

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ  
ПРОБЛЕМЫ  
СОВРЕМЕННОГО  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

**Научный журнал**  
Издается с января 2004 г.

**Том 19**

**Март 2022 г.**

**№ 1**

# Фундаментальные проблемы современного материаловедения

## том 19 №1 2022 г.

Международный специализированный научный журнал  
Выходит ежеквартально  
Издается с января 2004 года

---

### Учредитель:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

### Соучредители:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный педагогический университет»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный индустриальный университет»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет»

---

### Издатель:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

**Адрес издателя:** 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр-т Ленина, д. 46

**Главный редактор:** д.ф.-м.н., профессор Старостенков М.Д.

Тел.: +7 (385) 229-08-52 Факс: +7 (385) 236-78-64

E-mail: genphys@mail.ru

**Зам. главного редактора (ответственный за выпуск):** д.т.н., профессор Гурьев А.М.

Тел.: +7 (385) 229-08-63 Факс: +7 (385) 236-78-64

E-mail: gurievam@mail.ru

**Зам. главного редактора (ответственный за online выпуск):** д.ф.-м.н., профессор Полетаев Г.М.

Тел.: +7 (385) 229-08-52 Факс: +7 (385) 236-78-64


E-mail: gmpoletaev@mail.ru

**Технический редактор:** к.ф.-м.н., доцент Черных Е.В.

Тел.: +7 (385) 229-08-52 Факс: +7 (385) 236-78-64

E-mail: jane\_5@mail.ru

Журнал включен в Перечень ВАК ведущих российских рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук (редакция от 01.02.2022 г.).

Журнал включен в каталог периодических изданий Ульрих  от 18.02.2015 г., в перечень журналов, вошедших в ядро РИНЦ и в список 650 российских журналов, вошедших в Russian Science Citation Index (RSCI), представленный на платформе Web of Science.

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

**Свидетельство о регистрации средства массовой информации:** ПИ № ФС77-75026 от 01.02.2019 г.

### Информация о подписке:

«Фундаментальные проблемы современного материаловедения» выходит раз в квартал. Индекс в каталоге ООО «Урал-Пресс» – 31038.

Цена годовой подписки через редакцию: 1200 руб. (300 руб. за номер).

**Адрес редакции:** 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр-т Ленина, д. 46

**Тел./факс** (3852) 29-08-52

**E-mail:** genphys@mail.ru

**Адрес в Internet:** [www.nsmds.ru/journal.html](http://www.nsmds.ru/journal.html)

**Редакционная коллегия:**

**Старостенков М.Д.** (д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой физики АлтГТУ, г. Барнаул, Россия)

**Глезер А.М.** (д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», директор ИМФМ ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина, член совета РАН по физике конденсированного состояния, главный редактор журнала «Деформация и разрушения», зам. главного редактора журнала «Материаловедение» ЦНИИЧермет, г. Москва, Россия)

**Громов В.Е.** (д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой физики СибГИУ, г. Новокузнецк, Россия)

**Гурьев А.М.** (д.т.н., профессор, зав. кафедрой начертательной геометрии и графики АлтГТУ, г. Барнаул, Россия)

**Кашенко М.П.** (д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой общей физики УГЛТУ, г. Екатеринбург, Россия)

**Кхаре А.** (профессор, Индийский институт науки образования и исследований, г. Пуна, Индия)

**Мулюков Р.Р.** (член корр. РАН, д.ф.-м.н., профессор, директор ИПСМ РАН, г. Уфа, Россия)

**Мэй Шунчи** (профессор, декан УТУ, г. Ухань, Китай)

**Козырев Н.А.** (д.т.н., профессор, проректор по научной и инновационной деятельности СибГИУ, г. Новокузнецк, Россия)

**Плотников В.А.** (д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой общей и экспериментальной физики АлтГУ, г. Барнаул, Россия)

**Полетаев Г.М.** (д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой высшей математики и математического моделирования АлтГТУ, г. Барнаул, Россия)

**Потекаев А.И.** (д.ф.-м.н., профессор, директор СФТИ, главный редактор журнала «Известия вузов. Физика», г. Томск, Россия)

**Пышнограй Г.В.** (д.ф.-м.н., профессор АлтГТУ, г. Барнаул, Россия)

**Рубаник В.В.** (д.т.н., член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, директор ГНУ "ИТА НАН Беларуси", г. Витебск, Беларусь)

**Старенченко В.А.** (д.ф.-м.н., профессор, декан общеобразовательного факультета ТГАСУ, г. Томск, Россия)

**Лыгденов Б.Д.** (д.т.н., профессор ВСГУТУ, г. Улан-Удэ, Россия)

**Дмитриев С.В.** (д.ф.-м.н., доцент, зав. лабораторией ИПСМ РАН, г. Уфа, Россия)

**Атучин В.В.** (к.ф.-м.н., доцент, руководитель лаборатории «Оптические материалы и структуры» ИФП СО РАН, г. Новосибирск, Россия)

# Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS) Vol. 19 No.1 (2022))

International specialized scientific journal  
Issued quarterly  
Published since January 2004

---

## Founders:

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Polzunov Altai State Technical University»  
Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Altai State Pedagogical University»  
Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Siberian State Industrial University»  
Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Tomsk State University of Architecture and Building»

---

## Publisher:

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Polzunov Altai State Technical University»  
Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia

