., Hamanaka H. Phase stability and mechanical properties

of biomedical  $\beta$ -type titanium-zirconium based alloys containing niobium. *J. Jpn. Inst. Metals.* 2000. Vol. 64. P. 1120–1126.

- Yang G.J., Zhang T. Phase transformation and mechanical properties of the Ti<sub>50</sub>Zr<sub>30</sub>Nb<sub>10</sub>Ta<sub>10</sub> alloy with low modulus and biocompatible. J. Alloys Compd. 2005. Vol. 392. P. 291–294.
- Kobayashi E., Doi H., Yoneyama T., Hamanaka H., Matsumoto S., Kudaka K. Evaluation of mechanical properties of dental-cast Ti-Zr based alloys. J. Dent. Mater. 1995. Vol. 14. P. 321–328.
- Hieda J., Niinomi M., Nakai M., Kamura H., Tsutsumi H., Hanawa T. Improvement of adhesive strength between Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy and segmented polyurethane through H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment for biomedical applications. J. Biomed. Mater. Res. B. 2013. Vol. 101B8. P. 776– 783.
- Ikeda M., Ueda M., Kinoshita T., Ogawa M., Niinomi M. Influence of Fe content of Ti-Mn-Fe alloys on phase constitution and heat treatment behavior. *Mater. Sci. Forum.* 2012. Vol. 706-709. P. 1893–1898.
- Santos P.F., Niinomi M., Cho K., Liu H., Nakai M., Narushima T., Ueda K., Itoh Y. Effects of Mo addition on the mechanical properties and microstructures of Ti—Mn alloys fabricated by metal injection molding for biomedical applications. *Mater. Trans.* 2017. Vol. 58. P. 271–279.
- Ikeda M., Ueda M., Matsunaga R., Niinomi M. Phase constitution and heat treatment behavior of Ti-7 mass. % Mn-Al alloys. *Mater. Sci. Forum.* 2010. Vol. 654-656. P. 855-858.
- 61. *Hatanaka S., Ueda M., Ikeda M., Niinomi M.* Isothermal aging behaviour in Ti–10Cr–Al alloys for medical applications. *Adv. Mater. Res.* 2010. Vol. 89-91. P. 232–237.
- Ikeda M., Sugano D. The effect of aluminum content on phase constitution and heat treatment behavior of Ti-Cr-Al alloys for healthcare applications. *Mater. Sci. Eng. C.* 2005. Vol. 25. P. 377–381.
- Ashida S., Kyogaku H., Hosoda H. Fabrication of Ti–Sn– Cr shape memory alloy by PM and its properties. *Mater. Sci. Forum.* 2012. Vol. 706-709. P. 1943–1947.
- Murayama Y, Sasaki S. Mechanical properties of Ti– Cr–Sn–Zr alloys. Bull. Niigata Inst. Tech. 2009. Vol. 14. P. 1–8.
- Kasano Y., Inamura T., Kanetaka H., Miyazaki S., Hosoda H. Phase constitution and mechanical properties of Ti-(Cr, Mn)—Sn biomedical alloys. *Mater. Sci. Forum.* 2010. Vol. 654-656. P. 2118–2121.
- Nakai M., Niinomi M., Zhao X.F., Zhao X.L. Self-adjustment of Young's modulus in biomedical titanium alloy during orthopaedic operation. *Mater. Lett.* 2011. Vol. 65. P. 688–690.

- Thomas J., Mogonye J.E., Mantri S.A., Choudhuri D., Banerjee R., Scharf T.W. Additive manufacturing of compositionally graded laser deposited titanium-chromium alloys. Additive Manufacturing. 2020. Vol. 33. No. 101132.
- Nagase T., Iijima Y., Matsugaki A., Ameyama K., Nakano T. Design and fabrication of Ti-Zr-Hf-Cr-Mo and Ti-Zr-Hf-Co-Cr-Mo high entropy alloys as metallic biomaterials. *Mater. Sci. Eng. C.* 2020. Vol. 107. No. 110322.
- Geetha M., Singh A.K., Muraleedharan K., Gogia A.K., Asokamani R. Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti–13Nb–13Zr alloy. J. Alloys Compd. 2001. Vol. 329. P. 264–271.
- Geetha M., Singh A.K., Gogia A.K., Asokamani R. Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti–Nb–Zr alloys. J. Alloys Compd. 2004. Vol. 384. P. 131–144.
- Straumal B.B., Gornakova A.S., Kucheev Y.O., Baretzky B., Nekrasov A.N. Grain boundary wetting by a second solid phase in the Zr–Nb alloys. J. Mater. Eng. Perf. 2012. Vol. 21. P. 721–724.
- 72. Страумал Б.Б., Бокштейн Б.С., Страумал А.Б., Петелин А.Л. Первое наблюдение фазового перехода смачивания в малоугловых границах зерен. Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. С. 615—620.

Straumal B.B., Bokstein B.S., Straumal A.B., Petelin A.L. First observation of a wetting transition in low-angle grain boundaries. *JETP Lett.* 2008. Vol. 88. P. 537–542.

 Когтенкова О.А., Страумал Б.Б., Протасова С.Г., Горнакова А.С., Земба П., Чеппе Т. Влияние смачивания границ зерен на процесс образования твердого раствора в системе Al—Zn. Письма в ЖЭТФ. 2012. Vol. 96. P. 419—423.

Kogtenkova O.A., Straumal B.B., Protasova S.G., Gornakova A.S., Zięba P., Czeppe T. Effect of the wetting of grain boundaries on the formation of a solid solution in the Al– Zn system. JETP Lett. 2012. Vol. 96. P. 380–384.

74. Страумал Б.Б., Когтенкова О.А., Колесникова К.И., Страумал А.Б., Булатов М.Ф., Некрасов А.Н. Реверсивное «смачивание» границ зерен второй твердой фазой в системе Cu—In. Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 100. С. 596—600.

Straumal B.B., Kogtenkova O.A., Kolesnikova K.I., Straumal A.B., Bulatov M.F., Nekrasov A.N. Reversible «wetting» of grain boundaries by the second solid phase in the Cu– In system. JETP Lett. 2014. Vol. 100. P. 535–539.

 Straumal B.B., Kilmametov A.R., Ivanisenko Yu., Gornakova A.S., Mazilkin A.A., Kriegel M.J., Fabrichnaya O.B., Baretzky B., Hahn H. Phase transformations in Ti—Fe alloys induced by high pressure torsion. Adv. Eng. Mater. 2015. Vol. 17. P. 1835–1841.  Горнакова А.С., Прокофьев С.И., Страумал Б.Б., Колесникова К.И. Рост зернограничной прослойки (α-Ті) в сплавах Ті—Со. Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. No. 5. C. 69—77. Gornakova A.S., Prokofiev S.I., Straumal B.B., Kolesniko-

*va K.I.* Growth of (α-Ti) grain boundary layers in Ti—Co alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 6. P. 703–709.

- Gornakova A.S., Straumal B.B., Nekrasov A.N., Kilmametov A., Afonikova N.S. Grain boundary wetting by a second solid phase in Ti—Fe alloys. J. Mater. Eng. Perform. 2018. Vol. 27. P. 4989–4992.
- Gornakova A.S., Straumal A.B., Khodos I.I., Gnesin I.B., Mazilkin A.A., Afonikova N.S., Straumal B.B. Effect of composition, annealing temperature and high pressure torsion on structure and hardness of Ti—V and Ti—V—A1 alloys. J. Appl. Phys. 2019. Vol. 125. No. 082522.
- Gornakova A.S., Straumal B.B., Prokofiev S.I. Coarsening of (αTi)+(βTi) microstructure in the Ti—Al—V alloy at constant temperature. Adv. Eng. Mater. 2018. Vol. 20. No. 1800510.
- Niinomi M. Trend and present state of titanium alloys with body centered structure for biomedical applications. *Bull ISIJ*. 2010. Vol. 15. P. 661–670.
- Niinomi M., Fukui H., Hattori T., Kyo K., Suzuki A. Development of high biocompatible titanium alloy. *Materia Jpn.* 2002. Vol. 41. P. 221–223.
- Yilmazer H., Niinomi M., Nakai M., Hieda J., Todaka Y., Miyazaki T. Mechanical properties of a medical β-type titanium alloy with specific microstructural evolution through high pressure torsion. *Mater. Sci. Eng. C.* 2013. Vol. 33. P. 2499–2507.
- Akahori T., Niinomi M., Fukui H., Ogawa M., Toda H. Improvement in fatigue characteristics of newly developed beta type titanium alloy for biomedical applications by thermo-mechanical treatments. *Mater. Sci. Eng. C.* 2005. Vol. 25. P. 248–254.
- Nakai M., Niinomi M., Oneda T. Improvement in fatigue strength of biomedical β-type Ti—Nb—Ta—Zr alloy while maintaining low Young's modulus through optimizing ω-phase precipitation. *Met. Mater. Trans. A.* 2012. Vol. 43. P. 294—302.
- 85. Song X., Niinomi M., Tsutsumi H., Akahori T., Nakai M.,

*Yonezawa S., Wang L.* Effect of  $Y_2O_3$  on mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for biomedical applications. *Mater. Sci. Forum.* 2010. Vol. 654-656. P. 2142-2145.

- Liu H., Niinomi M., Nakai M., Obara S., Fujii H. Improved fatigue properties with maintaining low Young's modulus achieved in biomedical beta-type titanium alloy by oxygen addition. *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. Vol. 704. P. 10–17.
- Geng F., Niinomi M., Nakai M. Observation of yielding and strain hardening in a titanium alloy having high oxygen content. *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. Vol. 528. P. 5435–5445.
- Liu H., Niinomi M., Nakai M., Cong X., Cho K., Boehlert C.J., Khademi V. Abnormal deformation behavior of oxygen-modified β-type Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloys for biomedical applications. *Met. Mater. Trans. A.* 2017. Vol. 48. P. 139-149.
- Yilmazer H., Niinomi M., Nakai M., Huihong L., Cho K., Todaka Y., Shiku H., Matsue T. Developing biomedical nano-grained β-type titanium alloys using high pressure torsion for improved cell adherence. *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 7426–7430.
- Zhao X., Niinomi M., Nakai M., Hieda J., Ishimoto T., Nakano T. Optimization of Cr content of metastable β-type Ti—Cr alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications. *Acta Biomater*. 2012. Vol. 8. P. 2392–2400.
- Santos P.F., Niinomi M., Cho K., Nakai M., Liu H., Ohtsu N., Hirano I.M., Narushima T. Microstructures, mechanical properties and cytotoxicity of low cost beta Ti-Mn. Acta Biomater. 2015. Vol. 26. P. 366-376.
- Hattori T., Ito N., Morikawa K., Sato K., Akahori T., Niinomi M. Animal study on biocompatibility of Ti—29Nb— 13ta—4.6Zr titanium alloy. Bone tissue reaction and metal ion release in femoral head replacement of sheep. In: *Proc. 2-nd European Conf. on Biomaterials.* 2009.
- Niinomi M., Nakai M. Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone. *Int. J. Biomater.* 2011. Vol. 2011. P. 1–10.
- 94. Ishikura K., Hattori T., Akahori T., Niinomi M. Mechanical properties and biocompatibility of low cost β type Ti—Mn system binary alloys for biomedical applications. J. Jpn Inst. Met. Mater. 2013. Vol. 77(7). P. 253–258.

УДК: 620.178.311.81

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-65-75

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫМИ ТЕРМОСИЛОВЫМИ ВОЗДЕЙСТВИЯМИ НА УСТАЛОСТНУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ И РАЗРУШЕНИЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ22

© 2020 г. В.П. Багмутов, В.И. Водопьянов, И.Н. Захаров, Д.С. Денисевич, М.Д. Романенко, Н.Г. Назаров

Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ), г. Волгоград, Россия

Статья поступила в редакцию 22.05.19 г., доработана 08.08.20 г., подписана в печать 11.08.20 г.

Аннотация: Изучено влияние электромеханической поверхностной обработки (ЭМО), безабразивной ультразвуковой финишной обработки (БУФО), а также их комплексного воздействия с последующим старением на циклическую долговечность и изменение микротвердости поверхности титанового сплава. Образцы для исследований изготавливались из прутков сплава переходного типа ВТ22 после стандартной термомеханической обработки. Процесс ЭМО проводился путем обкатки поверхности образца роликом и пропусканием между ними тока большой плотности. В результате осуществлялась поверхностная электротермомеханическая обработка с локальным быстрым нагревом и охлаждением поверхности. Технология БУФО заключалась в ударной обработке бойком ультразвукового излучателя по обрабатываемой поверхности. При этом установлено повышение в 1,8 раза циклической долговечности при нагружении изгибом (с амплитудой напряжений 0,5σ<sub>n</sub>) с вращением для образцов после БУФО по сравнению с необработанным исходным состоянием, сопровождающееся незначительным ростом микротвердости (до 16 %). Применение ЭМО снижает микротвердость почти на 20 %, а долговечность на 70 %. Комплексная обработка ЭМО + БУФО несущественно влияет на микротвердость, но по отношению к ЭМО на 40 % повышает долговечность. Старение при температуре 450 °С в течение 5 ч увеличивает микротвердость после ЭМО на 30-40 % с одновременным ростом долговечности в 2 раза. Старение образов, подвергнутых ЭМО + БУФО, практически не выявило повышения микротвердости, но увеличило долговечность почти в 3 раза (по сравнению с ЭМО). Анализ фрактографии поверхности разрушения показал, что снижение долговечности при обработке ЭМО связано с сокращением стадии зарождения трещин, что практически исключает этот этап накопления усталостных повреждений из общей долговечности образца.

Ключевые слова: электромеханическая обработка (ЭМО), безабразивная ультразвуковая финишная обработка (БУФО), старение, циклическая долговечность, микротвердость, усталостное повреждение.

Багмутов В.П. – докт. техн. наук, профессор кафедры сопротивления материалов (СМ) ВолгГТУ (400005, г. Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, 28). E-mail: sopromat@vstu.ru.

Водопьянов В.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры СМ ВолгГТУ. E-mail: sopromat@vstu.ru.

Захаров И.Н. – докт. техн. наук, доцент, зав. кафедрой СМ ВолгГТУ. E-mail: sopromat@vstu.ru.

Денисевич Д.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры СМ ВолгГТУ. E-mail: sopromat@vstu.ru.

Романенко М.Д. – аспирант кафедры СМ ВолгГТУ. E-mail: sopromat@vstu.ru.

Назаров Н.Г. – магистрант кафедры технической эксплуатации и ремонта автомобилей ВолгГТУ.

Для цитирования: Багмутов В.П., Водопьянов В.И., Захаров И.Н., Денисевич Д.С., Романенко М.Д., Назаров Н.Г. Влияние поверхностного упрочнения комбинированными термосиловыми воздействиями на усталостную долговечность и разрушение титанового сплава ВТ22. Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. No. 6. C. 65–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-65-75.

