

УДК 669.721.5

МЕХАНИЧЕСКИЕ, ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВОГО СПЛАВА С НАНЕСЕННЫМ ПОКРЫТИЕМ TiO_2/ZrO_2

Семенов В.И., Чертовских С.В.¹, Лин Х.Ч.²¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия, chertovskikh@mail.ru²Национальный тайваньский университет, г. Тайпей, Тайвань

Аннотация. В работе исследованы механические, триботехнические и коррозионные свойства сплава состава Mg-1%Ca, полученного методами интенсивной пластической деформации (ИПД) – равноканального углового прессования (РКУП) и кручения при высоком гидростатическом давлении (КВГД) – с нанесенными методом атомно-слоевого осаждения (АСО) нанооксидными покрытиями ZrO_2 и TiO_2 .

Ключевые слова. Равноканальное угловое прессование, кручение при высоком гидростатическом давлении, сплав Mg-1%Ca, микроструктура, микротвердость, предел прочности, коррозионные свойства.

Магниевые сплавы, применяемые в ортопедии и травматологии в качестве несущих имплантатов, обладают высокой биосовместимостью, гипоаллергенностью, биоинертностью, нетоксичностью [1], но одним из недостатков данных материалов является их низкая прочность. Для повышения прочностных свойств магниевых сплавов применяют технологии деформационной обработки металлических материалов (методы ИПД – РКУП и КВГД) [2]. Из анализа результатов виртуального полного факторного эксперимента по моделированию процессов деформационной обработки магниевых сплавов методами РКУП и КВГД были получены уравнения регрессии, что позволило формализовать рассматриваемые процессы деформирования [3]. Процедура и результаты моделирования опубликованы в работах [4, 5].

Установлено количество циклов обработки, которые способствуют повышению силы деформирования вследствие деформационного упрочнения и значительному увеличению интенсивности деформации [4, 5].

Ниже приведены уравнения регрессии (уравнения (1) и (2) соответствуют процессу моделирования РКУП, уравнение (3) – процессу моделирования КВГД):

$$Y_1 = 29,15 \cdot X_0 - 0,95 \cdot X_1 + 2,1 \cdot X_2 - 1,5 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (1)$$

$$Y_2 = 1,79 \cdot X_0 - 0,063 \cdot X_1 + 1,143 \cdot X_2 - 0,0025 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (2)$$

$$Y = 5,56 \cdot X_0 + 1,52 \cdot X_1 - 0,065 \cdot X_2 + 0,91 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (3)$$

где: для уравнений (1) и (2) (X_1) – температура обработки и (X_2) – количество циклов обработки, для уравнения (3) (X_1) – количество оборотов и (X_2) – температура обработки. (Y_1) и (Y_2) – параметры отклика (для РКУП) – сила деформирования и интенсивность деформации, соответственно. (Y) – параметр отклика (для КВГД) – интенсивность деформации.

Установлено количество циклов обработки, которые способствуют повышению силы деформирования вследствие деформационного упрочнения и значительному увеличению интенсивности деформации [4, 5].

Так, при скорости деформирования 1,0 мм/сек является температура в районе 250–300° С. При этом минимальное количество циклов должно быть не менее 4-х. При ИПД обработке методом КВГД наибольшее влияние на интенсивность деформации оказывает количество оборотов верхнего узла при

постоянном гидростатическом давлении (6 ГПа) и пониженная температура.

Реализованная численная модель рекомендует деформационную обработку сплава состава Mg-1%Ca методом КВГД при комнатной температуре с количеством оборотов от 3 до 5. С целью получения большего эффекта и для проработки микроструктуры возможно увеличение количества оборотов.

Технологический маршрут обработки РКУП был разбит на два этапа: 4 цикла при температуре 230° С и 4 цикла при температуре 200° С. Микротвердость исследуемых образцов увеличилась примерно на 25%.

На рисунке 1 показано положение точек измерения микротвердости по Виккерсу.