## Editor in chief

### PhD, Hab., Professor Starostenkov M.D.

Tel.: +7 (385) 229-08-52 Fax: +7 (385) 236-78-64  
E-mail: genphys@mail.ru

## Sub-Editors

### PhD, Hab., Professor Guriev A.M.

Тел.: +7 (385) 229-08-63 Fax: +7 (385) 236-78-64  
E-mail: gurievam@mail.ru

### PhD, Hab., Professor Poletaev G.M.

Тел.: +7 (385) 229-08-52 Fax: +7 (385) 236-78-64  
E-mail: gmpoletaev@mail.ru

## Editorial board:

**Starostenkov M.D.**, PhD, Hab., Professor, Head of Department, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia  
**Glezer A.M.**, PhD, Hab., Professor, Chief Researcher of the National Research Technological University «MISIS», Director, G.V. Kurdjumov Institute of Metals Science and Physics, State Research Center of the Russian Federation «I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy», Moscow, Russia  
**Gromov V.E.**, PhD, Hab., Professor, Head of Department, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia  
**Guriev A.M.**, PhD, Hab., Professor, Head of Department, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia  
**Kaschenko M.P.**, PhD, Hab., Professor, Head of Department, Ural State Forest Engineering University, Yekaterinburg, Russia  
**Khare A.**, PhD, Hab., Professor, Indian Institute of Science Education and Research, Pune, India  
**Mulyukov R.R.**, member corr. of RAS, PhD, Hab., Professor, director, Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS, Ufa, Russia  
**Mei Shunqi**, Professor, dean, Wuhan Textile University, Wuhan, China  
**Kozyrev N.A.**, PhD, Hab., Professor, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia  
**Plotnikov V.A.**, PhD, Hab., Professor, Head of Department, Altai State University, Barnaul, Russia  
**Poletaev G.M.**, PhD, Hab., Professor, Head of Department, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia  
**Potekaev A.I.**, PhD, Hab., Professor, Director, V.D. Kuznetsov's Siberian Physical-Technical Institute, Tomsk, Russia  
**Pyshnograev G.V.**, PhD, Hab., Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia  
**Rubanik V.V.**, PhD, Hab., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, director of the State Scientific Institution «Institute of Technical Acoustics National Academy of Sciences of Belarus», Vitebsk, Republic of Belarus  
**Starenchenko V.A.**, PhD, Hab., Professor, Dean, Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia  
**Lygdenov B.D.**, PhD, Hab., Professor, East Siberia State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Russia  
**Dmitriev S.V.**, PhD, Hab., Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS, Ufa, Russia  
**Atuchin V.V.**, PhD, Hab., Institute of Semiconductor Physics SB of RAS, Novosibirsk, Russia

## Editorial

Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia  
www.nsmdu.ru/journal.html, e-mail: genphys@mail.ru

### PhD Chernykh E.V.

Tel.: +7 (385) 229-08-52 Fax: +7 (385) 236-78-64  
E-mail: jane\_5@mail.ru

## СОДЕРЖАНИЕ

### РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

<i>М.П. Кащенко, А.Г. Семеновых, А.В. Нефедов, Н.М. Кащенко, В.Г. Чащина</i> О роли ориентационных соотношений Питча при $\gamma - \alpha$ мартенситных превращениях.....	9
<i>Н.Н. Медведев, М.Д. Старостенков, П.В. Захаров, М.О. Сысоева</i> Упругие волны и их столкновения с N-краудинами в 3D компьютерной модели ГЦК кристалла Ni.....	17
<i>М.П. Кащенко, А.Г. Семеновых, А.В. Нефедов, Н.М. Кащенко, В.Г. Чащина</i> Динамическая модель нанокристаллической реализации $\gamma - \alpha$ мартенситного превращения при повышенном значении объемного эффекта.....	25
<i>Ф.И. Иванов, Ю.А. Захаров, Е.В. Исакова</i> Особенности в спектрах оптического поглощения нитевидных кристаллов $\beta$ -PbN <sub>6</sub> .....	32
<i>Л.И. Квезлис, А.В. Павлов, А.В. Джес</i> Исследование влияния наноразмерных частиц TiO <sub>2</sub> на физико-механические свойства, структуру и фазовый состав (BeO + TiO <sub>2</sub> )-керамики.....	41
<i>Г.М. Полетаев, И.В. Каракулова, Д.И. Зюзин, Е.С. Осипова</i> Молекулярно-динамическое исследование влияния избыточного свободного объема на скорость движения фронта кристаллизации в никеле.....	50
<i>Л.И. Тришкина, А.А. Клопотов, Т.В. Черкасова, Ю.А. Абзаев, В.А. Литвинова, М.Д. Старостенков</i> Влияние температуры отжига на эволюцию дислокационной и доменной структуры сплава Pd <sub>3</sub> Fe в разупорядоченном и упорядоченном состояниях.....	58
<i>С.Г. Мамылов, О.И. Ломовский</i> Моделирование энергии системы дисахаридов D-глюкопиранозы и L-рамнопиранозы.....	69
<i>А.С. Семёнов, М.Н. Семёнова, Ю.В. Бебихов, М.В. Хазимуллин</i> Моделирование процессов молекулярной динамики в двумерных и трехмерных кристаллических структурах.....	77
<i>Т.А. Ковалевская, О.И. Данейко</i> Влияние наноразмерных некогерентных дисперсных частиц на температурное поведение напряжения течения кристаллических сплавов на основе алюминия.....	85

---

## РАЗДЕЛ 2. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

*Е.А. Носова, А.П. Амосов*

Применение энтропийного подхода для оценки доли влияния структурных особенностей на штампуемость алюминиевых сплавов.....93

*М.Н. Зенин, А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, Е.В. Черных*

Влияние высокотемпературного отжига алюминиевых сплавов АМг6 и В95 на их структурно-фазовое состояние и прочностные свойства.....106

*А.В. Павлов, Л.И. Квеглис, А.В. Джес, Д.Н. Сапрыкин, Р.Т. Насибуллин,*

*Д.А. Великанов, И.В. Немцев, П.О. Шалаев*

Магнетизм бериллиевой керамики со структурой перовскита  $\text{BeTiO}_3$ .....115

*О.В. Андрухова, С.В. Овечкин, Т.В. Андрухова, Т.М. Жуковская,*

*С.Л. Кустов, Л.В. Науман*

Исследование влияния когерентного излучения на свойства арамидных волокон и тканей.....125

*С.Г. Иванов, А.М. Гурьев, М.А. Гурьев, И.В. Сентябов, Е.В. Черных*

Исследование влияния термодиффузионного боросилицирования на структуру и свойства стали 30ХГСА.....132