## Influence of surface hardening by combined thermal force impacts on VT22 titanium alloy fatigue life and damage

### V.P. Bagmutov, V.I. Vodopyanov, I.N. Zakharov, D.S. Denisevich, M.D. Romanenko, N.G. Nazarov

Volgograd State Technical University (VSTU), Volgograd, Russia

Received 22.05.2019, revised 08.08.2020, accepted for publication 11.08.2020

Abstract: The study covers the influence of electromechanical surface treatment (EMT), non-abrasive ultrasonic finishing (NAUF), their complex influence with subsequent aging on the fatigue life and surface microhardness changes. Samples for research were made of VT22

transition alloy rods after standard thermomechanical treatment. EMT was carried out by sample surface rolling with a roller and applying a high density current between them. As a result, surface thermomechanical treatment was carried out with the local fast surface heating and cooling. NAUF were implemented by shock treatment with an ultrasonic emitter striking on the treated surface. This revealed 1.8 times higher fatigue life when loading by rotational bending (with amplitude of  $0.5\sigma_{B}$ ) for samples after NAUF in comparison with the untreated initial state together with a slight increase in microhardness (up to 16%). EMT reduces microhardness and fatigue life by almost 20% and 70%, respective-ly. EMT + NAUF complex processing has an insignificant effect on microhardness, but it increases fatigue life by 40% with respect to EMT. Aging at 450 °C for 5 hours increases microhardness after EMT by 30-40% with a simultaneous increase in fatigue life by 2 times. The aging of samples subjected to EMT + NAUF revealed virtually no increase in microhardness, but increased fatigue life by almost 3 times (as compared to EMT). According to fractography results, the reduction in fatigue life after EMT is associated with a reduction in the crack initiation stage, which virtually excludes this stage of fatigue damage accumulation from the overall sample fatigue life.

Keywords: electromechanical treatment (EMT), non-abrasive ultrasonic finishing (NAUF), aging, fatigue life, microhardness, fatigue damage.

**Bagmutov V.P.** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department «Strength of materials», Volgograd State Technical University (VSTU) (400005, Russia, Volgograd, Lenin ave., 28). E-mail: sopromat@vstu.ru.

Vodopyanov V.I. - Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Department «Strength of materials», VSTU E-mail: sopromat@vstu.ru.

Zakharov I.N. - Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department «Strength of materials», VSTU. E-mail: sopromat@vstu.ru.

Denisevich D.S. - Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Department «Strength of materials», VSTU. E-mail: sopromat@vstu.ru.

Romanenko M.D. - Postgraduate student, Department «Strength of materials», VSTU. E-mail: sopromat@vstu.ru.

 $Nazarov\,N.G.-\,Master\,student,\,Department\,{}^{\scriptscriptstyle \ensuremath{\mathsf{*}}} Technical\,\,maintenance\,\,and\,\,car\,repairs{}^{\scriptscriptstyle \ensuremath{\mathsf{*}}}.$ 

For citation: Bagmutov V.P., Vodopyanov V.I., Zakharov I.N., Denisevich D.S., Romanenko M.D., Nazarov N.G. Influence of surface hardening by combined thermal force impacts on VT22 titanium alloy fatigue life and damage. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2020. No. 6. P. 65–75 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-65-75.

### Введение

Титановые сплавы, обладая высокими прочностью, трещиностойкостью, коррозионной стойкостью, сопротивлением усталости и пр., относятся к одним из наиболее эффективных конструкционных материалов для авиа-, судо-, машиностроения и других отраслей промышленности [1—4]. Однако склонность к схватыванию и задирам, а также высокий коэффициент трения [5, 6] существенно ограничивают возможности их применения для деталей, подверженных интенсивному износу [5, 6].

Одним из подходов к обеспечению триботехнических характеристик деталей из широко используемых титановых сплавов является формирование на их поверхности высокопрочных износостойких слоев.

В настоящее время проблема поверхностного упрочнения титановых сплавов решается за счет нанесения покрытий [7—9], поверхностного легирования, химического насыщения [10, 11], лазерного упрочнения [12, 13], ультразвуковой обработки [14], упрочнения интенсивной термопластической деформацией [15—18] и т.д. При этом создание на поверхности детали покрытия или слоя, насыщенного высокопрочными соединениями с повышенной твердостью, сопровождается его охрупчиванием, формированием неблагоприятных остаточных напряжений, наводороживанием, растрескиванием, отслоением [6, 14] и, как следствие, снижением усталостной (и статической) прочности, а также стойкости к неабразивному, кавитационному, эрозионному видам износа [11]. Возникает непростая технологическая задача по обеспечению заданного уровня усталостной прочности с одновременным повышением твердости поверхностного слоя.

Одним из подходов к формированию комплекса свойств титановых сплавов по износостойкости, усталостной и контактной прочности являются комбинированные технологии, объединяющие несколько операций и приводящие к получению повышенных характеристик поверхности (не достижимых каждым из методов в отдельности) [12, 13, 16—18].

В работе авторов [17] исследуются процессы упрочнения поверхностного слоя титановых псевдо- $\alpha$ -сплавов интенсивным термодеформационным воздействием при электромеханической обработке (ЭМО). Высокие скорости нагрева (до  $10^5-10^6$  град/с) и охлаждения ( $10^4-10^5$  град/с) металла с его одновременной локальной пластической деформацией в ходе ЭМО способствуют образованию упрочненной ультрадисперсной структуры с повышенной твердостью. При этом управление комплексом свойств изделия обеспечивается различным расположением, глубиной и удельным содержанием упрочненных и неупрочненных элементов структуры и обоснованным выбором дополнительных операций для придания им требуемых свойств.

Эксперименты показывают, что ЭМО титановых псевдо-α-сплавов позволяет увеличить микротвердость поверхностного слоя в 1,5 и более раз [17]. С другой стороны, для деталей, работающих при циклических нагрузках, в зависимости от условий нагружения, структурного состояния, величины и знака остаточных напряжений, геометрии поверхности и других факторов может наблюдаться снижение усталостной долговечности. Так, при упрочнении путем ЭМО в атмосфере воздуха для титанового псевдо-α-сплава было отмечено снижение ограниченного предела выносливости. Комплексная обработка с последующим ультразвуковым ударным упрочнением поверхности способствовала восстановлению усталостной прочности до значений, превышающих долговечность исходных неупрочненных образцов.

Отмеченные особенности актуальны также для титановых сплавов переходного типа ( $\alpha+\beta$ ), несмотря на существенные отличия в механизмах формирования структуры  $\alpha$ - и  $\alpha+\beta$ -сплавов при их поверхностном упрочнении [13, 18]. При этом закономерности изменения структуры и свойств при локальной термомеханической обработке поверхностных слоев, сопряженные с высокоскоростными нагревом и охлаждением металла, а также возможности применения такого рода воздействий для поверхностного упрочнения данного класса сплавов практически не изучены.

Цель настоящей работы заключалась в установлении взаимосвязи циклической долговечности образцов и механизмов усталостного разрушения со структурно-фазовыми изменениями и остаточными напряжениями в поверхностном слое металла при комбинированной поверхностной обработке, включающей ЭМО, безабразивную ультразвуковую финишную обработку (БУФО) и старение переходных титановых сплавов.

## Методика экспериментов

В качестве исследуемого материала использовался титановый α+β-сплав ВТ22. Образцы для испытаний изготавливались из прутка диаметром 20 мм в состоянии поставки — после горячей прокатки и термообработки по схеме:

- нагрев до 820 °С, выдержка т = 1 ч, охлаждение с печью до 750 °С, т = 3 ч, охлаждение на воздухе;
- нагрев до 600 °С, т = 4 ч, охлаждение на воздухе.
- Исходные свойства сплава были следующими:
- предел прочности  $\sigma_{\rm B} = 1150 \ {\rm M}\Pi{\rm a};$
- предел текучести  $\sigma_{0,2} = 1060 \text{ M}\Pi a;$
- относительное остаточное удлинение  $\delta = 21 \%$ ;
- относительное остаточное сужение  $\psi = 63 \%$ .

Циклическому нагружению подвергались гладкие образцы круглого сечения типа I (ГОСТ 25.502-79) диаметром d = 7,5 мм на машине НУ-3000 для усталостных испытаний при изгибе с вращением. Частота нагружения составляла 50 Гц, цикл — симметричный.

Испытывались 6 серий образцов, отличающихся способом упрочнения поверхностного слоя:

- *1* исходное состояние (после шлифования, без упрочнения);
- 2 упрочнение поверхности ЭМО;
- *3* применение БУФО [19];
- 4 комбинированная обработка поверхности, состоящая в последовательном проведении операций ЭМО и БУФО;
- 5 старение упрочненных в ходе ЭМО образцов в атмосфере воздуха при температуре 450 °С в течение 5 ч с последующим охлаждением на воздухе;
- 6 старение упрочненных ЭМО + БУФО образцов по тем же режимам, что и для обр. 5.

Упрочнение поверхности с использованием ЭМО проводилось при следующих параметрах [17]:

- плотность тока  $j = 400 \text{ A/мм}^2$ ;
- скорость обработки V = 0,6 м/мин;
- подача  $S = 0,2 \div 0,4$  мм/об;
- деформирующее усилие  $F = 600 \div 1200$  H;
- электрод-инструмент конические ролики из твердого сплава ВК6С Ø 60 мм, углом заточки 5° и ленточкой контакта 0,5–0,7 мм.
- Процесс БУФО проводился по режиму [19]:
- частота колебаний излучателя 22 кГц;
- скорость обработки V = 4,71 м/мин;
- подача *S* = 0,07 мм/об;
- деформирующее усилие F = 100 H.

Измерения микротвердости поверхностного слоя исследуемых образцов осуществлялись на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке на индентор 0,5 Н и времени выдержки 10 с. Использовался программно-аппаратный комплекс, включающий микротвердомер, оптический микроскоп, компьютер и программное обеспечение ВидеоТест-Структура, позволяющее проводить статистическую обработку результатов. Значения микротвердости получали как среднее из не менее 10 случайных измерений после каждого вида упрочнения. Окисленный слой удаляли на глубину 5—10 мкм. Микро- и макроструктуру выявляли после механического шлифования шлифбумагой с уменьшающейся зернистостью и последующим травлением составом 2,5% HNO<sub>3</sub>— 2,5% HF—95% H<sub>2</sub>O.

Микроструктурные исследования проводили на оптическом микроскопе Метам ЛВ-32, а фрактографический анализ усталостного разрушения визуально и с использованием бинокулярного микроскопа.

#### Результаты экспериментов

## Структура и микротвердость поверхностного слоя образцов из сплава ВТ22 после различных видов упрочняющих обработок

Макро- и микроструктуры поверхностного слоя сплава ВТ22 после ЭМО приведены на рис. 1. Параметры макроструктуры соответствуют 3-му баллу согласно инструкции 1054-76 [20]. Форма  $\beta$ -зерен вытянута вдоль направления прокатки (рис. 1, *a*), что характерно для значительных деформаций в  $\beta$ -области. Оторочка из  $\alpha$ -фазы истончена и практически не видна на шлифе, что происходит

при повышенных скоростях охлаждения. Размер β-зерна вдоль направления прокатки достигает значений более 500 мкм.

В плоскости шлифа наблюдается сложный узор, особенности которого зависят от ориентации отдельных фрагментов структуры, имеющей различную морфологию в соседних микроучастках. Например, пластины  $\alpha$ -фазы, параллельные направлению прокатки, вытягиваются в этом направлении, а перпендикулярные к нему — деформируются, искривляются, приобретая сложную конфигурацию (рис. 1,  $\delta$ ). Микроструктура соответствует 8-му баллу инструкции [20].

В таблице приведены абсолютные значения микротвердости (*HV*) поверхности образцов сплава BT22 после поверхностного упрочнения ЭМО, БУФО и старения в различных сочетаниях, ее относительное изменение по сравнению с исходным состоянием (*HV*/*HV*<sub>исх</sub>) и величина стандартного отклонения.

Как видно, после ЭМО микротвердость по сравнению с исходным состоянием поверхности образца снижается на 16—20 %. Процесс БУФО приводит к незначительному увеличению HV поверхности как для исходного металла (16 %), так и для упрочненного ЭМО слоя (3—5 %). Микротвердость поверхности после комбинированной обработки ЭМО + БУФО остается ниже исходной.

Старение образцов, предварительно упрочненных по схемам ЭМО (сер. 5) и ЭМО + БУФО (сер. 6), существенно повышает микротвердость обработанного поверхностного слоя (до 35–40 %).



**Рис. 1.** Макро- (*a*) и микроструктура ( $\delta$ ) поверхностного слоя сплава BT22 после ЭМО **Fig. 1.** Macro- (*a*) and microstructure ( $\delta$ ) of VT22 alloy surface layer

При этом старение образцов в исходном состоянии и подвергнутых БУФО практически не влияет на их микротвердость.

# Долговечность при различных состояниях поверхностного слоя образцов

На рис. 2 приведены кривая усталости образцов из сплава ВТ22 в исходном состоянии (испытано 10 образцов при различных уровнях амплитуды напряжений), а также значения долговечности об-



**Рис. 2.** Результаты усталостных испытаний упрочненных образцов сплава BT22

*1* – исходное состояние; *2* – ЭМО; *3* – БУФО; *4* – ЭМО + БУФО; *5* – ЭМО + старение; *6* – ЭМО + БУФО + старение

Fig. 2. Fatigue tests results for hardened samples made of VT22 alloy

I - initial state; 2 - EMT; 3 - NAUF; 4 - EMT + NAUF; 5 - EMT + aging; 6 - EMT + NAUF + aging

разцов после различных обработок (сер. 2-6) при максимальных напряжениях цикла 600 МПа. Для данного уровня напряжений циклическая долговечность исходных образцов (сер. 1) составляет  $55 \cdot 10^3$  циклов, что соответствует границе мало- и многоцикловой усталости [21] и характеризуется накоплением как чисто усталостных, так и малоцикловых повреждений.

В таблице приведены результаты испытаний образцов после различных поверхностных обработок — среднее (для 3 образцов) число циклов до разрушения ( $N_p$ ) и относительное изменение долговечности ( $N_p/N_{p \text{ исх}}$ ). Наибольший рост долговечности наблюдается для образцов, упрочненных БУФО (сер. 3), число циклов до разрушения которых возросло в 1,8 раза по сравнению с исходными. После ЭМО (сер. 2) долговечность снизилась почти в 3 раза. При этом комбинированное упрочнение образцов по схеме ЭМО + БУФО (сер. 4) сопровождалось увеличением разрушающего числа циклов в 4,8 и 1,4 раза по сравнению с упрочнением ЭМО и с исходным состоянием соответственно.

Старение образцов, предварительно обработанных ЭМО (сер. 5), привело к повышению долговечности в 2,3 раза относительно образцов без старения (после ЭМО, сер. 2), при этом число циклов до разрушения остается на 30 % ниже долговечности исходных (неупрочненных) образцов. Комбинированная обработка ЭМО + БУФО + старение (сер. 6) также существенно повышает долговечность образцов (более чем в 3 раза в сравнении с ЭМО), при этом среднее значение разрушающего числа циклов для них соответствует исходному уровню (сер. 1).