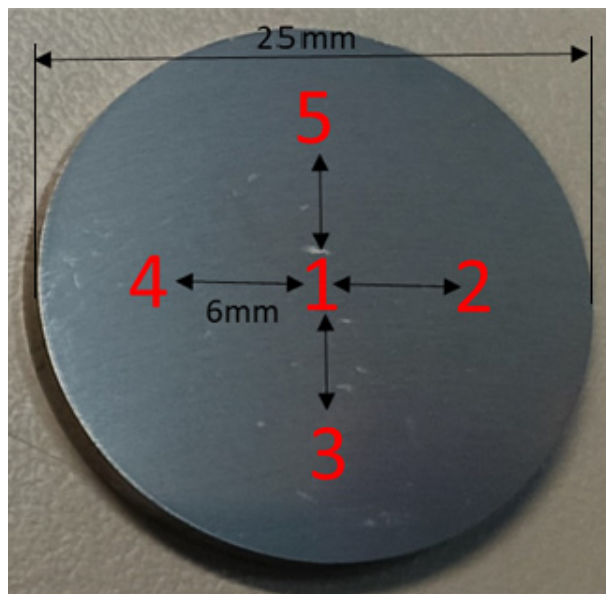


Рисунок 1 – Положение точек измерения микротвердости

Значения твердости испытуемых материалов представлены в таблице 1. Твердость сплава Mg-1%Ca увеличивается примерно на 10 HV после РКУП и КВГД. Кроме того, твердость каждой позиции для сплавов после РКУП и КВГД более близка, что указывает на то, что их механические свойства становятся более однородными. Эти результаты приписываются измельчению зерна и более равномерному распределению Mg_2Ca .

Установлено, что наиболее перспективным является нанесение нанооксидного покрытия состава

ZrO₂ методом АСО на поверхность исследуемого материала после деформационной обработки методом РКУП. В ходе эксперимента на наноскретч-тестере отслоения нанооксидного АСО покрытия состава ZrO₂ толщиной 15 – 20 нм не наблюдалось.

Таблица 1 – Результаты испытаний на твердость

Точка \ Обработка	Исходное	РКУП	КВГД
1	55,7	66,1	66,0
2	55,8	66,6	66,6
3	57,9	66,3	66,4
4	56,9	65,0	65,2
5	54,1	65,9	65,4
Микротвердость по Виккерсу, HV	56,1	66,0	65,9
Среднее квадратическое отклонение	1,43	0,61	0,61

Известно, что с измельчением структуры металлов улучшаются их триботехнические характеристики [5–17]. Трибологические исследования испытуемых материалов показали, что уменьшение размера зерен позволяет снизить значения прочности адгезионных связей на сдвиг и адгезионную составляющую коэффициента трения [5]. Отмечено, что наименьшие значения прочности адгезионных связей и адгезионной составляющей коэффициента трения наблюдаются на образцах после ИПД обработки методом КВГД при наличии на контактных поверхностях нанооксидного АСО покрытия состава ZrO₂, причем, как с имитатором костной ткани в виде суспензии гидроксиапатита, так и без него [5].

Нанесение покрытия состава ZrO₂ позволило повысить механические характеристики РКУП образцов еще более, чем на 20 % (предел прочности составил 205 МПа после РКУП и 262 МПа в РКУП образцах с покрытием).

На рисунке 2 показаны кривые потенциальной динамической поляризации (ПДП) экструдированной подложки из сплава и подложки из сплава РКУП.

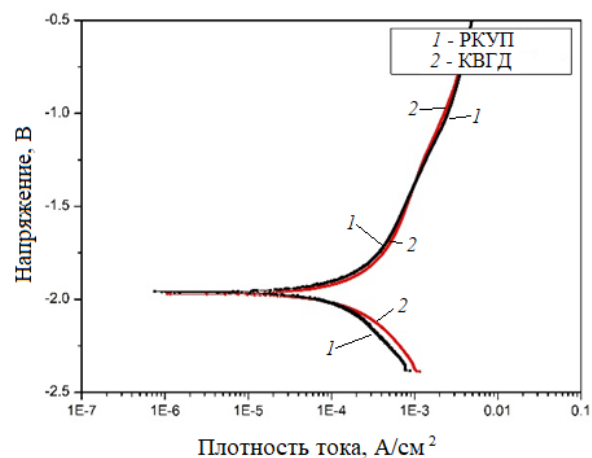


Рисунок 2 – Кривые потенциальной динамической поляризации подложки из сплава после РКУП (1) и экструдированной подложки (2)