## CONTENTS

### SECTION 1. CONDENSED MATTER PHYSICS

<i>M.P. Kashchenko, A.G. Semenovyykh, A.V. Nefedov, N.M. Kashchenko, V.G. Chashchina</i> On the role of Pitch's orientation relations in $\gamma - \alpha$ martensitic transformations.....	9
<i>N.N. Medvedev, M.D. Starostenkov, P.V. Zakharov, M.O. Sysoeva</i> Elastic waves and their collisions with N-crowdions in 3D computer model of HCC Ni crystal.....	17
<i>M.P. Kashchenko, A.G. Semenovyykh, A.V. Nefedov, N.M. Kashchenko, V.G. Chashchina</i> Dynamic model of nanocrystalline realization of $\gamma - \alpha$ martensitic transformation with increased volume effect.....	25
<i>F.I. Ivanov, Yu.A. Zakharov, E.V. Isakova</i> Features in the spectra optical absorption of filamentous crystals $\beta$ -PbN <sub>6</sub> .....	32
<i>L.I. Kveglis, A.V. Pavlov, A.V. Jess</i> Study of the effect of TiO <sub>2</sub> nanoadditives on the physical and mechanical properties, structure and phase composition of (BeO + TiO <sub>2</sub> )-ceramics.....	41
<i>G.M. Poletaev, I.V. Karakulova, D.I. Ziuzin, E.S. Osipova</i> Molecular dynamics study of the effect of excess free volume on the velocity of the crystallization front movement in nickel.....	50
<i>L.I. Trishkina, A.A. Klopotov, T.V. Cherkasova, Yu.A. Abzaev, V.A. Litvinova, M.D. Starostenkov</i> Effect of annealing time on the evolution of the dislocation and domain structure of Pd <sub>3</sub> Fe alloy in disordered and ordered states.....	58
<i>S.G. Mamylov, O.I. Lomovsky</i> Energy simulation of the disaccharide system of D-glucopyranose and L-rhamnopyranose.....	69
<i>A.S. Semenov, M.N. Semenova, Yu.V. Bebikhov, M.V. Khazimullin</i> Simulation of molecular dynamics processes in 2D and 3Dcrystal structures.....	77
<i>T.A. Kovalevskaya, O.I. Daneyko</i> Influence of nanosized incoherent dispersed particles on the temperature behavior of flow stress in aluminum-based crystalline alloys.....	85

---

**SECTION 2. METAL SCIENCE AND HEAT TREATMENT OF METALS AND ALLOYS**

***E.A. Nosova, A.P. Amosov***

Applying of entropy approach for estimation of structural features quantative effect  
on stamp ability of aluminum alloys.....93

***M.N. Zenin, A.M. Guryev, S.G. Ivanov, M.A. Guryev, E.V. Chernykh***

Influence of high-temperature annealing of aluminum alloys AMg6 and V95  
on their structural-phase state and strength properties.....106

***A.V. Pavlov, L.I. Kveglis, A.V. Jess, D.N. Saprykin, R.T. Nasibullin,***

***D.A. Velikanov, I.V. Nemtsev, P.O. Shalaev***

Magnetism of beryllium ceramics with the perovskite structure  $\text{BeTiO}_3$ .....115

***O.V. Andrukhova, S.V. Ovechkin, T.V. Andrukhova, T.M. Zhukovskaya,***

***S.L. Kustov, L.V. Nauman***

Study of the effect of coherent radiation on the properties of aramid fibers and fabrics.....125

***S.G. Ivanov, A.M. Guryev, M.A. Guryev, I.V. Sentyabov, E.V. Chernykh***

Study of the influence of thermal diffusion borosiliconization on the structure  
and properties of steel 30KhGSA.....132



## РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 536.424.1

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.001

### О РОЛИ ДЕФОРМАЦИИ ПИТЧА ПРИ $\gamma - \alpha$ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Михаил Петрович Кашенко<sup>1†</sup>, Анна Геннадьевна Семеновых<sup>2</sup>,  
Алексей Викторович Нефедов<sup>3</sup>, Надежда Михайловна Кашенко<sup>4</sup>, Вера Геннадиевна Чашина<sup>5</sup>

<sup>1, 4, 5</sup> Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 2, 620002, Екатеринбург, Россия

<sup>1, 2, 3, 5</sup> Уральский государственный лесотехнический университет, ул. Сибирский тракт 37, 620100, Екатеринбург, Россия

<sup>1</sup> mpk46@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-2611-2858>

<sup>2</sup> semenovyhag@m.usfeu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3467-1833>

<sup>3</sup> a.nefedov@live.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1526-9163>

<sup>4</sup> nad.kashenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2362-5567>

<sup>5</sup> vera.chashina.77@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7480-2562>

**Аннотация.** Ориентационные соотношения (ОС) относятся к совокупности однозначно связанных морфологических признаков, указывающих на кооперативный характер мартенситного превращения (МП). ОС демонстрируют параллельность (или близкую к таковой) соответственных плоскостей фаз и лежащих в плоскостях направлений. При  $\gamma - \alpha$  МП в сплавах на основе железа для сравнительно крупных кристаллов мартенсита наблюдаются ОС Гренингера-Трояно (Г-Т), близкие с идеализированными соотношениями Курдюмова-Закса (К-З) и Нишиямы (Н). Подробно рассмотрен вопрос о возможной роли ОС Питча, зафиксированных в тонких фольгах. В рамках кристаллогеометрического анализа показано, что оснований для выбора деформации Питча в качестве предпочтительной по отношению к традиционным вариантам (бейновская деформация с последующими вращениями) не имеется, так как эта деформация приводит к большому относительному изменению объема при МП. Полярное разложение тензора дисторсии Питча демонстрирует, что деформации растяжения превышают бейновские, являясь причиной высокого значения объемного эффекта. Сделан качественный вывод о возможной реализации ОС Питча для нанокристаллов, возникающих в сильно искаженном остаточном аустените между относительно крупными кристаллами с ОС Г-Т. Отмечается целесообразность подтверждения образования нанокристаллов в динамической теории МП.

**Ключевые слова:** мартенситные превращения, ориентационные соотношения, деформация Питча, полярное разложение тензора, нанокристаллы мартенсита.

**Благодарности:** Авторы признательны участникам XXII Зимней школы по механике сплошных сред за обсуждение части результатов работы. Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования России за поддержку в выполнении государственного задания № 075-00243-20-01 от 26.08.2020 в рамках темы «Экологические аспекты рационального природопользования».

---

**Для цитирования:** Кашенко М.П., Семеновых А.Г., Нефедов А.В., Кашенко Н.М., Чашина В.Г. О роли ориентационных соотношений Питча при  $\gamma - \alpha$  мартенситных превращениях // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 1. С. 9–16. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.001.