# Абсолютные и относительные значения результатов испытаний образцов после поверхностных обработок и их комбинаций

Absolute and relative values obtained in the tests of samples after surface treatments and their combinations

Серия обр.	Вид обработки поверхности	Микротвердость <i>HV</i> , МПа			Число циклов	
		Среднее	Станд. откл.	$HV/HV_{\rm HCX}$	до разрушения $N_{\rm p}$ ·10 <sup>-3</sup>	<i>I</i> <b>v</b> <sub>p</sub> / <i>I</i> <b>v</b> <sub>p исх</sub>
1	Исходное	4187	318	1,0	55	1,0
2	ЭМО	3408	329	0,81	16,8	0,31
3	БУФО	4842	270	1,16	101	1,83
4	ЭМО + БУФО	3496	486	0,84	77	1,4
5	ЭМО + старение	5698	420	1,36	38,8	0,7
6	ЭМО + БУФО + старение	5656	583	1,35	56,6	1,03

## Фрактография усталостного разрушения образцов

Влияние различных способов поверхностного упрочнения на механизмы усталостного разрушения исследовалось на основе сравнительного анализа фрактографических картин излома образцов (рис. 3). В исходном состоянии (сер. 1) разрушение металла характеризуется единичным поверхностным очагом зарождения усталостной трещины (рис. 3, *a*, метка 1), стабильным ее ростом вглубь образца (показано стрелками) перпендикулярно направлению действующих сил и дорыва образца с образованием «губ» среза (штриховая линия раздела). Плоскость дорыва образца наклонена к его



**Рис. 3.** Макрорельеф усталостного разрушения образцов из сплава ВТ22 при амплитуде напряжений 600 МПа после упрочняющих обработок

a – исходное состояние;  $\delta$  – БУФО; e – ЭМО; e – ЭМО + старение;  $\partial$  – ЭМО + БУФО; e – ЭМО + БУФО + старение Круглая метка – очаг разрушения с указанием генеральной (*1*) и второстепенных (*2*, *3*) трещин; треугольная – зона долома; стрелка – направление роста трещины; штрих – граница зоны долома

Fig. 3. Fatigue failure macrorelief of VT22 samples at stress amplitude of 600 MPa after hardening treatments

a – initial state;  $\delta$  – NAUF; e – EMT; e – EMT + aging;  $\partial$  – EMT + NAUF; e – EMT + NAUF + aging Round mark is a fracture nucleus indicating general (1) and minor (2, 3) cracks; triangle area is a break zone; arrow is a crack growth direction;

Round mark is a fracture nucleus indicating general (1) and minor (2, 3) cracks; triangle area is a break zone; arrow is a crack growth direction; dash is a break zone boundary

продольной оси примерно под 45° и на рис. 3 отделена штриховой линией. Вид излома эксцентрический (см. рис. 3, *a*). Похожая картина характерна и для поверхности разрушения образцов (сер. *3*), упрочненных с помощью БУФО (рис. 3,  $\delta$ ).

Отличительной особенностью излома образцов, упрочненных ЭМО (сер. 2), является многоочаговый характер зарождения усталостных трещин по всему периметру сечения (см. рис. 3, в). На изломе видны 3 макротрещины различной длины. Генеральная трещина (на рис. 3, в — слева, с фокусом трещины в очаге 1) охватывает основную площадь излома. Две трещины меньшей длины находятся в левой нижней четверти сечения образца (метки 2 и 3) и совпадают с зоной дорыва. При дорыве металл над трещинами в зоне «губ» среза разрушается по плоскостям, параллельным продольной оси образца, образуя зубчатую, рваную границу излома в зоне дорыва. При этом сохраняется эксцентрический вид усталостного излома.

Многоочаговый характер зарождения усталостных трещин наблюдается также и при разрушении образцов, упрочненных по схеме ЭМО + + БУФО (сер. 4). Видно, что трещины зародились в двух очагах (см. зоны 1 и 2 на рис. 3, г), и при их последующем объединении по двум несовпадающим плоскостям произошел скол с образованием гребня. Число центров зарождения трещин снизилось (по сравнению с ЭМО), в зоне дорыва оформлены «губы» среза.

Старение, проведенное после ЭМО (сер. 5), не привело к заметному изменению вида излома (рис. 3, *д*). Сохраняется эксцентрический вид разрушения. Двухочаговый характер зарождения трещин в области их слияния формирует на изломе гребень. Особенностью излома является четко выраженный приповерхностный поясок хрупкого излома толщиной 200—300 мкм.

После совместной обработки ЭМО + БУФО + + старение (сер. 6) существенных изменений в картинах излома (рис. 3, е) по сравнению с ЭМО + БУФО не обнаруживается. Отличительной особенностью разрушения таких образцов является пониженная пластичность на стадии дорыва. Более четко выражен приповерхностный поясок. Соединение ответных поверхностей излома разрушенных образцов осуществляется практически без зазоров, в то время как для несостаренных образцов соединение без зазоров осуществить не удалось.

## Обсуждение результатов экспериментов

Результаты испытаний свидетельствуют о существенном влиянии проведенных поверхностных упрочняющих обработок на циклическую долговечность, микротвердость и механизм усталостного разрушения образцов из титанового сплава BT22.

Упрочнение поверхности методом БУФО приводит к заметному росту долговечности, но слабо влияет на микротвердость. Увеличение долговечности после БУФО происходит за счет стабилизации в ультрадисперсном состоянии механически нестабильных фаз и границ их раздела, полученных на предыдущих этапах [22], формирования в поверхностном слое вихревой наноструктуры, диспергизации плоскостей базисного строения [23], выглаживания поверхности и создания в поверхностном слое сжимающих остаточных напряжений [14, 24]. При этом фрактографический анализ не выявил существенных отличий в картинах поверхностей разрушения для упрочненных БУФО и неупрочненных образцов (см. рис. 3, *a*, *б*).

После ЭМО сплава ВТ22 наблюдается снижение как твердости, так и долговечности образцов, что связано с процессом закалки при высокоскоростной термической обработке с фиксацией нестабильной  $\beta$ -фазы, накоплением поверхностных повреждений, насыщением металла кислородом и азотом, а также формированием в поверхностном слое растягивающих остаточных напряжений при локальном нагреве [17].

Для оценки закономерностей распределения остаточных напряжений в данной работе использовались результаты компьютерного моделирования рассматриваемых процессов, приведенные в [25]. На основе численного решения связанной задачи механики [25] показано, что термосиловое воздействие при ЭМО титанового сплава сопровождается формированием в поверхностном слое металла растягивающих остаточных напряжений (рис. 4, кр. *1* и *3*).

Смена знака напряжений на сжимающие происходит в приповерхностной области на глубине h, превышающей глубину упрочненного слоя  $h_0$  $(h/h_0 = 1, \text{ см. рис. 4}).$ 

Последующая обработка поверхностной пластической деформацией приводит к снижению уровня растягивающих остаточных напряжений. При этом область действия сжимающих напряже-


Рис. 4. Усредненные окружные остаточные напряжения в поверхностном слое цилиндрического образца титанового сплава типа ВТ22 при различных вариантах комбинированного термосилового воздействия

*1* – ЭМО с минимальным усилием (50 H);

2 – ЭМО (50 H) + поверхностная пластическая деформация;
 3 – ЭМО (250 H), 4 – ЭМО (250 H) + поверхностная
 пластическая деформация

**Fig. 4.** Averaged tangential residual stresses in the surface layer of a VT22 titanium alloy cylindrical sample at different options of combined thermal force effects

1 - EMT with minimum force (50 N);

2 - EMT (50 H) + surface plastic deformation;

3-EMT (250 N), 4-EMT (250 N) + surface plastic deformation

ний смещается ближе к поверхности, и их максимум располагается вблизи границы упрочненного и неупрочненного металла (см. рис. 4, кр. 2, 4).

Механические свойства поверхностного слоя при ЭМО зависят от сочетания целого ряда параметров — уровней температур и деформаций, а также их градиентов и скоростей изменения. Снижение микротвердости при ЭМО может свидетельствовать о скоростной закалке поверхностного слоя, приводящей к увеличению количественного содержания  $\beta$ -фазы и недостаточной степени деформационного упрочнения. Падение долговечности может быть связано с образованием поверхностных микротрещин уже на стадии первого цикла растяжения [26]. При этом период зарождения трещины практически исключается из общей долговечности образца. Кроме этого, для образцов, подвергнутых ЭМО, наблюдается смена характера излома на многоочаговый (см. рис. 3, *в*) в условиях распределенного трещинообразования, способствующего раннему зарождению нескольких поверхностных макротрещин.

При комбинированной обработке ЭМО + БУФО эффекты от двух технологий накладываются, проявляясь как в особенностях трансформации структуры поверхностного слоя, так и в изменении картины остаточных напряжений. Это приводит к некоторому повышению микротвердости поверхности с одновременным ростом долговечности образцов (по сравнению с ЭМО) и образованию многоочагового излома на стадии зарождения трещин (см. рис. 3, *г*).

Отметим, что указанные особенности изменения свойств в ходе ЭМО во многом не соответствуют закономерностям, установленным ранее для титановых псевдо-α-сплавов, для которых наблюдалось повышение микротвердости и снижение долговечности после такой обработки [17], а также для образцов из нормализованных сталей, когда повышение микротвердости при ЭМО сопровождается ростом долговечности.

Изотермическое старение, проведенное после ЭМО и ЭМО + БУФО для образцов сер. 5 и 6, обеспечивает дисперсность, однородность распада и равномерность распределения неравновесных, неоднородных по химическому составу ультрадисперсных фаз, полученных при ЭМО и БУФО в результате интенсивных термических и силовых воздействий. Упрочнение в этом случае достигается за счет выпадения мелкодисперсной  $\alpha'$ -фазы при ( $\beta$ — $\alpha'$ )-превращении метастабильной  $\beta$ -фазы, образовании мелкодисперсной и высокопрочной  $\omega$ -фазы [12, 22, 23], а также положительного эффекта от ультразвуковой обработки [19].

После комбинированных воздействий ЭМО + + старение и ЭМО + БУФО + старение микротвердость повышается в 1,6—1,7 раза. Долговечность упрочненных образцов также возрастает до значений, сопоставимых с долговечностью образцов в исходном состоянии.

На повышенное сопротивление росту усталостных трещин поверхностного упрочненного слоя указывают и результаты фрактографического анализа поверхности излома. Так, на изломе образцов, подвергнутых ЭМО + старение и ЭМО + БУФО + + старение, наблюдается приповерхностный поясок толщиной 200—300 мкм, структура которого значительно отличается от строения остальной части поверхности излома. При этом по ручьистому узору усталостного излома (см. рис. 3, *д*, *е*) можно отследить тормозящее влияние поверхностного слоя на траекториях развития трещин: наблюдается заглубление трещины внутрь основного металла.

## Выводы

1. Установлено, что поверхностное упрочнение (включая электромеханическую обработку, старение, ультразвуковую ударную обработку и их комбинации) титанового сплава переходного типа BT22 в состоянии объемного стандартного двойного отжига сопровождается существенными изменениями микротвердости поверхности, циклической долговечности образцов, а также механизмов усталостного разрушения.

2. Показано, что структурно-фазовые превращения, протекающие в результате ЭМО в поверхностном слое образцов исследуемого класса сплавов, вызывают снижение микротвердости поверхности (на 20 %) и падение циклической долговечности при нагружении изгибом с вращением с максимальными напряжениями  $\sigma_{max} = 0.52\sigma_{\rm B}$  (в 3 раза). На усталостном изломе образцов после ЭМО отмечается многоочаговый характер разрушения, что свидетельствует о снижении сопротивления зарождению трещин усталости в обработанной поверхности.

3. Процесс БУФО за счет интенсивной пластической деформации обеспечивает дополнительную стабилизацию в дисперсном состоянии механически нестабильных фаз и границ их раздела. Ультразвуковая финишная обработка приводит к выглаживанию поверхности, залечиванию приповерхностных дефектов и позволяет корректировать напряженно-деформированное состояние обрабатываемого металла. Это оказывает положительное влияние как на микротвердость упрочненной поверхности (повышение на 3-16 %), так и на циклическую долговечность образцов после БУФО (рост в 2-4 раза).

**4.** Изотермическое старение образцов, подвергнутых ЭМО, сопровождается формированием более равновесной, однородной структуры с равномерным распределением упрочняющих частиц, а также снижением интенсивности остаточных напряжений. Как следствие, микротвердость поверхности предварительно упрочненных ЭМО и ЭМО + БУФО образцов повышается в 1,6—1,7 раза, а циклическая долговечность — в 2 раза. Упрочненный поверхностный слой играет роль барьера распространению усталостных трещин, очаги разрушения смещаются в подповерхностные слои основного металла.

5. На основе проведенных исследований выработаны рекомендации по поверхностной упрочняющей обработке данного сплава для достижения нужного комплекса служебных свойств. В частности, для повышения долговечности без изменения поверхностной твердости деталей целесообразно использовать БУФО (см. таблицу, сер. 3). В то же время для формирования повышенной микротвердости поверхностных слоев без снижения долговечности требуется применение комбинированного упрочнения, включающего ЭМО + БУФО + + старение (см. таблицу, сер. 6). При этом необходимо учесть, что выбор оптимальных режимов такого комбинированного воздействия требует дополнительных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-38-90295) и в рамках государственного задания ( проект № 0637-2020-0006).

**Funding:** The study was carried out under financial support of the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 20-38-90295) and as part of the government task (Project No. 0637-2020-0006).

## Литература/References

- Горынин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении. М.: Машиностроение, 1990. Gorynin I.V., Chechulin B.B. Titanium in mechanical engineering. Moscow: Mashinostroenie, 1990 (In Russ.).
- Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009.

*Il'in A.A., Kolachev B.A., Pol'kin I.S.* Titanium alloys. Composition, structure, properties: Directory. Moscow: VILS-MATI, 2009 (In Russ.)

- Глазунов С.Г., Моисеев В.Н. Конструкционные титановые сплавы. М.: Металлургия, 1974. Glazunov S.G., Moiseev V.N. Structural titanium alloys. Moscow: Metallurgiya, 1974 (In Russ.)
- Chunxiang C., BaoMin H., Lichen Z., Shuangjin, L. Titanium alloy production technology, market prospects and industry development. *Mater. Design.* 2011. No. 32. P. 1684–1691. DOI: 10.1016/j.matdes.2010.09.011.