Чтобы имитировать биологическую среду, образцы погружали в физиологический раствор (водный раствор хлорида натрия – NaCl) при температуре

37° С во время теста ПДП. На рис. 2 напряжение на пересечении катодной и анодной кривых определяется как коррозионный потенциал ($E_{корр}$) материала. Чем больше значение коррозионного потенциала, тем выше коррозионная стойкость. Кроме того, методом интерполяции Тафеля рассчитывается плотность тока коррозии ($I_{корр}$). Результаты $E_{корр}$ и $I_{корр}$ суммированы в таблице 2, из которой видно, что плотность тока коррозии сплава, подвергнутого РКУП, несколько ниже, чем у экструдированного сплава. РКУП может сделать распределение фазы Mg₂Ca более однородным, тем самым уменьшая гальваническую коррозию, которая возникает между матрицей α -Mg и фазой Mg₂Ca. Однако зерна РКУП-сплавов мелкие и имеют много границ зерен, которые легко могут стать отправной точкой коррозии. В силу этих факторов улучшение коррозионной стойкости сплава после РКУП не является очевидным.

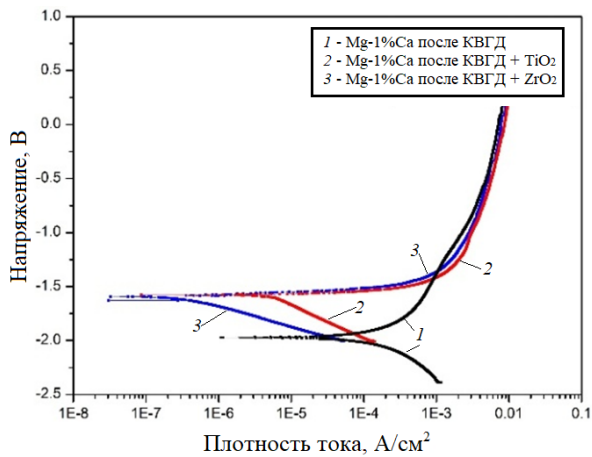
Чтобы узнать, какая пленка имеет лучшую защитную способность в физиологической среде, два вида пленок АСО: ZrO₂ и TiO₂, наносят на экструдированный сплав и анализируют их коррозионную стойкость. Результаты показаны на рисунке 3(а) и в таблице 2. Из таблицы 2 видно, что экструдированный сплав с пленкой ZrO₂ имеет меньшую плотность тока коррозии, чем сплав с пленкой TiO₂, что означает, что пленка ZrO₂ обеспечивает лучшую защиту от коррозии.

Таблица 2 – Данные о коррозии, полученные из измерений ПДП

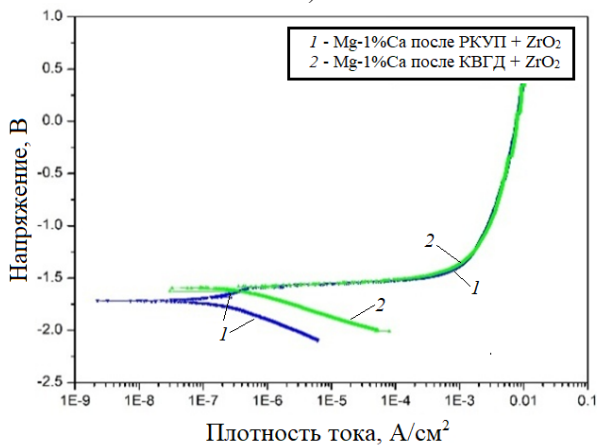
	КВГД	РКУП	КВГД + TiO ₂	КВГД + ZrO ₂	РКУП + ZrO ₂
$E_{корр}$, В	-1,97	-1,96	-1,58	-1,61	-1,72
$I_{корр}$, А/см ²	9,39·10 ⁻⁵	7,66·10 ⁻⁵	5,51·10 ⁻⁶	4,67·10 ⁻⁷	1,34·10 ⁻⁷