---

Original article

## ON THE ROLE OF PITCH DEFORMATION DURING $\gamma - \alpha$ MARTENSITIC TRANSFORMATIONS

Mikhail P. Kashchenko<sup>1†</sup>, Anna G. Semenovych<sup>2</sup>, Alexey V. Nefedov<sup>3</sup>, Nadezhda M. Kashchenko<sup>4</sup>, Vera G. Chashchina<sup>5</sup>

<sup>1, 4, 5</sup> Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Mira Str., 19, Yekaterinburg, 620002, Russia

<sup>1, 2, 3, 5</sup> Ural State Forest Engineering University, Sybirskiy Tract Str., 37, Yekaterinburg, 620100, Russia

<sup>1</sup> mpk46@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-2611-2858>

<sup>2</sup> semenovychag@m.usfeu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3467-1833>

<sup>3</sup> a.nefedov@live.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1526-9163>

<sup>4</sup> nad.kashchenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2362-5567>

<sup>5</sup> vera.chashchina.77@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7480-2562>

**Abstract.** Orientational relations (OR) refer to a set of uniquely related morphological features indicating the cooperative nature of the martensitic transformation (MT). ORs demonstrate parallelism (or close to that) of the corresponding phase planes and directions lying in the planes. For  $\gamma - \alpha$  MP in iron-based alloys with relatively large crystals of martensite, Groeninger-Troyano (GT) ORs are observed, which are close to the idealized Kurdjumov-Zaks (K-Z) and Nishiyama (N) ratios. The question of the possible role of Pitch ORs fixed in thin foils is considered in detail. Within the framework of crystal geometric analysis, it was shown that there are no grounds for choosing the Pitch deformation as preferable in relation to the traditional variants (Bain deformation with subsequent rotations), since this deformation leads to a large relative change in volume under MT. The polar decomposition of the Pitch distortion tensor demonstrates that tensile deformations exceed Bain's, causing high values of the volumetric effect. A qualitative conclusion has been made about the possible realization of Pitch OR for nanocrystals arising in strongly distorted retained austenite between relatively large crystals with OR G-T. The expediency of confirming the formation of nanocrystals in the dynamic theory of magnetic fields is noted.

**Keywords:** martensitic transformations, orientation relations, Pitch deformation, polar decomposition of the tensor, martensite nanocrystals.

**Acknowledgements:** The authors are grateful to the participants of the XXII Winter School on Continuum Mechanics for a discussion of some of the results of this work. The authors express their gratitude to the Ministry of Science and Higher Education of Russia for their support in the execution of state assignment No. 075-00243-20-01 dated 26.08.2020 within the framework of the theme FEUG-2020-0013 «Environmental aspects of rational nature management».

**For citation:** Kashchenko, M. P., Semenovych, A. G., Nefedov, A. V., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2022). On the role of Pitch's orientation relations in  $\gamma - \alpha$  martensitic transformations. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(19), 9–16. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.001.

### Введение

Мартенситные превращения (МП) в кристаллических телах (преимущественно в металлах и сплавах) протекают кооперативным путем и обладают признаками фазовых переходов I рода (температурный гистерезис, тепловой и объемный эффекты) [1]. При металловедческом анализе «визитной карточкой» МП выступают морфологические признаки: габитус, ориентационные соотношения (ОС) и макросдвиг. Они однозначно связаны между собой, что указывает на существование единого механизма управления.

В рамках кристаллографического подхода [2] ставилась (и до определенной степени решалась) задача описания морфологических признаков. Несмотря на заведомую ограниченность такого описания, предпринимаются попытки его использования в надежде получить дополнительные аргументы в пользу предпочтительности реализации каких-то деформационных схем.

Одна из таких попыток была предпринята Кайроном [3], допустившим, что предпочтение следует отдать схеме, ведущей к ОС Питча, наблюдавшимся в тонких железо-никелевых фольгах [4].

Полезно напомнить, что ОС демонстрируют параллельность (или близкую к таковой) соответственных плоскостей фаз и лежащих в плоскостях направлений. Так, на рис.1 и 2, при-

веденных в [1] и [5], показано, что при задании ориентаций плоскостей и направлений в базе исходной фазы, можно ожидать соответствия с ориентациями в базе другой фазы.

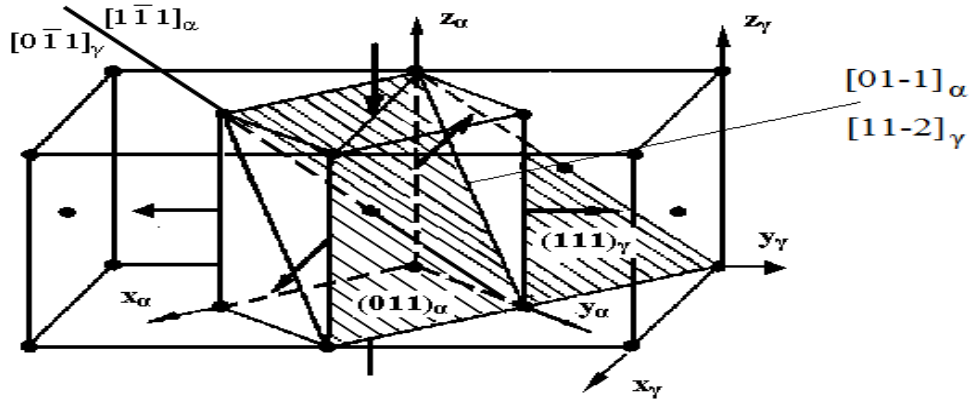


Рис.1. Кристаллографическое соответствие при деформации Бейна (ГЦК-ОЦК превращение)

Fig.1. Crystallographic correspondence with Bane deformation (fcc-bcc transformation)