- Budinski K.G. Tribological properties of titanium alloys. Wear. 1991. No. 151. P. 203–217. DOI: 10.1016/0043-1648(91)90249-T.
- Long M., Rack H.J. Friction and surface behavior of selected titanium alloys during reciprocating-sliding motion. Wear. 2001. No. 249. P. 158–168. DOI: 10.1016/ S0043-1648(01)00517-8.
- Sarma B., Ravi Chandran K.S. Recent advances in surface hardening of titanium. JOM. 2011. No. 63. P. 85–92. DOI: 10.1007/s11837-011-0035-0.
- Bansal D.G., Eryilmaz O.L., Blau P.J. Surface engineering to improve the durability and lubricity of Ti— 6Al—4V alloy. Wear. 2011. No. 271. P. 2006—2015. DOI: 10.1016/j.wear.2010.11.021.
- Иванов Ю.Ф., Кобзарева Т.Ю., Райков С.В., Громов В.Е., Соскова Н.А., Будовских Е.А. Модификация поверхности сплава ВТ6 плазмой электрического взрыва проводящего материала и облучением электронным пучком. Известия вузов. Цветная металлургия. 2013. No. 6. C. 45—49. DOI: 10.17073/0021-3438-2013-6-45-49.

*Ivanov Y.F., Kobzareva T.Y., Raikov S.V.* et al. Modification of the surface of the VT6 alloy by plasma of electric explosion of a conducting material and by electron beam. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 1. P. 51–56. DOI: 10.3103/S1067821214010088.

 Иванов С.Г., Гурьев М.А., Логинова М.В., Деев В.Б., Гурьев А.М. Борирование титана ОТ4 из порошковых насыщающих сред. Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. No. 2. C. 59—65. DOI: 10.17073/0021-3438-2017-2-59-65.

Ivanov S.G., Guriev M.A., Loginova M.V., Deev V.B., Guriev A.M. Boriding of titanium OT4 from powder saturating media. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 3. P. 244–249. DOI: 10.3103/S1067821217030051.

 Федирко В.Н., Лукьяненко А.Г., Труш В.С. Твердорастворное упрочнение поверхностного слоя титановых сплавов. Часть 1. Влияние на механические свойства. Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. No. 7. C. 27—33.

*Fedirko V.N., Luk'yanenko A.G., Trush V.S.* Solid-solution hardening of the surface layer of titanium alloys. Pt. 1. Effect on mechanical properties. *Metal Sci. Heat Treat.* 2014. Vol. 56. No. 7–8. P. 368–373. DOI: 10.1007/ s11041-014-9764-3.

- Kwok C.T., Man H.C., Cheng F.T., Loa K.H. Developments in laser-based surface engineering processes: with particular reference to protection against cavitation erosion. Surf. Coat. Technol. 2016. Vol. 291. P. 289–304. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.02.019.
- 13. He B., Cheng X., Li J., Tian X.-J., Wang H.-M. Effect of laser

surface remelting and low temperature aging treatments on microstructures and surface properties of Ti—55511 alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 316. P. 104—112. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.11.097.

- Kheradmandfard M., Kashani-Bozorg S.F., Kim C.-L., Hanzaki A.Z., Pyoun Y.-S., Kim J.-H., Amanov A., Kim D.-F. Nanostructured β-type titanium alloy fabricated by ultrasonic nanocrystal surface modification. Ultrasonics-Sonochemistry. 2017. No. 39. P. 698–706. DOI: 10.1016/ j.ultsonch.2017.03.061.
- Nie X., He W., Zang S., Wang X., Zhao J. Effect study and application to improve high cycle fatigue resistance of TC11 titanium alloy by laser shock peening with multiple impacts. Surf. Coat. Technol. 2014. Vol. 253. P. 68–75. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.015.
- Wu J., Zou S., Zhang Y., Gong S., Sun G., Ni Zh., Cao Z., Che Zh., Feng A. Microstructures and mechanical properties of β forging Ti<sub>17</sub> alloy under combined laser shock processing and shot peening. Surf. Coat. Technol. 2017. Vol. 328. P. 283–291. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017. 08.069.
- Багмутов В.П., Водольянов В.И., Захаров И.Н., Вдовенко А.В., Романенко М.Д., Чекунов В.В. Закономерности развития усталостных повреждений титанового псевдо-α-сплава после интенсивных термосиловых обработок. Металлы. 2019. No. 3. С. 73—81. Bagmutov V.P., Vodop'yanov V.I., Zakharov I.N., Vdovenko A.V., Romanenko M.D., Chekunov V.V. Development of fatigue damages in a pseudo-α-titanium alloy after intense thermomechanical treatment. Russ. Metallurgy (Metally). 2019. No. 5. P. 548—555. DOI: 10.1134/
- S0036029519050033.
  Pant B.K., Pavan A.H.V., Prakash R.V., Kamaraj M. Effect of laser peening and shot peening on fatigue striations during FCGR study of Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V. Int. J. Fatigue. 2016.
- Vol. 93. Р. 38—50. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2016.08.005.
  19. Холопов Ю.В. Машиностроение: Ультразвук: УЗС, БУФО, ГЕО. СПб: ООО «Типография «Береста». 2008.

*Holopov Yu.V.* Mechanical engineering: Ultrasound: EMT, NAUF, GEO. Sankt-Peterburg: LLC «Tipografiya «Beresta», 2008 (In Russ.).

- Металлографический анализ титановых сплавов: Инструкция No. 1054-76 (Взамен технол. рекомендации ТР 12-600). Утв. 10.02.1974 г. М.: ВИАМ. 1976. Metallographic analysis of titanium alloys: Instruction No. 1054-76. 10.02.1974. Moscow: VIAM, 1976 (In Russ.).
- Lütjering G. Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α+β) titanium alloys. *Mater. Sci. Eng.* 1998. Vol 243. P. 32–45. DOI: 10.1016/ S0921-5093(97)00778-8.

22. Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Семенова И.П., Клевцова Н.А., Данилов В.А., Линдеров М.Л., Засыпкин С.В. Влияние ультрамелкозернистои структуры на кинетику и механизм усталостного разрушения титанового сплава ВТ6. Известия вузов. Цветная металлургия. 2019. No. 2. C. 58—64. DOI: 10.17073/0021-3438-2019-2-58-64.

Klevcov G.V., Valiev R.Z., Semenova I.P., Klevcova N.A., Danilov V.A., Linderov M.L., Zasypkin S.V. Effect of ultrafine grain structure on kinetics and mechanism of fatigue destruction of titanium alloy VT6. Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy). 2019. No. 2. P. 58–64 (In Russ.).

23. Панин В.Е., Елсукова Т.Ф., Попкова Ю.Ф., Почивалов Ю.И., Сундер Р. Влияние структурного состояния поверхностных слоев образцов технического титана на их усталостную долговечность и механизмы усталостного разрушения. Физическая мезомеханика. 2014. No. 4(17). С. 5—12.

Panin V.E., Elsukova T.F., Popkova Yu.F., Pochivalov Yu.I., Sunder R. Effect of structural states in near-surface layers of commercial titanium on its fatigue life and fatigue fracture mechanisms. *Phys. Mesomech.* 2015. No. 1 (18). P. 1–7. DOI: 10.1134/S1029959915010014.

24. Зарезин В.Е. Методика улучшения качества сварных швов ультразвуковой ударной обработкой с обосно-

ванием параметров упрочнения поверхностного слоя. *Технико-технологические проблемы сервиса*. 2016. No. 4 (38). C. 16—22.

Zarezin V.E. Method of quality improvement of welds by ultrasonic impact treatment with substantiation of surface layer hardening parameters. *Tekhniko-tekhnologicheskie problemy servisa*. 2016. No. 4 (38). P. 16–22 (In Russ.).

 Багмутов В.П., Денисевич Д.С., Захаров И.Н., Романенко М.Д., Фастов С.А. Математическое моделирование остаточных напряжений при импульсном термосиловом поверхностном упрочнении. Вестник ПНИПУ. Механика. 2016. No. 3. C. 112–124. DOI: 10.15593/perm.mech/2019.3.12.

Bagmutov V.P., Denisevich D.S., Zakharov I.N., Romanenko M.D., Fastov S.A. Simulation of residual stresses during pulsed thermo-force surface hardening. *Vestnik PNIPU*. *Mekhanika*. 2019. No. 3. P. 112–124 (In Russ.).

26. Хесин Ю.Д., Щеглов Н.Н., Водопьянов В.И., Гурьев А.В. Влияние газонасыщенного слоя на коррозионно-механическую прочность титановых сплавов. В кн.: Сплавы титана с особыми свойствами. М.: Наука, 1982. С. 136—139.

Hesin YU.D., Shcheglov N.N., Vodop'yanov V.I., Gur'ev A.V. Effect of gas-saturated layer on corrosion-mechanical strength of titanium alloys. In: *Titanium alloys with special properties*. Moscow: Nauka, 1982. P. 136–139 (In Russ.). УДК: 621.791.01, 621.791.052.4

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-76-86

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СПЛАВЕ СИСТЕМЫ AI—Fe—Mn ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С РАЗЛИЧНЫМИ СКОРОСТЯМИ ОХЛАЖДЕНИЯ

© 2020 г. И.С. Логинова, М.В. Сазера, Н.А. Попов, А.В. Поздняков, А.Н. Солонин

Уральский федеральный университет (УрФУ) имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, Россия

#### Institut Mines-Télécom (IMT) Mines Albi, France

Статья поступила в редакцию 26.05.20 г., доработана 22.07.20 г., подписана в печать 03.09.20 г.

Аннотация: Исследованы особенности формирования микроструктуры сплава Al-2,5%Fe-1,5%Mn в зависимости от скорости охлаждения при литье и в процессе лазерного плавления. Анализ микроструктуры в литом состоянии показал, что с повышением скорости охлаждения при кристаллизации от 0,5 до 940 К/с первичная кристаллизация фазы Al<sub>6</sub>(Mn,Fe) практически полностью подавляется, увеличивается объем неравновесной эвтектики до 43 %. Микроструктура сплава Al-2,5%Fe-1,5%Mn после лазерного плавления характеризуется наличием кристаллов алюминиевой матрицы дендритного типа со средним размером ячейки 0,56 мкм, окруженных железомарганцовистой фазой эвтектического происхождения со средним размером пластин 0,28 мкм. Первичная кристаллизация фазы Al<sub>6</sub>(Mn,Fe) полностью подавлена. Формирование такой микроструктуры происходит при скоростях охлаждения от 1,1·10<sup>4</sup> до 2,5·10<sup>4</sup> К/с, что соответствует скоростям охлаждения, реализуемым в аддитивных технологиях. На границе между треком и основным металлом, а также на границе повторного переплава выявлены области, состоящие из первичных кристаллов фазы Al<sub>6</sub>(Mn,Fe), сформированных по механизму эпитаксиального роста. Чем меньше размер эвтектических пластин и дендритной ячейки, находящихся в эпитаксиальном слое, тем дисперснее первичные кристаллы в зоне переплава. Сплав Al-2,5% Fe-1,5% Mn после лазерного плавления имеет высокую твердость при комнатной температуре (93 HV) и хорошую термическую стабильность после нагрева до 300 °С (твердость незначительно снижается до 85 HV), а его расчетный предел текучести составляет 227 МПа. В совокупности с высокими показателями дисперсности формируемой микроструктуры, технологичности при лазерном плавлении, твердости при комнатной температуре и расчетного предела текучести сплав Al-2,5%Fe-1,5%Mn является перспективным для использования в аддитивных технологиях.

Ключевые слова: сплав системы Al-Fe-Mn, аддитивные технологии, скорость охлаждения, лазерное плавление, микроструктура, твердость.

Логинова И.С. – канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник кафедры термообработки и физики металлов УрФУ

(620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: i.s.loginova@urfu.ru, loginova@misis.ru.

Сазера М.В. – студент кафедры металловедения цветных металлов НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4),

Institut Mines-Télécom (IMT) Mines Albi (81000, France, Allée des sciences). E-mail: m1911705@edu.misis.ru. Попов Н.А. – канд. техн. наук, вед. инженер, мл. научный сотрудник, доцент кафедры термообработки

и физики металлов УрФУ. E-mail: n.a.popov@urfu.ru.

**Поздняков А.В.** – канд. техн. наук, доцент кафедры металловедения цветных металлов НИТУ «МИСиС». E-mail: pozdniakov@misis.ru.

Солонин А.Н. – канд. техн. наук, зав. кафедрой металловедения цветных металлов НИТУ «МИСиС». E-mail: solonin@misis.ru. Для цитирования: Логинова И.С., Сазера М.В., Попов Н.А., Поздняков А.В., Солонин А.Н. Особенности структурообразования в сплаве системы Al–Fe–Mn при кристаллизации с различными скоростями охлаждения. Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. No. 6. C. 76–86. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-76-86.

# Features of structure formation in Al–Fe–Mn alloy during crystallization at different cooling rates

I.S. Loginova, M.V. Sazerat, N.A. Popov, A.V. Pozdniakov, A.N. Solonin

Ural Federal University (UrFU), Ekaterinburg, Russia

National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia

Institut Mines-Télécom (IMT) Mines Albi, France

Received 26.05.2020, revised 22.07.2020, accepted for publication 03.09.2020

Abstract: The paper studies specific features of the Al-2.5%Fe-1.5%Mn alloy microstructure formation depending on the cooling rate during casting and laser melting. As-cast microstructure analysis showed that with an increase in the cooling rate during crystallization from

0.5 to 940 K/s, the primary crystallization of the  $Al_6(Mn,Fe)$  phase is almost completely suppressed with the non-equilibrium eutectic volume increasing to 43 %. The Al–2.5%Fe–1.5%Mn alloy microstructure after laser melting features by the presence of dendritic-type aluminum matrix crystals with an average cell size of 0.56 µm surrounded by an iron-manganese phase of eutectic origin with an average plate size of 0.28 µm. The primary crystallization of the  $Al_6(Mn,Fe)$  phase is completely suppressed. Such a microstructure is formed at cooling rates of  $1.1 \cdot 10^4$  to  $2.5 \cdot 10^4$  K/s, which corresponds to the cooling rates implemented in additive technologies. Regions consisting of  $Al_6(Mn,Fe)$  phase primary crystals formed by the epitaxial growth mechanism were revealed at the boundary between the track and the base metal and at the remelting boundary. The smaller the eutectic plates and dendritic cell located in the epitaxial layer, the more disperse the primary crystals in the remelting zone. The Al–2.5%Fe–1.5%Mn alloy after laser melting has high hardness at room temperature (93 HV) and good thermal stability after heating up to 300 °C (hardness slightly decreases to 85 HV), and its calculated yield strength is 227 MPa. Combined with the ultra-fine microstructure formed, high processibility during laser melting, hardness at room temperature, and high calculated yield strength, Al–2.5%Fe–1.5%Mn is a promising alloy for use in additive technologies.

Keywords: Al-Fe-Mn alloy, additive technologies, cooling rate, laser melting, microstructure, hardness.

Loginova I.S. – Cand. Sci. (Eng.), Junior research scientist, Heat treatment and metal physics department, Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: i.s.loginova@urfu.ru, loginova@misis.ru.

Sazerat M.V. – Student, Department of metallurgy of non-ferrous metals, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4); Institut Mines-Télécom (IMT) Mines Albi (81000, France, Allée des sciences). E-mail: m1911705@edu.misis.ru.