Поскольку нанооксидная пленка ZrO₂ обеспечивает превосходную коррозионную стойкость, дальнейший анализ ПДП проводился с использованием покрытия состава ZrO₂, нанесенного на экструдированный сплав и сплав РКУП, соответственно. Результаты представлены на рисунке 3(б) и в таблице 2. Как показано в таблице 2, плотность тока коррозии пленки ZrO₂, нанесенной на сплав РКУП, ниже, чем у экструдированного сплава с пленкой ZrO₂. Этот результат указывает на то, что защита от коррозии пленки ZrO₂, нанесенной на сплав РКУП, более эффективна, чем пленка, нанесенная на экструдированный сплав.

Чтобы выявить разницу между АСО нанооксидной пленкой ZrO₂ на экструдированном и отожженном сплаве и деформационно обработанным сплавом по схеме РКУП, кристаллические структуры были исследованы с помощью рентгеновского анализа, и результаты показаны на рисунке 4. Наблюдается более высокая пиковая интенсивность пленки ZrO₂ на сплаве после РКУП, что свидетельствует о лучшей экранирующей способности пленки ZrO₂, нанесенной на исследуемый сплав после РКУП.



а)



б)

Рисунок 3 – Кривые потенциальной динамической поляризации: (а) экструдированный сплав без пленки, с пленкой TiO_2 и с пленкой ZrO_2 , (б) пленка ZrO_2 , нанесенная на экструдированный сплав и сплав РКУП

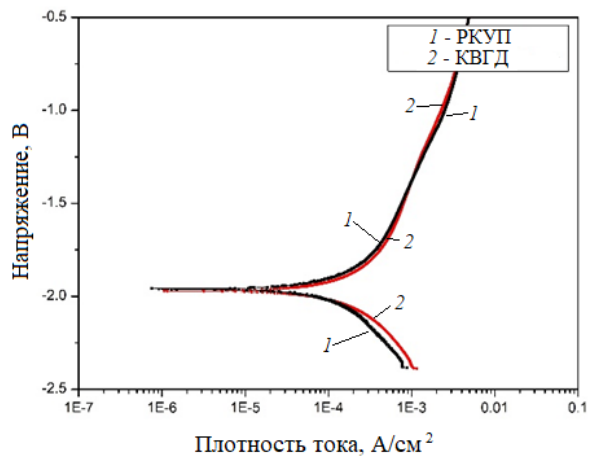


Рисунок 4 – Результаты XRD пленки ZrO_2 на экструдированном сплаве и сплаве после РКУП

Динамический термомеханический анализ использован для измерения демпфирующих свойств экструдированного сплава и сплава РКУП без пленок ZrO_2 и с ними. Эффективность демпфирования представлена тангенсом δ . Чем больше тангенс δ , тем лучше демпфирующая способность. Экспериментальные результаты показаны на рисунке 5.