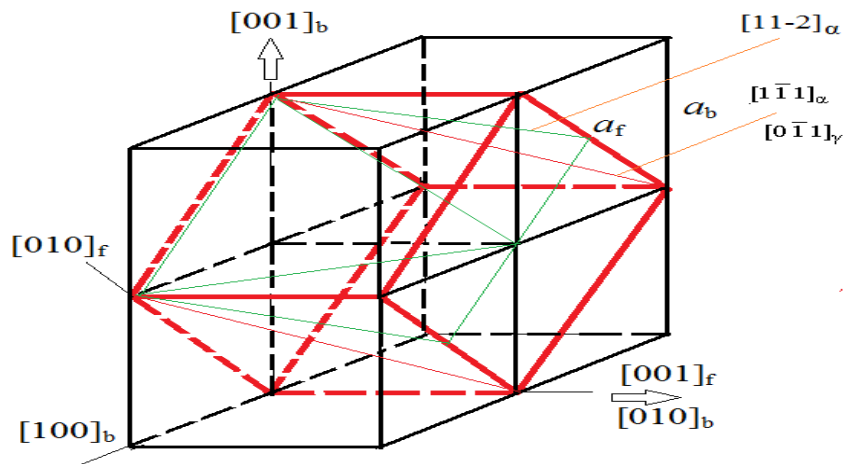


Рис.2. Выбор ячейки для иллюстрации деформации Бейна (при обратном ОЦК – ГЦК превращении), (подстрочные индексы b и f эквивалентны  $\alpha$  и  $\gamma$ )

Fig.2. Selecting a cell to illustrate the Bane deformation (in the reverse bcc – fcc transformation), (subscripts b and f are equivalent to  $\alpha$  and  $\gamma$ )

### Межфазные ориентационные соотношения (ОС)

Для  $\gamma - \alpha$  МП в сплавах на основе железа [1] наблюдаются ОС близкие (но несовпадающие) с идеализированными соотношениями Курдюмова-Закса (КЗ) и Нишиямы (Н):

$$\text{КЗ: } (111)_\gamma // (110)_\alpha, [\bar{1}10]_\gamma // [\bar{1}11]_\alpha, \quad (1)$$

$$\text{Н: } (111)_\gamma // (110)_\alpha, [11\bar{2}]_\gamma // [\bar{1}10]_\alpha. \quad (2)$$

В тонких фольгах иногда наблюдаются [4] ОС Питча (П):

$$\text{П: } [110]_\gamma // [111]_\alpha, [\bar{1}10]_\gamma // [11\bar{2}]_\alpha, [001]_\gamma // [\bar{1}10]_\alpha. \quad (3)$$

Из рис.1 в базе ГЦК решетки очевидны соответствия для ОС Курдюмова-Закса и Нишиямы. В записи (3) геометрические соответствия для ОС Питча менее очевидны.

Тем не менее, в работе [3] предполагалось, на основе представления о деформации с инвариантной линией [6-8], что именно деформация, ведущая к ОС Питча, является предпочтительной по сравнению с деформацией Бейна. В качестве такой линии выбиралась диагональ грани исходной ГЦК фазы и считалось, что она строго переходит в пространственную диагональ ОЦК фазы:

$$\sqrt{2} a_\gamma = \sqrt{3} a_\alpha,$$

где  $a_\gamma$  и  $a_\alpha$  – параметры решетки  $\gamma$  и  $\alpha$  фаз. Сам автор указывает на наблюдаемое отличие этих диагоналей приблизительно на 2 %, но считает, что этим отличием можно пренебречь, полагая, что используемая одношаговая схема превращения имеет явное преимущество по сравнению с двухсдвиговыми вариантами. Хотя, в дальнейшем Кайрон понял несостоятельность предположения, но акцентировать на этом внимание не стал. В результате у части исследователей может сложиться впечатление о сохранении ведущей роли ОС Питча. В данной работе, носящей в значительной степени методический характер, дается сопоставление деформаций Питча и Бейна и отмечается возможность появления ОС Питча в качестве спутных по отношению к ОС, типичным для первых поколений кристаллов.

### Полярное разложение тензора дисторсии Питча

Для удобства читателей напомним кратко данные [3] о тензоре  $\hat{D}$ , равном сумме единичного тензора  $\hat{I}$  и тензора дисторсии Питча  $\hat{\chi}$ , которому сопоставляется матрица

$$D = \begin{bmatrix} (1+\sqrt{2})/3 & (2-\sqrt{2})/3 & 0 \\ (1-\sqrt{2})/3 & (2+\sqrt{2})/3 & 0 \\ 0 & 0 & 2/\sqrt{3} \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Нетрудно убедиться, что собственным числам тензора:

$$d_1 = 1, d_2 = \sqrt{8}/3 \approx 0,943, d_3 = 2/\sqrt{3} \approx 1.155, \quad (5)$$

соответствуют собственные векторы

$$\begin{aligned} \bar{\xi}_1 &= [1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0]_\gamma, & \bar{\xi}_2 &= [\sqrt{2/3}, \sqrt{1/3}, 0]_\gamma, \\ \bar{\xi}_3 &= [001]_\gamma. \end{aligned} \quad (6)$$

Заметим, что векторы  $\bar{\xi}_1$  и  $\bar{\xi}_2$  – нормированы, но не ортогональны друг к другу, поскольку тензор  $D$  несимметричен. Отношение удельных объемов фаз задается детерминантом тензора

$$\det D = 2(3/2)^{-3/2} = [(a_\alpha)^3/2]/[(a_\gamma)^3/4] \approx 1,088662. \quad (7)$$

Из (7) следует, что относительное изменение объема велико

$$\delta = \det D - 1 \approx 0,088662. \quad (8)$$

Таким образом, по объемному эффекту деформация Бейна (с типичным значением  $\delta_B \approx 2\%$ )

явно выигрывает у деформации Питча ( $\delta_{\text{П}} \approx 9\%$ ).