**Popov N.A.** – Cand. Sci. (Eng.), Lead engineer, Junior research scientist, Senior lecturer, Heat treatment and metal physics department, UrFU. E-mail: n.a.popov@urfu.ru.

**Pozdniakov A.V.** – Cand. Sci. (Eng.), Senior lecturer, Department of metallurgy of non-ferrous metals, NUST «MISIS». E-mail: pozdniakov@misis.ru.

Solonin A.N. – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Department of metallurgy of non-ferrous metals, NUST «MISIS». E-mail: solonin@misis.ru.

For citation: Loginova I.S., Sazerat M.V., Popov N.A., Pozdniakov A.V., Solonin A.N. Features of structure formation in Al–Fe–Mn alloy during crystallization at different cooling rates. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2020. No. 6. P. 76–86 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-76-86.

### Введение

Аддитивные технологии стремительно развиваются благодаря ряду преимуществ перед традиционными методами изготовления деталей из металлических материалов. Их использование в промышленном масштабе позволяет изготавливать изделия сложной геометрической формы, близкой к их конечной конфигурации, из многокомпонентных сплавов, состав которых ориентирован на обеспечение высоких механических и эксплуатационных характеристик. Большое число работ посвящено исследованию новых композиций на основе алюминия систем Al-Mg [1, 2], Al-Cu-Mg [3, 4] и Al-Zn [5, 6], отличающихся более высоким уровнем механических свойств по сравнению со сплавом AlSi10Mg — самым распространенным на сегодняшний день для применения в аддитивных технологиях [7, 8]. Основными недостатками этих материалов являются высокая склонность к образованию кристаллизационных трещин из-за широкого эффективного интервала кристаллизации и неоднородная структура.

Обзор современной научно-технической литературы показывает общую тенденцию на создание алюминиевых сплавов, содержащих большое количество переходных металлов, во много раз превышающее их предельную растворимость в алюминии. Связано это с тем, что добавки переходных металлов (Mn, Fe, Cr, Ti, Zr, Sc, V) малорастворимы в алюминии, образуют интерметаллидные фазы, отличающиеся высокой термической стабильностью благодаря низкому коэффициенту диффузии ( $10^{-14}-10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с при температуре 500 °C [9, 10]) по сравнению с классическими легирующими элементами Si, Zn, Mg и Cu.

Такая специфика переходных металлов позволяет в определенных условиях получить алюминиевые сплавы с уникальным комплексом свойств: хорошей свариваемостью, высокими прочностью и термической стабильностью [10—12]. В частности, высокие скорости охлаждения при кристаллизации ( $10^4$ — $10^6$  K/c), реализуемые в аддитивных технологиях, позволяют достичь высокого уровня механических свойств при комнатной и повышенной температурах за счет формирования ультрадисперсной структуры и сверхперсыщенного твердого раствора на основе алюминия.

Наиболее перспективными добавками переходных металлов являются Fe, Mn, Cr, Ni и Co, что видно из примеров недавно разработанных алюминиевых сплавов составов, мас.%<sup>1</sup>: Al-(3+  $\pm$ 12)Fe-(0,1 $\pm$ 3)V-(0,1 $\pm$ 3)Si-(1 $\pm$ 6)Cu [13]; Al-(5 $\pm$  $\pm$ 6)Cu-(2,5 $\pm$ 3,5)Mg-(0,5 $\pm$ 1,25)Mn-(0 $\pm$ 5)Ti-(0 $\pm$ 3)B-(0 $\pm$ 0,15)V-(0 $\pm$ 0,15)Zr-(0 $\pm$ 0,25)Si-(0 $\pm$ 0,25)Fe-(0 $\pm$ 0,5)Cr-(0 $\pm$ 1)Ni [14]; Al-(3 $\pm$ 4,5)Si-(0,7 $\pm$ 1,5)Mg-(0,5 $\pm$ 1)Mn-(0 $\pm$ 0,5)Fe-(0 $\pm$ 0,1)Cu-(0 $\pm$ 0,5)Ti-(0 $\pm$ 0,2)B-(0 $\pm$ 1,5)Ni [15]. Российскими учеными разработаны сплавы на основе систем Al-12Si-Ni-Fe [16] и Al-(2,5 $\pm$ 9,5)Ni-2,5Fe [17] для аддитивных технологий, отличающиеся высокими прочностью и термической стабильностью при температурах 300-350 °C.

Основным недостатком легирования переходными металлами в больших концентрациях алюминиевых сплавов, предназначенных для аддитивных технологий, является возможность образования в структуре грубых первичных кристаллов интерметаллидных фаз из-за неравномерных условий охлаждения. Поэтому контроль условий охлаждения в процессе «выращивания» изделий из алюминиевых сплавов, легированных переходными металлами, с применением аддитивных технологий является важнейшей задачей.

В настоящей работе изучен сплав на основе системы Al—Fe—Mn, которая является перспективной для разработки высокопрочных термически стабильных алюминиевых сплавов для аддитивных технологий благодаря интерметаллидным фазам Al<sub>3</sub>Fe и Al<sub>6</sub>Mn [10]. Исследовано формирование в нем структуры в зависимости от скорости охлаждения при кристаллизации в процессах литья и лазерного плавления и разработаны рекомендации по режимам лазерного плавления в адлитивных этого сплава для его дальнейшего использования в адлитивных технологиях.

# Методика проведения экспериментов

Сплав состава Al—2,5Fe—1,5Mn выплавляли из чистого алюминия (марки A99) и лигатур Al—10Fe и Al—10Mn в электрической печи Nabertherm S3. Для обеспечения различной скорости охлаждения ( $v_{\text{охл}}$ ) при кристаллизации слитки были различного сечения. Слитки  $\emptyset$  6 мм получали литьем в медную толстостенную изложницу ( $v_{0xn} = 940$  K/c), Ø 14 мм — литьем в стальную изложницу ( $v_{0xn} = 26$  K/c) и Ø 100 мм — литьем в графитовую изложницу ( $v_{0xn} = 0,5$  K/c). Скорость охлаждения контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, закрепленной на половине высоты изложницы. Эксперимент проводили с одинаковой частотой съемки, равной 1 кГц, для всех скоростей охлаждения. Температура расплава перед заливкой составляла 700 °C.

Лазерное плавление осуществляли на образцах толщиной 2 мм. Плавление поверхности образцов в виде одиночных треков проводили на импульсно-периодической установке МУЛ-1-М-200, оснащенной Nd—YAG-волоконным лазером с длиной волны излучения 1064 нм при следующих параметрах: мощность лазера — 34,6 Вт, скорость сканирования — 1 мм/с, длительность импульса — 12 мс, перекрытие — 0,2 мм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) литых сплавов выполняли на дифрактометре Brucker Advanсе D8 в характеристическом излучении Cu $K_{\alpha}$  ( $\lambda =$ = 0,154051 нм) с шагом съемки 20 = 0,05°. Микроструктурный анализ и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) сплавов в литом состоянии и после лазерного плавления проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3LMH с приставкой ХМАХ-80 в режиме отраженных электронов. Пробы готовили с помощью установки Struers-Labopol-5. Полированную поверхность дополнительно подвергали анодной полировке в 30 %-ном спиртовом растворе HClO<sub>4</sub> (температура электролита не превышала 5 °С) при напряжении 25 В.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определяли температуру солидуса сплавов с использованием калориметра Setaram Labsys в атмосфере аргона при скорости нагрева 0,667 К/с.

Микротвердость после лазерного плавления измеряли на полированных и травленых раствором Келлера (5HCl—5HNO<sub>3</sub>—3HF) образцах по методу Виккерса, используя микротвердомер Wolpert с нагрузкой 500 г и временем выдержки 10 с. Для каждого образца рассчитывали среднее (по 10 отпечаткам) значение микротвердости. Предел текучести определяли путем расчета напряжения Орована (напряжения, необходимого для реализации механизма образования дислокационных петель вокруг эвтектических включений) с учетом равно-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Здесь и далее имеются в виду мас.%, если не указано иное.

мерности распределения эвтектических включений по формуле [18]

$$\tau_p = \frac{0.81Gb}{2\pi\sqrt{1-\nu}(\lambda-m)} \ln \frac{m}{r_0}$$

где G — модуль сдвига, МПа; b — вектор Бюргерса, м; v — коэффициент Пуассона, м/м; m — средний диаметр включения, м;  $\lambda$  — расстояние между центрами включений, м;  $r_0 \approx 1,5b$ , соответственно,  $L = \lambda - m$  расстояние между поверхностями включений.

С использованием программного обеспечения Thermo-Calc были построены политермические сечения системы Al—Fe—Mn и проведен расчет изменения массовой доли твердых фаз в сплаве Al—2,5Fe—1,5Mn по кривой Шайля.

### Результаты и их обсуждение

Марганец и железо со стороны алюминия образуют диаграмму состояния эвтектического типа. На рис. 1, *а* приведен политермический разрез системы Al—2,5Fe—(0÷10)Mn. При содержании в сплаве от 0,3 до 1,8 % марганца и 2,5 % железа в равновесном состоянии присутствуют фазы (Al), Al<sub>3</sub>Fe и Al<sub>6</sub>Mn. Из результатов расчета фазового состава сплавов, находящихся в тройной области диаграммы состояния, видно, что с увеличением содержания марганца до 1,5 % объемная доля интерметаллидной фазы Al<sub>6</sub>Mn достигает 16,3 об.% (см. таблицу). Таким образом, повышенное содержание интерметаллидных фаз в сплаве позволяет получить более высокие свойства после обработки лазерным лучом.

Значения эффективного интервала кристаллизации (ЭИК) сплава Al—2,5Fe—1,5Mn, рассчитанного с помощью программы Thermo-Calc (см. рис. 1,  $\delta$ ) как разница между температурой образования 65 % доли твердых фаз и температурой солидуса [19], также приведены в таблице. Видно, что сплав имеет узкий ЭИК, что должно



**Рис. 1.** Политермический разрез систем Al–2,5Fe–(0÷10)Mn (*a*) и расчет изменения массовой доли твердых фаз в сплаве Al–2,5Fe–1,5Mn (*б*)

Fig. 1. Polythermal section of Al–2.5Fe–(0+10)Mn systems (*a*) and calculation of changes in solid phase mass fraction in Al–2.5Fe–1.5Mn alloy ( $\boldsymbol{\delta}$ )

## Расчетные значения количества фаз, температур образования 65 % твердых фаз, неравновесного солидуса и ЭИК (Thermo-Calc)

Calculated values of phase quantity, 65 % solid phase formation temperatures, nonequilibrium solidus and effective crystallization intervals (Thermo-Calc)

Сплав	Содержание, об.%			• °C		
	Al <sub>3</sub> Fe	Al <sub>6</sub> Mn	(Al)	I <sub>65 %</sub> , C	$I_{\rm H.c}, C$	ЭИК
Al-2,5Fe-0,5Mn	2,3	11,1	86,6	656	653	3
Al-2,5Fe-1,5Mn	2,5	16,3	81,2	656	654	2

Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy • 6 • 2020

обеспечивать его высокие литейные свойства и хорошую свариваемость, позволив минимизировать количество дефектов при лазерном плавлении.

Методом ДСК установлено, что экспериментальная температура солидуса сплава Al—2,5Fe— 1,5Mn равна 655 °C, что значительно выше, чем у классического для аддитивных технологий сплава AlSi10Mg ( $t_{\rm H,c}$  = 557 °C [20]), а это может обеспечить высокую термическую стабильность.

На рис. 2 приведены микроструктуры сплава Al-2,5Fe-1,5Mn, полученные при разных скоро-

стях охлаждения в интервале кристаллизации. Появление локальных пиков на рис. 2, *в* связано с относительно небольшим масштабом (количество данных за 0,1 с) по сравнению с графиками на рис. 2, *a*, *б*.

Фазовый состав и карта распределения легирующих элементов для исследуемого сплава представлены на рис. 3 и 4. Практически любая кристаллизация сплавов в лабораторных или промышленных условиях является неравновесной, что определяется отклонением среднего состава и объемных долей твердых фаз от теоретически



**Рис. 2.** Типичные микроструктуры сплава Al–2,5Fe–1,5Mn, полученные при скоростях охлаждения 0,5 К/с (*a*), 26 К/с (*б*) и 940 К/с (*b*)

Fig. 2. Typical Al-2.5Fe-1.5Mn alloy microstructures obtained at cooling rates 0.5 K/s (a), 26 K/s (b) and 940 K/s (c)



Рис. 3. Дифрактограмма сплава Al=2,5Fe=1,5Mn в литом состоянии ( $v_{\text{охл}} = 26 \text{ K/c}$ ) Fig. 3. As-cast Al=2.5Fe=1.5Mn alloy XRD pattern ( $v_{\text{cool}} = 26 \text{ K/s}$ )

рассчитанных значений. В образце, закристаллизованном при малой скорости охлаждения 0,5 К/с (рис. 2, *a*), структура близка к равновесному состоянию. Основными структурными составляющими являются крупные первичные кристаллы фазы Al<sub>6</sub>(Mn,Fe), занимающие 35 % объема, твердый раствор на основе алюминия (Al) и фаза  $Al_3Fe$  эвтектического происхождения, средняя толщина пластин которой равна 2,7±0,1 мкм.

С увеличением скорости охлаждения до 26 К/с кристаллизация происходит в более неравновесных условиях, что приводит к увеличению неравновесной доли эвтектической фазы Al<sub>3</sub>(Fe,Mn), расположенной по границам алюминиевого твердого раствора, до 15 %. Средний размер пластин эвтектической фазы составляет  $1,5\pm0,1$  мкм, а межпластинчатое расстояние — 2,3 мкм. Размер дендритной ячейки (Al) достигает  $12,6\pm1,1$  мкм. Размер первичных кристаллов уменьшается с 210 до 54 мкм (см. рис. 2,  $\delta$ ).

Методом РСМА установлено, что в фазе  $Al_6Mn$ частично растворено железо, а в  $Al_3Fe$  — марганец (рис. 4).

С повышением скорости охлаждения до 940 К/с микроструктура значительно меняется (см. рис. 2, e): средний размер дендритных ячеек (Al) снижается до 1,8±0,1 мкм, объемная доля неравновесной эвтектики возрастает до 43 %, средний раз-



**Рис. 4.** Микроструктура и карты распределения легирующих элементов, полученные в характеристическом рентгеновском излучении  $AlK_{\alpha}$ ,  $MnK_{\alpha}$  и Fe $K_{\alpha}$  методом PCMA ( $v_{\text{охл}} = 26$  K/c)

Fig. 4. Microstructure and distribution maps of alloying elements obtained at characteristic X-ray radiation  $AIK_{\alpha}$ ,  $MnK_{\alpha}$  and  $FeK_{\alpha}$  by EDX ( $v_{cool} = 26$  K/s)

мер эвтектических пластин сокращается до  $0,3\pm \pm 0,01$  мкм, а межпластинчатое расстояние — до  $0,4\pm 0,02$  мкм. При такой скорости охлаждения происходит практически полное подавление первичной кристаллизации фазы Al<sub>6</sub>(Mn,Fe): ее объемная доля уменьшается до 3,5 %.