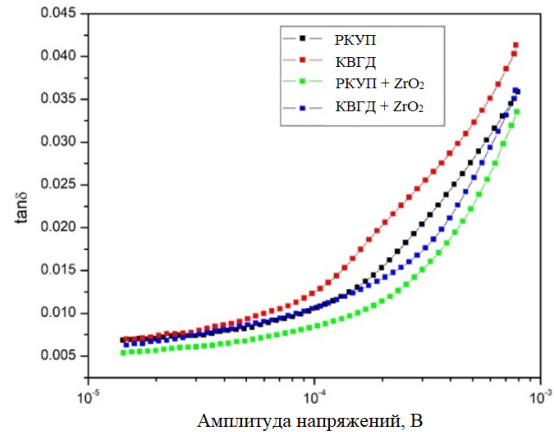


Рисунок 5 – Кривые зависимости тангенса δ от величины амплитуды напряжений

Без пленки ZrO_2 демпфирующая способность экструдированного сплава была лучше, чем у сплава после РКУП. Это явление можно объяснить с помощью модели затухания дислокаций Гранато-Люкке. Поскольку фаза Mg_2Ca РКУП-сплава более мелкая и более равномерно распределена, движение дислокаций затруднено, что не способствует диссипации колебательной энергии. Как экструдированные, так и РКУП-сплавы демонстрируют несколько меньшую демпфирующую способность при осаждении пленок ZrO_2 . Это явление может быть связано с тем, что температура при АСО-осаждении пленки поддерживается на уровне $200^\circ C$ в течение примерно 4 часов, что приводит к уменьшению плотности дислокаций, тем самым уменьшая диссипацию колебательной энергии и снижая демпфирующую способность.

Из проведенного исследования следует, что ИПД методами РКУП и КВГД эффективно повышает прочность исследуемого материала – магниевого сплава состава $Mg-1\%Ca$. При этом установлено, что нанесение наноксидного покрытия ZrO_2 методом АСО позволило повысить механические характеристики образцов РКУП примерно на 20% (предел прочности составил 205 МПа после РКУП и 262 МПа для образцов РКУП с покрытием АСО). Наименьшие значения адгезионной составляющей коэффициента трения наблюдались на образцах после обработки методом КВГД с нанесенным наноксидным покрытием ZrO_2 . При этом на коррозионные свойства ИПД обработка практически не оказывает влияния.

Наноксидная пленка состава ZrO_2 , нанесенная по технологии АСО, обладает лучшими защитными свойствами от коррозии (наблюдалась меньшая плотность тока коррозии) по сравнению с пленкой TiO_2 . Установлено, что (как исходный материал исследования, так и после обработки РКУП) сплав $Mg-1\%Ca$ демонстрирует несколько меньшую демпфирующую способность при осаждении пленок ZrO_2 .

Таким образом, ИПД обработка для последующего изготовления имплантатов из упрочненного магниевого сплава состава $Mg-1\%Ca$ в связи с существенным повышением прочности за счет измельчения микроструктуры может являться решением



задачи минимизации конструктивных элементов имплантатов.

Литература

1. Khlusov I.A. Short review of the biomedical properties and application of magnesium alloys for bone tissue bioengineering / I.A. Khlusov, D.V. Mitrichenko, A.B. Prosolov, O.O. Nikolaeva, G.B. Slepchenko, Yu.P. Sharkeev // *Bulletin of Siberian Medicine*. – 2019. – Vol.18, No. 2.

2. Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос, 2000.

3. Новик Ф.С. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов / Ф.С. Новик, Я.Б. Арсов. – М.: Машиностроение; София: Техника, 1980.

4. Semenov V. Virtual estimation of the force of deformation and intensity of deformation when producing samples from a magnesium alloy of the composition Mg-1%Ca by SPD methods according to ECAP and HPT schemes / V. Semenov, H.-C. Lin, I. Kodirov // *Machines, Technologies, Materials*, Iss. 5/2021. – 2021.

5. Semenov V.I. Influence of the structural state of magnesium alloy Mg-1%Ca on tribological properties / V.I. Semenov, L.Sh. Shuster, H.Ch. Lin, S.V. Chertovskikh, O.B. Kulyasova // *Tribology in Industry*. – 2022. – Vol. 44, No.2.

6. Семенов В.И. Триботехнические характеристики технически чистого титана с различной зернистостью и покрытиями TiC TiO₂ / В.И. Семенов, Д.Б. Алемайеу, Л.Ш. Шустер, Г.И. Рааб, С.В. Чертовских, В.В. Астанин, С.-Дж. Хуанг, И.Н. Черняк // *Трение и износ*. – 2019 (40). – № 4.

7. Семенов В.И. Влияние комплексного параметра пластического фрикционного контакта и структуры материала на прочность адгезионных связей / В.И. Семенов, Л.Ш. Шустер, С.В. Чертовских, Г.И. Рааб // *Трение и износ*. – 2005. – Т. 26, № 1.

8. Камалетдинова Р.Р. Триботехнические характеристики керметов на основе карбида титана в экстремальных условиях нагружения / Р.Р. Камалетдинова, Р.Ф. Мамлеев, Р.Ф. Мамлеев, С.В. Чертовских, Л.Ш. Шустер // *Трение и смазка в машинах и механизмах*. – 2014. – №1.