При деформации с инвариантной плоскостью деформация Бейна сопровождается последующим поворотом, близким к  $10^\circ$ . Чтобы проверить, какова величина поворота, сопоставляемая деформации Питча, удобно провести полярное разложение тензора  $\hat{D}$ :

$$\hat{D} = \hat{O} \hat{\Lambda}. \quad (9)$$

В (9)  $\hat{O}$  – ортогональный тензор, соответствующий интересующему нас повороту,  $\hat{\Lambda}$  – положительно определенный симметричный тензор:

$$\hat{\Lambda} = (\hat{D}^* \hat{D})^{1/2}, \quad (10)$$

где  $\hat{D}^*$  – сопряженный (с транспонированной матрицей) тензор. Из (9) очевидно, что

$$\hat{O} = \hat{D} \hat{\Lambda}^{-1}. \quad (11)$$

Чтобы найти  $\hat{\Lambda}^{-1}$ , необходимо найти вначале собственные числа  $\lambda_i$  тензора  $\Lambda$ . Тогда будет соответствовать диагональная матрица с элементами  $\lambda_i^{-1}$ . В свою очередь,  $\lambda_i$  находятся извлечением корня из собственных чисел  $\tilde{d}_i$  тензора  $D^*D$ . Нетрудно показать, что

$$\tilde{d}_1 = \tilde{d}_3 = 4/3, \quad \tilde{d}_2 = 2/3,$$

$$\lambda_1 = \lambda_3 = \sqrt{\tilde{d}_1} = 2/\sqrt{3}, \quad \lambda_2 = \sqrt{2/3}. \quad (12)$$

В качестве проверки отметим, что относительное изменение объема соответствует найденному ранее (8)

$$\Delta = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - 1 = \frac{4}{3} \sqrt{2/3} - 1 \approx 0,08866 \rightarrow 8,87\%. \quad (13)$$

Для главных значений тензора деформаций имеем:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = \lambda_1 - 1 = \frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \approx 0,155,$$

$$\varepsilon_2 = \lambda_2 - 1 = \sqrt{2/3} - 1 \approx -0,183. \quad (14)$$

Зная  $\lambda_i$ , из (4) и (11) легко находим матричное представление тензор  $\hat{O}$  в виде

$$O = \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (15)$$

Что соответствует повороту вокруг  $z \parallel [001]_\gamma$  на угол  $\varphi$

$$|\varphi| = \arccos \frac{1 + \sqrt{2}}{\sqrt{6}} \approx 9,74^\circ. \quad (16)$$

### Сравнение деформации Питча и деформации с инвариантной плоскостью

Собственные векторы тензора  $\Lambda$  совпадают с ребрами элементарной кубической ячейки аустенита  $\langle 001 \rangle_\gamma$ . Характер деформации аналогичен бейновской (два одинаковых растяжения и сжатие в ортогональном направлении), но значения отличаются от типичных для  $\alpha$ -мартенсита охлаждения в сплавах железа, поэтому деформационную часть тензора  $D$  мы условно назвали деформацией Питча.

Величины деформаций растяжения при деформации Питча  $\varepsilon_{1П} = \varepsilon_{3П} \approx 0,155$  заметно превышают соответствующие бейновские ( $\varepsilon_{1Б} \approx 0,131$ ),  $\varepsilon_{1П}/\varepsilon_{1Б} \approx 1,183$ . В результате, хотя модуль деформации сжатия меньше ( $\varepsilon_{2П}/\varepsilon_{2Б} \approx 0,184/0,2=0,92$ ), увеличение удельного объема при деформации Питча почти в 4 раза больше:

$$\delta_{П}/\delta_{Б} \approx 0,0887/0,024 \approx 3,7.$$

Угол поворота  $\varphi_{П} \approx 9,7^\circ$  при ОС Питча близок к значениям основного поворота (вокруг одной из осей  $\langle 110 \rangle$ ), приводящего к ОС Нишиямы. Для получения другого идеального ОС К-3 требуется дополнительный поворот (примерно на  $5^\circ$ ) вокруг одной из осей  $\langle 111 \rangle_\gamma$  [2]. Для реально наблюдаемого [10] ОС Гренингера-Трояно (ОС Г-Т) дополнительный поворот составляет  $2-3^\circ$ .

Таким образом, сравнение с кристаллогеометрическими схемами перестройки решетки не позволяет отдать предпочтение деформации Питча.

### Обсуждение результатов

Позднее полярное разложение (см., например, [9]), было выполнено, но значимых физических аргументов в пользу выделенности каких-либо ОС не приведено.

Это связано с тем, что фактически анализ [3, 9] проводился в русле формального кристаллогеометрического подхода [2, 6-8], не учитывающего ни стадию зародышеобразования, ни физическую реализацию быстрого (волнового) механизма управления ростом кристалла мартенсита. Достаточно полную картину формирования кристалла мартенсита дает динамическая теория [11-13]. Показано, что традиционно фиксируемые ОС, как и остальные морфологические признаки, находятся в хорошем соответствии с картиной наследования

волновым процессом, управляющим ростом кристалла, характера деформации аустенита в области старта МП. Причем наследуемая деформация непосредственно связана с упругими полями дислокаций, типичных для исходной фазы. Заметим, в динамической теории МП показано, что сдвиговая деформация является естественным следствием наложения продольных (или квазипродольных) деформаций. Поэтому нет необходимости интерпретации макросдвига как следствия распространения поперечных (сдвиговых) волн.

Большой объемный эффект предопределяет неконкурентоспособность деформации Питча по сравнению с вариантами перестройки, обладающими меньшими значениями  $\delta$ . В первую очередь, это утверждение относится к образованию кристаллов мартенсита первого поколения в объемах достаточно крупных зерен, когда толщины кристаллов имеют порядок 1 мкм. В связи с этим понятно, почему ОС Питча наблюдались в тонких фольгах, большая свободная поверхность которых не препятствует увеличению объема. С большой вероятностью можно утверждать, что появление ОС Питча при МП в крупных зернах аустенита связано с нанокристалликами мартенсита в областях между относительно крупными кристаллами первых поколений, обладающих традиционными ОС Гренингера-Трояно. Как обсуждалось в [14], аккомодационный «резерв» решетки допускает возникновение нанокристаллов.

На рис.3 приведена одна из упрощенных качественных схем расположения кристаллов мартенсита с ОС Питча. Стрелки указывают направления расширения кристаллов мартенсита при положительном объемном эффекте. Крупные кристаллы имеют ОС Г-Т.