Таким образом, марганец входит в состав эвтектической фазы Al<sub>3</sub>(Fe,Mn) и может растворяться в алюминиевом твердом растворе.

По динамике изменения микроструктуры сплава Al—2,5Fe—1,5Mn, полученного в разных условиях кристаллизации, видно, что с увеличением скорости охлаждения до 940 К/с первичная кристаллизация практически полностью подавляется, происходит переход к дендритной кристаллизации с образованием большой объемной доли эвтектической фазы.

На втором этапе исследования поверхность литых образцов, закристаллизованных с разной скоростью охлаждения, подвергали лазерному плавлению. Микроструктуры одиночных треков после такой обработки приведены на рис. 5.

Микроструктура трека, наплавленного на поверхность образца с исходной структурой, полученной при  $v_{0XЛ} = 0,5$  К/с, отличалась дисперсным строением с преимущественно дендритной формой кристаллов алюминиевого твердого раствора, окруженных частицами железомарганцовистой фазы, которая образовалась при эвтектической кристаллизации (рис. 5, *a*). На границе между треком и основным (литым) металлом, где в качестве подложки был алюминиевый твердый раствор, в треке сформирована дендритная структура, за исключением области, где в зоне лазерного плавления находились первичные кристаллы фазы Al<sub>6</sub>(Mn,Fe).

Лазерное воздействие на материал, приводящее к плавлению малой области, занимает десятые доли секунды. За короткий промежуток нагрева проходит частичное оплавление фазы  $Al_6(Mn,Fe)$  (предполагаемая граница оплавления отмечена черной штриховой линией) с последующей быстрой кристаллизацией в виде дисперсных частиц. Характер расположения закристаллизованных частиц указывает на их склонность к эпитаксиальному росту в присутствии подложки в виде нерасплавленной фазы (см. рис. 5, *a*, обл. *1*). Такая же область эпитаксиального роста шириной 1,9 мкм формируется на границе 2-го и 3-го импульсов (см. рис. 5, *a*, обл. *3*). Ее появление может быть обусловлено тем, что железомарганцовистая фаза

кристаллизуется из расплава на эвтектических частицах этой же фазы, находящихся в нижнем нерасплавленном слое. По мере удаления от границы плавления структура меняется на дендритную (см. рис. 5, *a*, обл. 4). На границе с основным металлом средний размер дендритов матрицы равен 0,68 ± ± 0,08 мкм, в центральной области — 0,56 ± 0,05 мкм.

На основе зависимости дендритного параметра от скорости охлаждения при кристаллизации были оценены скорости охлаждения, реализуемые при лазерном плавлении. По результатам расчетов можно утверждать, что значения  $v_{\rm охл}$  меняются от 1,1·10<sup>4</sup> К/с на границе с основным металлом до 2,5·10<sup>4</sup> К/с в центральной области, что соответствует реализуемым в аддитивных технологиях скоростям охлаждения при кристаллизации [21—25].

Микроструктура трека, наплавленного на поверхность образца с исходной структурой, полученной при  $v_{0xn} = 26$  К/с, приведена на рис. 5, *б*. Она характеризуется дисперсным строением с преимущественно дендритной формой кристаллов алюминиевого твердого раствора, окруженных частицами железомарганцовистой фазы, которая образовалась по эвтектической реакции.

На границе между треком и основным металлом переплаву подвергались первичные кристаллы фазы  $Al_6(Mn, Fe)$  и эвтектические частицы фазы  $Al_3(Fe, Mn)$  (см. рис. 5,  $\delta$ , обл. 1). В этих местах в структуре трека также выявляются частицы указанных фаз, но они меньшего размера, что свидетельствует об эпитаксиальном характере кристаллизации. Как и в предыдущем треке (см. рис. 5, a), на границе двух импульсов образуется тонкая прослойка из первичных кристаллов железомарганцовистой фазы, образованной в результате эпитаксиального роста. Ее средняя ширина равна 2 мкм, а размер первичных кристаллов не превышает 1 мкм (см. рис. 5,  $\delta$ , обл. 2).

На рис. 5, *в* приведена микроструктура трека, наплавленного на поверхность образца с исходной структурой, полученной при  $v_{0XЛ} = 940$  К/с. Здесь кристаллизация переплавленного лазером участка началась на твердой подложке, состоящей из кристаллов дендритного типа. Расположенная по границам дендритных ячеек эвтектическая фаза Al<sub>3</sub>(Fe, Mn), температура плавления которой меньше, чем алюминиевого твердого раствора, оплавилась. При затвердевании происходит первичная кристаллизация этой фазы, что видно по отличиям в микроструктуре (см. рис. 5, *в*, обл. 2).

#### Металловедение и термическая обработка



Рис. 5. Микроструктура профилей одиночных треков после лазерного плавления сплава Al–2,5Fe–1,5Mn с различными типами исходной литой структуры, полученной при  $v_{\text{охл}} = 0,5$  K/c (*a*), 26 K/c (*b*) и 940 K/c (*b*) Fig. 5. Profile microstructure of single tracks after Al–2.5Fe–1.5Mn alloy laser melting with different types of initial cast structure obtained at  $v_{\text{cool}} = 0.5$  K/s (*a*), 26 K/s (*b*) and 940 K/s (*b*)

Размеры первичных кристаллов не превышают 4 мкм, а ширина области их эпитаксиального роста больше, чем между импульсами, и составляет 9,5 мкм. Это может быть связано с тем, что исходный размер эвтектических пластин, подвергаемых переплаву, в нижнем слое больше, чем в структуре трека. Микроструктура вдали от границы с основным металлом также имеет дендритное строение со средним размером ячейки  $0,65\pm0,06$  мкм.

Из анализа микроструктуры треков, полученных при лазерном плавлении (с учетом близости скорости охлаждения), можно сделать вывод о том, что подобная структура будет формироваться в сплаве при использовании его в виде порошка в аддитивных технологиях, в частности при селективном лазерном плавлении. На границе треков и слоев в таком изделии следует ожидать формирования узких областей, состоящих из первичных кристаллов железомарганцовистой фазы в результате их эпитаксиального роста. В целом структура всех треков, полученных в ходе лазерного плавления, характеризуется отсутствием кристаллизационных трещин, что объясняется узким ЭИК сплава A1–2,5Fe–1,5Mn.

В литом состоянии твердость исследуемого сплава с увеличением скорости охлаждения при кристаллизации меняется от 37 до 67 HV, что может быть обусловлено высокой дисперсностью фазы Al<sub>3</sub>(Fe,Mn) и реализацией механизма



**Рис. 6.** Зависимость твердости от скорости охлаждения сплава Al-2,5Fe-1,5Mn

**Fig. 6.** Dependence of hardness on Al–2.5Fe–1.5Mn alloy cooling rate

твердорастворного упрочнения благодаря повышению концентрации марганца в (Al). Формирование ультрадисперсной микроструктуры в результате лазерного плавления приводит к существенному росту твердости сплава до 93 HV (рис. 6).

Отжиг при температурах 100, 200 и 300 °С в течение 1 ч привел к незначительному падению твердости до  $91\pm 2$ ,  $86\pm 1$  и  $85\pm 1$  HV соответственно. Повышение температуры отжига до 400 °С вызвало большее падение твердости — до 64 HV. Высокая термическая стабильность сплава Al— 2,5Fe—1,5Mn после лазерного плавления может быть связана со стабильностью интерметаллидной Fe—Mn-фазы эвтектического происхождения за счет низкого коэффициента диффузии марганца и железа в алюминиевом твердом растворе [10].

Расчетным методом был определен предел текучести сплава Al—2,5Fe—1,5Mn со структурой, полученной при лазерном плавлении. При расчете учитывали равномерное распределение частиц второй фазы эвтектического происхождения, средний размер которых принимали равным 0,28 мкм, а среднее расстояние между ними — 0,56 мкм, что соответствовало среднему размеру дендритной ячейки. Вычисленное значение предела текучести сплава составило 227 МПа.

Таким образом, можно заключить, что совокупность высоких показателей сплава Al—2,5Fe— 1,5Mn, таких как дисперсность формируемой при лазерном плавлении структуры, твердость при комнатной и повышенной температурах и расчетный предел текучести, делают его перспективным для использования в аддитивных технологиях.

### Выводы

1. Исследованы особенности формирования микроструктуры в сплаве на основе алюминия, легированном Fe и Mn, в зависимости от скорости охлаждения при литье и в процессе лазерного плавления.

2. Показано, что в литом состоянии микроструктура сплава Al-2,5Fe-1,5Mn, полученного при скорости охлаждения 0,5 К/с, состоит из крупных первичных кристаллов фазы Al<sub>6</sub>(Mn,Fe), твердого раствора на основе алюминия (Al) и фазы Al<sub>3</sub>Fe эвтектического происхождения. Увеличение скорости охлаждения до 26 К/с приводит к формированию (Al) в виде дендритов со средним размером ячейки 12,6 мкм и увеличению неравновесной доли эвтектической фазы Al<sub>3</sub>(Fe, Mn), pacположенной по границам алюминиевого твердого раствора, до 15 %. С повышением скорости охлаждения до 940 К/с первичная кристаллизация фазы Al<sub>6</sub>(Mn, Fe) практически полностью подавляется, средний размер дендритных ячеек (Al) уменьшается до 1,8 мкм, а объемная доля неравновесной эвтектики возрастает до 43 %.

**3.** Анализ микроструктуры сплава Al—2,5Fe— 1,5Mn после лазерного плавления показал, что во всем объеме формируются кристаллы алюминиевой матрицы дендритного типа со средним размером ячейки 0,56 мкм, окруженные железомарганцовистой фазой эвтектического происхождения со средним размером пластин 0,28 мкм. Первичная кристаллизация фазы Al<sub>6</sub>(Mn,Fe) полностью подавлена. Установлено, что формирование такой структуры происходит при скоростях охлаждения (1,1÷2,5)·10<sup>4</sup> K/c.

4. На границе между треком и основным металлом, а также на границе повторного переплава выявлены области, состоящие из первичных кристаллов фазы  $Al_6(Mn,Fe)$ , сформированных по механизму эпитаксиального роста. Чем меньше размер эвтектических пластин и дендритной ячейки, находящихся в эпитаксиальном слое, тем дисперснее первичные кристаллы в зоне переплава.

5. Показано, что после лазерного плавления сплав Al—2,5Fe—1,5Mn имеет высокую твердость, равную 93 HV. Его микроструктура характеризуется хорошей термической стабильностью, что подтверждается сохранением высокой твердости (85 HV) при нагреве до 300 °C. А расчетный предел текучести этого сплава составляет 227 МПа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-60037.

**Funding:** The study was carried out under financial support of the Russian Foundation for Basic Research as part of Scientific Project No. 19-38-60037.

## Литература/References

- Li R., Wang M., Yuan T., Song B., Chen C., Zhou K., Cao P. Selective laser melting of a novel Sc and Zr modified Al-6.2Mg alloy: Processing, microstructure, and properties. *Powder Technol.* 2017. Vol. 319. P. 117– 128.
- Spierings A.B., Dawson K., Heeling T., Uggowitzer P.J., Schäublin R., Palm F., Wegener K. Microstructural features of Sc- and Zr-modified Al-Mg alloys processed by selective laser melting. *Mater. Design.* 2017. Vol. 115. P. 52-63.
- Zhang H., Zhu H., Nie X., Yin J., Hu Z., Zeng X. Effect of zirconium addition on crack, microstructure and mechanical behavior of selective laser melted Al—Cu— Mg alloy. Scripta Mater. 2017. Vol. 134. P. 6–10.
- Lopez-Botello O., Martinez-Hernande U., Ramírez J., Pinna C., Mumtaz K. Two-dimensional simulation of grain structure growth within selective laser melted AA-2024. Mater. Design. 2017. Vol. 113. P. 369–376.
- Jiang B., Zhenglong L., Xi C., Peng L., Nannan L., Yanbin C. Microstructure and mechanical properties of TiB<sub>2</sub>-reinforced 7075 aluminum matrix composites fabricated by laser melting deposition. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 5680–5692.
- Qi T., Zhu H., Zhang H., Yin J., Ke L., Zeng X. Selective laser melting of Al7050 powder: Melting mode transition and comparison of the characteristics between the keyhole and conduction mode. *Mater. Design.* 2017. Vol. 135. P. 257–266.
- Zhang J., Song B., Wei Q., Bourell D., Shi Y. A review of selective laser melting of aluminum alloys: Processing, microstructure, property and developing trends. J. Mater. Sci. Technol. 2019. Vol. 35. P. 270–284.
- Biffi C.A., Fiocchi J., Bassani P., Paolino D.S., Tridello A., Chiandussi G., Rossetto M., Tuissi A. Microstructure and preliminary fatigue analysis on AlSi<sub>10</sub>Mg samples manufactured by SLM. Procedia Struct. Integrity. 2017. Vol. 27. P. 50–57.
- 9. *Hirano K., Agarwala R., Cohen M.* Diffusion of chromium in aluminium. *Acta Metall.* 1962. Vol. 10. P. 857–863.

- Добаткин В.И., Елагин В.И. Гранулируемые алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1981. Dobatkin V.I., Elagin V.I. Pelletized aluminum alloys. Moscow: Metallurgiya, 1981 (In Russ.).
- Belov N.A., Eskin D.G., Avxentieva N.N. Constituent phase diagrams of the Al-Cu-Fe-Mg-Ni-Si system and their application to the analysis of aluminium piston alloys. Acta Mater. 2995. Vol. 53. Iss. 17. P. 4709-4722.
- 12. *Eskin D.G., Suyitno Katgerman L.* Mechanical properties in the semi-solid state and hot tearing of aluminium alloys. *Prog. Mater. Sci.* 2004. Vol. 49. Iss. 5. P. 629–711.
- Karbin L.M., Yanar C., Heard D.W., Wang W. Aluminum alloys having iron, silicon, vanadium and cooper: Pat. 2016/0138400 A1 (USA). 2016.
- Wentland W.L., Karlen E., Mironets S., Ocken T.J., Bianco R. Method of manufacturing aluminum alloy articles: Pat. 2017/0016096 A1 (US). 2017.
- Wentland W.L., Karlen E., Mironets S., Ocken T.J., Bianco R. Method of manufacturing aluminum alloy articles: Pat. 2017/0016094A1 (US). 2017.
- Manca D.R., Churyumov A.Yu., Pozdniakov A.V., Ryabov D.K., Korolev V.A., Daubarayte D.K. Novel heatresistant Al—Si—Ni—Fe alloy manufactured by selective laser melting. *Mater. Lett.* 2019. Vol. 236. P. 676—679.
- Логинова И.С., Чурюмов А.Ю., Даубарайте Д.К., Королев В.А., Солонин А.Н. Влияние добавок переходных металлов Fe, Cr, Mn и Ni на структуру и свойства алюминиевых сплавов при лазерном воздействии в аддитивных технологиях. Технология легких сплавов. 2019. No. 4. C. 5—16.
  - Loginova I.S., Churyumov A.Yu., Daubarayte D.K., Korolev V.A., Solonin A.N. The effect of transition metal additives Fe, Cr, Mn and Ni on the structure and properties of aluminum alloys under laser irradiation in additive technologies. *Tekhnologiya legkikh splavov.* 2019. No 4. P. 5–16 (In Russ.).
- Чурюмов А.Ю. Расчет предела текучести и деформационного упрочнения алюминиевых сплавов по параметрам структуры: Автореф. дис. канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2008.