9. Камалетдинова Р.Р. Вопросы применения керметов на основе карбида титана в трубопроводной запорной арматуре / Р.Р. Камалетдинова, Р.Ф. Мамлеев,

Р.Ф. Мамлеев, С.В. Чертовских, Л.Ш. Шустер // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2014. – № 2 (110).

10. Чертовских С.В. Влияние поверхностных энергий контактирующих материалов на триботехнические характеристики / С.В. Чертовских, В.И. Семенов, Л.Ш. Шустер // *Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика: Сборник научных трудов по материалам международной заочной научно-практической конференции*. – Воронеж: ФГБОУ ВО «ВГЛУ», 2015.

11. Чертовских С.В. Триботехнические характеристики наноструктурного сплава Ti49,7Ni50,3, полученного электропластической деформацией / С.В. Чертовских, Л.Ш. Шустер, В.В. Столяров // *Трение и смазка в машинах и механизмах*. – 2010. – № 2.

12. Semenov V.I. Tribology of the Composite Materials on the Basis Magnesium Alloy with Powder Filler SiC / V.I. Semenov, L.Sh. Shuster, S.V. Chertovskikh, Y.-R. Jeng, S.-J. Huang, Y.-Zh. Dao, S.-J. Hwang // *Tribology in Industry*, 2007. – Vol.29, № 1–2.

13. Чертовских С.В. Влияние размера зерен и температуры контакта на триботехнические характеристики сплава Ti49,3Ni50,7 / С.В. Чертовских, Л.Ш. Шустер, А.А. Мисоченко, В.В. Столяров // *Воронежский научно-технический вестник*. – 2015. – № 4(14).

14. Шустер Л.Ш. Трибологические характеристики эндопротезов тазобедренного сустава / Л.Ш. Шустер, С.В. Чертовских, Р.Р. Якупов, Б.Ш. Минасов, И.И. Емаев // *Трение и износ*. – 2016 (37). – № 1.

15. Чертовских С.В. Анализ трения и изнашивания ультрамелкозернистых материалов с позиции термодинамики / С.В. Чертовских, Л.Ш. Шустер // *Вестник УГАТУ*. – 2016. – № 2 (72).

16. Шустер Л.Ш. Влияние режимов резания на износостойкость инструментов с покрытием TiB₂ при обработке титанового сплава / Л.Ш. Шустер, Г.С. Фокс-Рабинович, С.В. Чертовских // *Трение и износ*. – 2021 (42). – № 6.

17. Чертовских С.В. Исследование износостойкости твердосплавных инструментов с покрытием TiB₂ при обработке резанием титанового сплава / С.В. Чертовских, Л.Ш. Шустер, Г.С. Фокс-Рабинович // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. – 2021. – № 8.

18. Шустер Л.Ш. Трибологические характеристики эндопротезов тазобедренного сустава / Л.Ш. Шустер, С.В. Чертовских, Р.Р. Якупов, Б.Ш. Минасов, И.И. Емаев // *Трение и износ*. – 2016 (37). – № 1.

MECHANICAL, TRIBOTECHNICAL AND CORROSION PROPERTIES OF MAGNESIUM ALLOY WITH APPLIED TiO₂/ZrO₂ COATING

V.I. Semenov, S.V. Chertovskikh¹, H.-C Lin²

¹Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, chertovskikh@mail.ru

²National Taiwan University, Taipei, Taiwan

Abstract. The work investigated the mechanical, tribological and corrosion properties of an alloy of composition Mg-1%Ca, obtained by methods of severe plastic deformation (SPD) – equal channel angular pressing (ECAP) and torsion at high hydrostatic pressure (HPT) – with atomically deposited layer deposition (ALD) of nano-oxide coatings ZrO₂ and TiO₂.

Keywords. Equal channel angular pressing, torsion at high hydrostatic pressure, Mg-1%Ca alloy, microstructure, microhardness, tensile strength, corrosion properties.