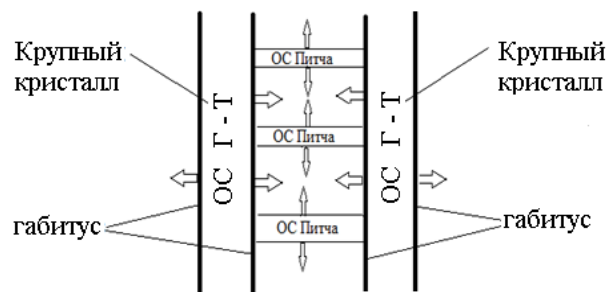


Рис.3. Качественная схема возможной локализации кристалликов с ОС Питча

Fig.3. Qualitative scheme of possible localization of crystals with Pitch OR

Отметим, что формирование нанокристаллов с высоким удельным объемом в области сильно искаженного релаксационными процессами остаточного аустенита должно вызывать затруднения с выявлением таких признаков как габитусная плоскость и макросдвиг. Поэтому определение ориентационных соотношений выступает на первый план.

Не исключено, что ОС, близкие к ОС Питча, возникают без выраженных габитусов мартенситных кристаллов за счет сильного искажения решетки остаточного аустенита между мартенситными кристаллами при преимущественном сжатии аустенита, обусловленном положительным объемным эффектом. Тогда обсуждаемые ОС лишь предположительно связаны с мартенситным превращением, гипотетически допускаемым при интерпретации картин разориентировок, получивших естественное широкое распространение после создания аппаратуры, базирующейся на расшифровке ориентаций с помощью эффекта обратного рассеяния электронов.

Заметим также, что отсутствие привычной морфологии с выделенным явно габитусом, может быть следствием формирования стержневидных кристаллов мартенсита [15].

### Заключение

1. Проведенный анализ показывает, что дисторсия Питча и связанные с ней ориентационные соотношения не играют ведущей роли при  $\gamma - \alpha$  мартенситном превращении, хотя и могут проявиться при формировании наномасштабных кристаллов между крупными кристаллами мартенсита первых поколений.

2. Представляет интерес подтверждение качественного вывода о нанокристалличности мартенсита, обладающего повышенными значениями деформации растяжения и, как следствие, повышенным удельным объемом, динамической теорией МП с описанием трехмерной пороговой деформации. Этому вопросу будет посвящена отдельная работа.

### Список литературы

1. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 238 с.
2. Wechsler M.S., Lieberman D.S., Read T.A. On the theory of the formation of martensite // *Journal of Metals*. 1953. P. 1503–1515.
3. Cayron C. One-step theory of fcc-bcc martensitic transformation // *Acta Cryst.* 2013. A69. P. 498–509.
4. Pitsch W. The martensite transformation in thin foils of iron-nitrogen alloys // *Phil. Mag.* 1959. N 4. P. 577–584.
5. Варлимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. М.: Наука, 1980. 205 с.
6. Bowles J.S., Mackenzie J.K. The crystallography of martensite transformations I // *Acta Metallurgica*. 1954. V. 2, N 1. P. 129–137.
7. Bowles J.S., Mackenzie J.K. The crystallography of martensite transformations II // *Acta Metallurgica*. 1954. V. 2, N 1. P. 138–147.
8. Bowles J.S., Mackenzie J.K. The crystallography of martensite transformations III. Face-centered cubic to body-centered tetragonal transformations // *Acta Metallurgica*. 1954. V. 2, N 3. P. 224–234.
9. Cayron C. Continuous atomic displacements and lattice distortion during fcc-bcc martensitic transformation // *Acta Mater.* 2015. V. 96. P. 189–202.
10. Greninger A.B., Troiano A.R. The mechanism of martensite formation // *Metal. Trans.* 1949. V. 185. P. 590–598.
11. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Основные принципы динамической теории реконструктивных мартенситных превращений // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2006. Т. 3, № 4. С. 67–70.
12. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Динамическая модель сверхзвукового роста мартенситных кристаллов // *УФН*. 2011. Т. 181, № 4. С. 345–364.
13. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Динамическая модель формирования двойникованных мартенситных кристаллов при  $\gamma - \alpha$  превращениях в сплавах железа. Екатеринбург: УГЛТУ, 2009. 98 с.
14. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Аккомодационное мартенситное превращение в нанокристаллическом состоянии // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2008. Т. 5, № 2. С. 40–44.
15. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Перспективные варианты инициации роста стержневидных кристаллов  $\alpha$ -мартенсита в сплавах железа тремя источниками упругих волн // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2016. № 5. С. 9–13.

**Информация об авторах**

М. П. Кащенко – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Уральского государственного лесотехнического университета; профессор кафедры высшей математики Института фундаментального образования Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина.

А. Г. Семеновых – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Уральского государственного лесотехнического университета.

А. В. Неведов – кандидат физико-математических наук, доцент кафедрой общей физики Уральского государственного лесотехнического университета.

Н. М. Кащенко – студент Физико-технологического института Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина.

В. Г. Чащина – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой высшей математики Института фундаментального образования Уральского федерального университета, профессор кафедры общей физики Уральского государственного лесотехнического университета.

**References**

1. Kurdyumov, G. V., Utevskii, L. M. & Entin, R. I. (1977). Transformations in Iron and Steel. Nauka, Moscow. P. 238. (In Russ.).
2. Wechsler, M. S., Lieberman, D. S. & Read, T. A. 1953. On the theory of the formation of martensite. *Journal of Metals*, 1503–1515.
3. Cayron, C. (2013). One-step theory of fcc-bcc martensitic transformation. *Acta Cryst.*, (A69), 498–509.
4. Pitsch, W. (1959). The martensite transformation in thin foils of iron-nitrogen alloys. *Phil. Mag.*, 4, 577–584.
5. Warlimont, H. & Delay, L. (1980). Martensitic Transformations in Copper-, Silver- and Gold-Based Alloys. Nauka, Moscow. P. 205. (In Russ.).
6. Bowles, J. S. & Mackenzie, J. K. (1954). The crystallography of martensite transformations I. *Acta Metallurgica*, 1(2), 129–137.
7. Bowles, J. S. & Mackenzie, J. K. (1954). The crystallography of martensite transformations II. *Acta Metallurgica*, 2(1), 138–147.

8. Bowles, J. S. & Mackenzie, J. K. (1954). The crystallography of martensite transformations III. Face-centered cubic to body-centered tetragonal transformations. *Acta Metallurgica*, 3(2), 224–234.

9. Cayron, C. (2015). Continuous atomic displacements and lattice distortion during fcc-bcc martensitic transformation. *Acta Mater.*, (96), 189–202.