*Churyumov A.Yu.* Calculation of the yield strength and strain hardening of aluminum alloys by structural parameters: Abstract of the dissertation of PhD. Moscow: MISIS, 2008 (In Russ.).

 Поздняков А.В., Золоторевский В.С., Хомутов М.Г. Горячеломкость литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2014. *Pozdniakov A.V., Zolotorevskiy V.S., Khomutov M.G.* Hot brittleness of aluminum casting alloys. Moscow: MISIS, 2014 (In Russ.).

- Vončina M., Mrvar P., Medved J. Thermodynamic analysis of AlSi<sub>10</sub>Mg alloy termodinamica analiza zlitine AlSi<sub>10</sub>Mg. *RMZ. Mater. Geoenviron. J.* 2006. Vol. 52(3). P. 621–633.
- Pozdniakov A.V., Churyumov A.Y., Loginova I.S., Daubarayte D.K., Ryabov D.K., Korolev V.A. Microstructure and properties of novel AlSi11CuMn alloy manufactured by selective laser melting. *Mater. Lett.* 2018. Vol. 225. P. 33-36.
- Churyumov A.Yu., Pozdniakov A.V., Prosviryakov A.S., Loginova I.S., Daubarayte D.K., Ryabov D.K., Korolev V.A., Solonin A.N., Pavlov M.D., Valchuk S.V. Microstructure and mechanical properties of a novel selective laser melted Al-Mg alloy with low Sc content. Mater. Res. Express. 2019. Vol. 6. P. 126595.

- Kaplanskii Yu.Yu., Sentyurina Zh.A., Loginov P.A., Levashov E.A., Korotitskiy A.V., Travyanov A.Yu., Petrovskii P.V. Microstructure and mechanical properties of the (Fe,Ni) Al-based alloy produced by SLM and HIP of spherical composite powder. *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. Vol. 743. P. 567–580.
- Manca D.R., Churyumov A.Y., Pozdniakov A.V., Prosviryakov A.S., Ryabov D.K., Krokhin A.Y., Korolev V.A., Daubarayte D.K. Microstructure and properties of novel heat resistant Al-Ce-Cu alloy for additive manufacturing met. Mater. Int. 2019. Vol. 25(3). P. 633– 640.
- Kaplanskii Yu.Yu., Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Loginov P.A., Logachev I.A. The structure and properties of pre-alloyed NiAl—Cr(Co,Hf) spherical powders produced by plasma rotating electrode processing for additive manufacturing. J. Mater. Res. Technol. 2018. Vol. 7. Iss. 4. P. 461—468.

## СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Cu—Ti—Al. СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

#### © 2020 г. М.Л. Бусурина, А.Е. Сычёв, А.В. Карпов, Н.В. Сачкова, И.Д. Ковалёв

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН) им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Статья поступила в редакцию 06.08.20 г., доработана 30.09.20 г., подписана в печать 02.10.20 г.

Аннотация: Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) реакционной смеси системы Cu-Ti-Al впервые получен интерметаллидный сплав на основе фазы Гейслера – Си<sub>2</sub>ТіАІ. Изучены режимы фронтального горения шихтовых составов системы и процессы формирования фаз при синтезе. Полученные продукты исследовались методами рентгенофазового анализа (РФА), включая высокотемпературную дифрактометрию со ступенчатым нагревом до 900 К, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и дифференциально-термического анализа, изучались физические свойства. Кроме того, для полученного сплава были проведены электрофизические и магнитные измерения. Результаты РФА и СЭМ с использованием энергодисперсионного анализа показали, что содержание фазы Гейслера в синтезированном продукте составляет не менее 82 %. В составе продукта также присутствуют алюминиды меди (Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>) и титана (Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>). Проведено измерение температурной зависимости удельного электросопротивления синтезированного продукта для широкого диапазона температур 90-1000 К, которое при T = 300 К составило 0,3 мкмОм·м. Выявлены металлический характер проводимости для полученных образцов и аномальное поведение температурной кривой электросопротивления в диапазоне  $T = 770 \div 790$  К. Методом термического анализа измерена температура плавления синтезированного продукта и обнаружены дополнительные тепловые эффекты при T = 788, 848 и 1248 К, связанные с возможными фазовыми переходами в интерметаллиде Cu<sub>2</sub>TiAl. Рассмотрен возможный механизм фазовых переходов в соответствии с диаграммой фазового равновесия системы Cu-Ti-Al. Результаты магнитных измерений показали, что образцы интерметаллида, полученного методом СВС, проявляют слабые ферромагнитные свойства с остаточной намагниченностью 0,0069 А·м<sup>2</sup>/кг.

Ключевые слова: интерметаллиды, сплав Гейслера, СВС, система Cu–Ti–Al, электросопротивление.

Бусурина М.Л. – мл. науч. сотрудник лаборатории физического материаловедения ИСМАН

(142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: chernegam@mail.ru.

Сычев А.Е. – канд. техн. наук, зав. лабораторией физического материаловедения ИСМАН. E-mail: sytschev@ism.ac.ru.

Карпов А.В. – науч. сотрудник лаборатории физического материаловедения ИСМАН. E-mail: karpov@ism.ac.ru.

Сачкова Н.В. – науч. сотрудник лаборатории физического материаловедения ИСМАН. E-mail: sem@ism.ac.ru.

**Ковалев И.Д.** – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: i2212@yandex.ru.

Для цитирования: Бусурина М.Л., Сычёв А.Е., Карпов А.В., Сачкова Н.В., Ковалёв И.Д. Синтез интерметаллидного сплава на основе системы Cu–Ti–Al. Структурно-фазовый анализ и электрофизические свойства. Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. No. 6. C. 87–94. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-87-94.

## Synthesis of Cu–Ti–Al-based intermetallic alloy. Structural phase analysis and electrophysical properties

#### M.L. Busurina, A.E. Sytschev, A.V. Karpov, N.V. Sachkova, I.D. Kovalev

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials of Science Russian Academy of Sciences (ISMAN), Chernogolovka, Moscow reg., Russia

Received 06.08.2020, revised 30.09.2020, accepted for publication 02.10.2020

**Abstract:** For the first time, an intermetallic alloy based on the Heusler phase  $-Cu_2TiAl -$  was obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in the Cu–Ti–Al reaction mixture. The frontal combustion modes of green mixture compositions and phase formation processes during synthesis were studied. The products obtained were studied by *X*-ray diffraction analysis including high-temperature diffractometry with stage heating up to 900 K, scanning electron microscopy, differential thermal analysis (DTA), and some physical properties

were studied. Also, electrophysical and magnetic measurements were carried out for the obtained alloy. The results of X-ray analysis and SEM using energy-dispersive analysis (EDA) showed that the Heusler phase content in the synthesized product is at least 82 %. The product also contains copper (Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>) and titanium (Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>) aluminides. The temperature dependence of the synthesized product electrical resistivity was measured for a wide temperature range of 90–1000 K, which was 0.3  $\mu$ mΩm at T = 300 K. The metallic type of the conductivity for the samples obtained and the abnormal behavior of the electrical resistance temperature curve in the region of T = 770+790 K were revealed. Thermal analysis was used to measure the melting point of the synthesized product and to reveal additional heat effects at T = 788, 848 and 1248 K associated with possible phase transitions in the Cu<sub>2</sub>TiAl intermetallic compound. A possible mechanism of phase transitions is considered in accordance with the Cu–Ti–Al system phase diagram. Magnetic measurements results showed that intermetallic samples obtained by the SHS method feature by weak ferromagnetic properties with residual magnetization of 0.069 A·m<sup>2</sup>/kg.

Keywords: intermetallics, Heusler alloy, SHS, Cu-Ti-Al system, electrical resistivity.

**Busurina M.L.** – Junior researcher, Laboratory of material sciences, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials of Science Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osipyan str., 8). E-mail: chernegam@mail.ru.

Sytschev A.E. - Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of material sciences, ISMAN. E-mail: sytschev@ism.ac.ru.

Karpov A.V. - Researcher of the Laboratory of material sciences, ISMAN. E-mail: karpov@ism.ac.ru.

Sachkova N.V. – Researcher of the Laboratory of material sciences, ISMAN. E-mail: sem@ism.ac.ru.

**Kovalev I.D.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher of the Laboratory of X-ray investigations, ISMAN. E-mail: i2212@yandex.ru.

For citation: *Busurina M.L., Sytschev A.E., Karpov A.V., Sachkova N.V., Kovalev I.D.* Synthesis of Cu–Ti–Al-based intermetallic alloy. Structural phase analysis and electrophysical properties. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2020. No. 6. P. 87–94 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-87-94.

### Введение

Одной из основных задач материаловедения являются поиск и создание материалов с новыми или более совершенными свойствами в сравнении с традиционно используемыми. Так, сплавы, обладающие отличной механической прочностью наряду с высокой термо- и электропроводимостью при повышенных температурах, особенно востребованы для микроэлектроники и электротехнической промышленности. Медь в этой связи представляется наиболее подходящим металлом для создания таких сплавов. Соединения на основе системы Cu—Ti—Al зарекомендовали себя как жаростойкие материалы, имеющие низкую плотность и хорошую обрабатываемость в сочетании с небольшой стоимостью [1].

Появление интерметаллида  $Cu_2TiAl$  (фаза Гейслера) в структуре зоны взаимодействия в системе Ti—Cu—Al приводит к повышению твердости и износостойкости получаемого на поверхности меди покрытия [2—4], улучшает функциональность сплавов с памятью формы [5, 6]. Сплав Cu<sub>2</sub>TiAl также является перспективным материалом для электроники в качестве проводящего слоя в псевдоспиновых клапанах [7].

Традиционным способом получения объемных сплавов Гейслера является дуговая аргоновая плавка стехиометрической смеси металлов высокой чистоты, которые в ходе этого процесса должны переплавляться несколько раз [8, 9]. В работе [10] синтез сплавов Гейслера осуществлялся при помощи метода механоактивационной обработки (MA). Длительность и высокое энергопотребление являются существенными недостатками этих методов.

В настоящей работе для получения сплава Гейслера на основе системы Cu—Ti—Al использован более технологически простой и менее энергозатратный метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) [11—13], исследован структурно-фазовый состав интерметаллида и рассмотрены его электрофизические свойства.

#### Методика эксперимента

Исходные порошки меди (марки ПМС,  $d \sim 30$  мкм), титана (ПТМ,  $d \sim 40$  мкм) и алюминия (АСД-4,  $d \sim 6$  мкм) тщательно смешивали в течение 10 мин в мольном соотношении 2Cu : Тi : Al в фарфоровой ступке до получения однородной массы. Из полученной смеси прессовали образцы цилиндрической формы диаметром 12 мм и высотой 15 мм, которые помещали в реакционную печь высотой 80 мм и диаметром 20 мм, где их нагревали до момента инициирования реакции в вакууме (1,33 · 10<sup>-3</sup> Па). Температуру измеряли вольфрамрениевой термопарой BP-5/20, прокатанной до толщины 20 мкм и размещенной на нижнем основании образца. После инициирования CBC-реакции (яркое свечение образца) нагрев реакционной печи отключали.

Синтезированный материал исследовали методами рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ДРОН-3М, излучение Си $K_{\alpha}$  с шагом съемки 0,02°), электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп LEO 1450 VP с системой энергодисперсионного анализа INCA 300). Микротвердость определяли методом Виккерса на твердомере ПМТ-3.

Удельное электросопротивление измеряли на образцах прямоугольного сечения размером  $1,2 \times 1,2 \times 15,0$  мм стандартным 4-контактным методом на постоянном токе [14]. Для снятия возможных остаточных напряжений исследуемые образцы перед измерениями подвергались термообработке в вакууме в течение 30 мин при температуре 1000 К. Следует отметить, что значения электросопротивления образцов, измеренные до и после термообработки при комнатной температуре, совпадали. Все эксперименты проводились в вакууме  $2 \cdot 10^{-3}$  Па. Скорость изменения температуры в диапазонах 90—740 К и 820—1000 К при цикле нагрев/охлаждение составляла 6 К/мин, а в интервале 740—820 К — 1,8 К/мин.

Магнитные характеристики измеряли с помощью вибрационного магнитометра M4500 EG&G. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на термоанализаторе NETZSCH (STA 449 F1) при  $T = 700 \div 1400$  K.

## Результаты и их обсуждение

Как показали эксперименты, горение реакционной смеси 2Cu + Ti + Al в ходе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза происходило во фронтальном режиме со скоростью ~10÷15 мм/с. Визуальные наблюдения и видеорегистрация процесса показали, что в результате нагрева образца CBC-реакция инициировалась в верхней его части, что, по-видимому, связано с теплопотерями (образец находился на керамической подставке). На рис. 1 представлена последовательность видеокадров распространения фронта горения. Как видно, на начальном этапе присутствует искажение фронта горения, который затем постепенно выравнивается и распространяется вдоль оси образца сверху вниз.

На рис. 2 приведена термограмма процесса горения смеси 2Cu + Ti + Al в вакууме. Учитывая, что термопара находилась в углублении на нижнем основании образца, а его толщина составляла 15 мм при высоте нагревательного элемента печи 80 мм, можно сделать предположение о равномер-



Рис. 1. Видеокадры процесса горения реакционной смеси 2Cu + Ti + AlСтрелками указано направление распространения фронта горения Fig. 1. Still frames of 2Cu + Ti + Al reaction mixture combustion process

Arrows indicate burning front distribution directions

ном прогреве образца до момента инициирования реакции. Максимальная температура горения в вакууме достигала 1255 К (что меньше температуры плавления меди  $T_{пл} = 1356$  K).

Количественный рентгенофазовый анализ (по методу Ритвельда) продуктов горения смеси системы Cu—Ti—Al (рис. 2) показал, что основной является фаза Гейслера Cu<sub>2</sub>TiAl, массовое содержание которой составляет 96,4 %. Период решетки сплава Гейслера, синтезированного методом CBC, составил a = 0,6049 нм, что согласуется с результатами работ [15—17]. На дифрактограмме присутствуют также слабые пики алюминидов меди Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> и титана Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>. Можно предположить,



**Рис. 2.** Термограмма процесса горения смеси 2Cu + Ti + Al в вакууме

**Fig. 2.** Temperature profile of 2Cu+Ti+Al mixture combustion in vacuum



**Рис. 3.** Дифрактограмма продукта горения реакционной смеси 2Cu + Ti + Al **Fig. 3.** XRD pattern of 2Cu+Ti+Al reaction mixture combustion product

что для гомогенизации состава синтезированного сплава необходимо провести дополнительную термообработку.

На фотографиях микроструктуры продукта горения (рис. 4) отчетливо видны округлые (практически равноосные) кристаллизованные зерна тройной фазы Cu<sub>2</sub>TiAl, что указывает на равномерный прогрев объема образца и медленное охлаждение после CBC, сопровождающееся процессом рекристалллизации. Энергодисперсионный анализ в точках *1* и *2* шлифа и в точках *1, 2, 3* и *4* излома показал, что полученные значения близки по химическому составу фазе Гейслера, ат.%: 50 Cu, 25 Ti и 25 Al. Средний размер зерна составляет ~20 мкм. Зерна тройной фазы окружены прослойкой на основе алюминидов меди и титана, а также недореагировавшей меди (см. рис. 4, *6*, т. 5 и 6).

Вследствие остаточной пористости синтезированного образца ( $\Pi \sim 21\%$ ) его измеренная плотность составила 5,0 г/см<sup>3</sup>, что значительно ниже ее теорического значения 6,01 г/см<sup>3</sup>. Средняя величина микротвердости образца  $H_{\mu}$  = составляет 4980 МПа с увеличением до 7300 МПа внутри зерна и падением до 3200 МПа в межзеренных прослойках.

Результаты измерений зависимости удельного электросопротивления ( $\rho$ ) синтезированного продукта от температуры в ее диапазоне 90—1000 К показали хорошую воспроизводимость для всего исследованного интервала (рис. 5). При комнатной температуре (T = 300 К) значение  $\rho$  составило 0,3 мкмОм·м. Характер поведения кривой указывает на металлический тип проводимости, при котором сопротивление растет линейно с увеличением температуры. Выход на плато не наблюдается, при этом верхний предел измерений температуры был ограничен 1000 К, так как уже при T = 1300 К соединение Cu<sub>2</sub>TiAl начинает плавиться (см. результаты ДТА на рис. 7,  $\delta$  и [18]).

В интервале  $T = 770 \div 790$  К на температурной зависимости электросопротивления наблюдалось значительное (более чем в 2 раза) изменение температурного коэффициента сопротивления (ТКС), составляющего 0,0042 K<sup>-1</sup>, по сравнению со значением 0,002 K<sup>-1</sup> в диапазонах  $T = 300 \div 770$  и 790÷ 1000 К. Это видно по изменению угла наклона кривой температурной зависимости электросопротивления, а как известно, ТКС равен тангенсу угла ее наклона. Данная особенность зафиксирована для всех исследуемых образцов и имела обратимый характер при цикле нагрев/охлаж-



Точки	Си, ат.%	Ті, ат.%	Al, aт.%
1	50	29	21
2	50	28	22
3	75	1	24
4	71	5	24



Точки Си, ат.% Ті, ат.% Al, aт.% 52 26 22 1 2 25 52 23 3 50 25 25 4 54 24 22 5 6 7 87 6 89 3 8

**Рис. 4.** Микрофотографии шлифа (*a*) и излома (*б*) продукта горения реакционной смеси 2Cu + Ti + Al и данные энергодисперсионного анализа

Fig. 4. Microphotographs of cross section (a) and fracture surface (b) of combustion product of 2Cu+Ti+Al reaction mixture and energy-dispersive analysis data



**Рис. 5.** Зависимость удельного электросопротивления от температуры продукта горения реакционной смеси 2Cu + Ti + Al

Fig. 5. Dependence of specific electrical resistivity on 2Cu+Ti+Al reaction mixture combustion product temperature

дение. Похожее поведение кривых зависимости электросопротивления от температуры упоминается в работе, посвященной изучению упорядочения нестехиометрического карбида титана [19].

Методом высокотемпературного РФА не удалось обнаружить изменения фазового состава образца интерметаллида на основе Cu<sub>2</sub>TiAl (рис. 6), выявлено только уширение линий в области  $T = 770 \div 790$  K.

Такие результаты могут быть обусловлены как пределом чувствительности РФА (≥2 об. %), так и несовпадением режимов проведения экспериментов ДТА, измерения электросопротивления



**Рис. 6.** Результаты высокотемпературного рентгенофазового анализа интерметаллидного сплава Cu<sub>2</sub>TiAl *a* – излучение Cu $K_{\alpha}$ ; угловой интервал съемки 40–80°; экспозиция 2 с; время съемки *I* спектра 33 мин 30 с; скорость нагрева 50 К/мин *b* – ступенчатый нагрев порошка Cu<sub>2</sub>TiAl: 298 K  $\rightarrow$  723 K  $\rightarrow$  783 K  $\rightarrow$  803 K  $\rightarrow$  873 K  $\rightarrow$  298 K

**Fig. 6.** Results of high-temperature X-ray diffraction analysis of Cu<sub>2</sub>TiAl intermetallic alloy  $a - CuK_{\alpha}$  radiation; 40–80° angular photography interval; 2 s exposition; Spectrum *I* photography time 33 min 30 s; 50 K/min heating rate  $\delta - Cu_2$ TiAl powder stage heating: 298 K  $\rightarrow$  723 K  $\rightarrow$  783 K  $\rightarrow$  803 K  $\rightarrow$  873 K  $\rightarrow$  298 K



**Рис. 7.** Результаты дифференциально-термического анализа продукта горения смеси 2Cu + Ti + Al в диапазонах температур 700–950 К (*a*) и 950–1400 К (*б*)

Fig. 7. Differential thermal analysis results for 2Cu + Ti + Al mixture combustion product in 700–950 K (*a*) and 950–1400 K (*b*) temperature ranges

и высокотемпературного рентгена. Так, скорость изменения температуры для электроизмерений в интервале 740—820 К составляла 1,8 К/мин, для ДТА — 10 К/мин, а при высокотемпературных

рентгенофазовых измерениях — 50 К/мин. Известно, что процессы упорядочения проводятся при малых темпах изменения температуры.

В работе [20] также отмечается необычное по-





**Fig. 8.** 2Cu + Ti + Al mixture combustion product magnetization curve

ведение температурной зависимости электросопротивления для состава  $Cu_{50}Ti_{50-x}Al_x$ , где x = 25соответствует соединению Cu<sub>2</sub>TiAl. Это может быть объяснено контактным плавлением на межфазных границах и перераспределением и упорядочением структурных составляющих. Согласно [21] в интервале  $T = 800 \div 870$  К происходит эвтектоидный распад располагающегося по границам зерен Cu<sub>3</sub>Al на Cu и Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>, что может отражаться на изменении температурной зависимости электросопротивления. Этому распаду соответствуют, по всей видимости, слабые эндопики на ДТА-кривой в данном интервале температур (рис. 7, а). Эндопик в районе 1248 К (рис. 7, б) вероятнее всего относится к реакции L + CuTiAl  $\leftrightarrow \alpha$ -Ti + Cu<sub>2</sub>TiAl согласно вариантным взаимодействиям в системе Cu-Ti-Al [22].

Тем не менее точное объяснение причин такого поведения электросопротивления в области T == 770÷790 К для синтезированного продукта Cu<sub>2</sub>TiAl требует проведения дополнительных экспериментов.

Результаты магнитных измерений показали слабую ферронамагниченность синтезированного продукта — наличие петли гистерезиса (рис. 8). Максимальное значение остаточной намагниченности ( $\sigma_s$ ) при комнатной температуре составило 0,0069 А·м<sup>2</sup>/кг. Величина коэрцитивной силы (значение напряженности магнитного поля, необходимое для полного размагничивания исследуемого сплава) составляет  $H_c = 196$  А/м. Для выяснения природы ферромагнетизма в синтезированном в работе продукте необходимы дальнейшие исследования, так как намагниченность может быть обусловлена присутствием примесей в исходных компонентах.

#### Заключение

Продемонстрирована возможность получения интерметаллидного сплава на основе фазы Гейслера Cu<sub>2</sub>TiAl методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза реакционной смеси системы Cu—Ti—Al.

Исследованы фазовый состав, микроструктурные особенности синтезированного продукта, включая температурную зависимость электросопротивления и магнитные свойства. Характер поведения кривой электросопротивления указывает на металлический тип проводимости, при котором сопротивление растет линейно с увеличением температуры. Выявлено, что синтезированный сплав обладает слабой ферронамагниченностью: максимальное значение остаточной намагниченности при комнатной температуре (T = 300 K) составило 0,0069 А·м<sup>2</sup>/кг.

## Литература/References

- Zhu K., Zhao Y., Qu H., Wu Zh., Zhao X. Microstructure and properties of burn-resistant Ti-Al-Cu alloys. J. Mater. Sci. 2000. Vol. 35. P. 5609–5612.
- Salehi M., Hosseini R. Structural characterization of novel Ti-Cu intermetallic coatings. Surf. Eng. 1996. Vol. 12. No. 3. P. 221-224.
- Середа Б.П. Диффузионное титанирование как метод повышения износостойкости латуни и бронзы в агрессивных средах. URL: http://www.zgia.zp.ua/ gazeta/METALLURG\_26\_14.pdf.

*Sereda B.P.* Diffusion titanation as a method of improving wear resistance of brass and bronze in aggressive environment (In Russ.)

 Евстропов Д.А. Формирование структуры и свойств композиционных покрытий Си—Ті-системы на поверхности медных деталей: Автореф. дис. канд. техн. наук. Волгоград: ВолгГТУ, 2016.

*Evstropov D.A.* Structure formation and properties of composite coatings of the Cu—Ti system on the surface of copper parts: Abstract of dissertation of PhD. Volgorad: VolgGTU, 2016 (In Russ.).

5. Chen X., Zhang F., Chi M., Yang S., Wang S., Li X., Zheng S.

Microstructure, superelasticity and shape memory effect by stress-induced martensite stabilization in Cu-Al-Mn-Ti shape memory alloys. *J. Mater. Sci. Eng.* 2018. Vol. 236. P. 1–10.

- Tian J., Zhu W., Wei Q., Wen S., Li S., Song B., Shi Yu. Process optimization, microstructures and mechanical properties of a Cu-based shape memory alloy fabricated by selective laser melting. J. Alloys Compd. 2019. Vol. 785. P. 754–764.
- Li S., Takahashi Y.K., Sakuraba Y., Chen J. Current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistive properties in Co<sub>2</sub>Mn(Ge<sub>0.75</sub>Ga<sub>0.25</sub>)/Cu<sub>2</sub>TiAl/Co<sub>2</sub>Mn(Ge<sub>0.75</sub>Ga<sub>0.25</sub>) all-Heusler alloy pseudo spin valve. J. Appl. Phys. 2016. Vol. 119. P. 093911. DOI: 10.1063/1.4942853.
- Christjph Leyens, Manfred Peters. Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications. Wiley-VCH Verlag GmbH&KGaA. 2003. P. 1–532. DOI: 10/1002/3527602119.
- El-Sayed M. Sherif, Hany S. Abdo, Fahamsyah H. Latief, Nabeel H. Alharthi, Sherif Zein El Abedin. Fabrication of Ti-Al-Cu new alloys by inductive sintering, characterization, and corrosion evaluation. J. Mater. Res. Tech. 2019. Vol. 8. No. 5. P. 4302–4311. DOI: 10.1016/j.jmrt. 2019.07.040.
- Espinoza R., Palma R., Sepulveda A., Fuenzalida V. Microstructural characterization of dispersion-strengthened Cu—Ti—Al alloys obtained by reaction milling. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 454—455. P. 183—193. DOI: 10.1016/j.msea.2006.11.042.
- Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.

*Itin V.I., Naiboredenko V.I.* High temperature synthesis of intermetallic compounds. Tomsk: Tomsk University, 1989 (In Russ.).

 Рогачев А.С., Мукасьян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012.

*Rogachev A.S., Mukasyan A.S.* Combustion for material synthesis. Moscow: Fizmatlit, 2012 (In Russ.).

 Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S, Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. Inter. Mater. Rev. 2017. Vol. 62. No. 4. P. 203–239. DOI: 10.1080/09506608. 2016.1243291.

 Карпов А.В., Морозов Ю.Г., Бунин В.А., Боровинская И.П. Влияние оксида иттрия на электропроводность нитридной СВС-керамики. *Неорган. матер.* 2002. Т. 38. No. 6. C. 762—766.

*Karpov A.V., Morozov Yu. G., Bunin V.A., Borovinskaya I.P.* Effect of yttria additions on the electrical conductivity of SHS nitride ceramics. *Inorg. Mater.* 2002. Vol. 38. No. 6. P. 631–634. DOI: 10.1023/A:1015881922939.

- Ugur G., Bozan I. Electronic, elastic and vibrational properties of Cu<sub>2</sub>TMAI (TM = Sc, Ti, Cr) from first-principles calculations. In: Sci. Proc. XII Inter. Congr. «Machines, Technologies, Materials». 2015. P. 112–113.
- Pang M., Zhan Y., Wang H., Jiang W., Du Y. Ab initio study of AlCu<sub>2</sub>M (M = Sc, Ti and Cr) ternary compounds under pressures. *Comput. Mater. Sci.* 2011. Vol. 50. P. 2930.
- Dwight A., Kimball C. ScT2X and LnT2X compounds with the MnCu<sub>2</sub>Al-type structure. J. Less-Common Metals. 1987. Vol.127. P. 179–182.
- Liu X., Wang C. Phase equilibria and phase transformation of the body-centered cubic phase in the Cu-rich portion of the Cu-Ti-Al system. J. Mater. Res. 2008. Vol. 23. No. 10. P. 2674–2684.
- Липатников В.Н., Коттар А., Зуева Л.В., Гусев А.И. Фазовые превращения порядок-беспорядок и электросопротивление нестехиометрического карбида титана. Физика твердого тела. 1998. Т. 40. No. 7. С. 1332—1340. Lipatnikov V.N., Kottar A., Zuyeva L.V., Gusev A.I. Disorderorder phase transformations and electrical resistivity of nonstoichiometric titanium carbide. Fizika tverdogo tela. 1998. Vol. 40. No. 7. Р. 1332—1340 (In Russ.).
- 20. *Mizutani U., Yamada Y., Ito Y.* Collected abstracts of 1986 spring meeting of Japan Inst. Metals. P. 63.
- Lazurenko D., Bataev I., Ogneva T., Maliutina I., Mali V., Jorge A., Stark A., Pyczak F. Synthesis of metal-intermetallic laminate (MIL) composites with modified Al<sub>3</sub>Ti structure and in situ synchrotron X-ray diffraction analysis of sintering process. *Mater. Design.* 2015. Vol. 151. P. 8–16. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.04.038.
- Landolt-Bornstein. Ternary alloy systems (Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic date). Mater. Sci. Int. Team MSIT. 2008. P. 156–173.