10. Greninger, A. B. & Troiano, A. R. (1949). The mechanism of martensite formation. *Metal. Trans.*, (185), 590–598.

11. Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2006). Basic principles of the dynamic theory of reconstructive martensitic transformations. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(3), 67–70. (In Russ.).

12. Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2011). Dynamic model of supersonic martensitic crystal growth. *Phys. Usp.*, (54), 331–349. (In Russ.).

13. Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2012). Dynamic Theory of  $\gamma$ – $\alpha$  Transformation in Iron Based Alloys. Solving the Problem of the Formation of Twinned Martensite Crystals. Saarbrücken (Germany). Lambert Academic. P. 110. (In Russ.).

14. Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2008). Accommodation martensitic transformation in the nanocrystalline state. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(5), 40–44 (In Russ.).

15. Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2016). Promising variants of initiation of growth of rod-like crystals of  $\alpha$ -martensite in iron alloys by three sources of elastic waves. *Metal Science and Heat Treatment of Metals*, 5, 9–13. (In Russ.).

**Information about the authors**

M. P. Kashchenko – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Physics of the Ural State Forestry University; Professor of the Department of Higher Mathematics of the Ural Federal University.

A. G. Semenovykh – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor of the Department of Physics of the Ural State Forestry University.

A. V. Nefedov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor of the

*Department of Physics of the Ural State Forestry University.*

*N. M. Kashchenko – Student at the Physics and Technology Institute of the Ural Federal University, Department of Applied Mathematics and Theoretical Physics.*

*V. G. Chashchina – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Higher Mathematics of the Ural Federal University; Professor of the Department of Physics of the Ural State Forestry University.*

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 10.01.2022; одобрена после рецензирования 24.01.2022; принята к публикации 07.02.2022.

The article was received by the editorial board on 10 Jan. 22; approved after reviewing 24 Jan. 22; accepted for publication 07 Feb. 22.



Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19. № 1. С. 17–24  
Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS)). 2022; 1(19): 17–24

Научная статья  
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)  
УДК 538.913; 539.8  
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.002

## УПРУГИЕ ВОЛНЫ И ИХ СТОЛКНОВЕНИЯ С N-КРАУДИНАМИ В 3D КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ГЦК КРИСТАЛЛА Ni

Николай Николаевич Медведев<sup>1†</sup>, Михаил Дмитриевич Старостенков<sup>2</sup>,  
Павел Васильевич Захаров<sup>3</sup>, Маргарита Олеговна Сысоева<sup>4</sup>

<sup>1,4</sup> Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. Ползунова», ул. Трофимова, 27, 659305, Бийск, Россия

<sup>2</sup> Алтайский государственный технический университет им. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ул. Политехническая, 29, 195251, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет им. В.М. Шукшина, ул. Владимира Короленко, 53, 659333, Бийск, Россия

<sup>1</sup> nnm42@rambler.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-6040-6323>

<sup>2</sup> genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>

<sup>3</sup> zakharovpv1@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6410-1594>

<sup>4</sup> sysoeva.mo@bti.secna.ru

**Аннотация.** В данной работе посредством метода молекулярной динамики с использованием потенциала Морзе, рассматриваются условия возбуждения продольных упругих волн в различных направлениях и результаты их столкновений с N-краудионами в 3D компьютерной модели ГЦК решётки кристалла Ni. Известно, что любые возмущения в кристаллической решетке безграничного кристалла возбуждают лишь продольные волны. В тех случаях, когда модельная ячейка представляет собой вытянутый прямоугольный параллелепипед, продольная волна, распространяющаяся вдоль направления плотной упаковки атомов под углом к наиболее протяжённой стороне ячейки, испытывает многократные отражения от стенок, в результате чего у этой волны появляется поперечная составляющая относительно наиболее протяжённой грани модельной ячейки. Моделировалось встречное столкновение этой волны и обладающего сверхзвуковой скоростью N-краудиона, включающего в себя два или три междоузельных атома. Скорости N-краудионов варьировались в диапазоне от  $1,3 \cdot 10^4$  до  $1,8 \cdot 10^4$  м/с. Во всех случаях после столкновения N-краудиона с волной, имеющей поперечную составляющую, происходила перестройка N-краудиона в краудионный комплекс, ориентированный вдоль направления движения продольной волны, испытывающей многократные отражения от стенок модельной ячейки.

**Ключевые слова:** метод молекулярной динамики, упругие волны, краудион, краудионный комплекс, кристаллическая решётка.

---

**Для цитирования:** Медведев Н.Н., Старостенков М.Д., Захаров П.В., Сысоева М.О. Упругие волны и их столкновения с n-краудионами в 3D компьютерной модели ГЦК кристалла Ni // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 1. С. 17–24. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.002.

---

Original article

## ELASTIC WAVES AND THEIR COLLISIONS WITH N-CROWDIONS IN 3D COMPUTER MODEL OF HCC Ni CRYSTAL

Nikolay N. Medvedev<sup>1†</sup>, Mikhail D. Starostenkov<sup>2</sup>, Pavel V. Zakharov<sup>3</sup>,  
Margarita O. Sysoeva<sup>4</sup><sup>1,4</sup> Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University, Trofimov Str., 27, Biysk, 659305, Russia<sup>2</sup> I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia<sup>3</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Polytechnicheskaya Str., 29, St. Petersburg, 195251, Russia<sup>3</sup> Shukshin Altai State University for Humanities and Pedagogy, Vladimira Korolenko Str., 53, Biysk, 659333, Russia<sup>1</sup> nnm42@rambler.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-6040-6323><sup>2</sup> genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613><sup>3</sup> zakharovpvl@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6410-1594><sup>4</sup> sysoeva.mo@bti.secna.ru

**Abstract.** In this paper the conditions of excitation of longitudinal elastic waves in different directions and the results of their collisions with N-crowdions in a three-dimensional computer model of the HCC lattice of Ni crystal are considered by molecular dynamics using the Morse potential. It is known that any perturbations in the crystal lattice of a boundless crystal excite only longitudinal waves. When the model cell is an elongated rectangular parallelepiped, the longitudinal wave propagating along the direction of the dense packing of atoms at an angle to the most elongated side of the cell experiences multiple reflections from the walls resulting in a transverse component of this wave relative to the longest face of the model cell. A counter collision of this wave with N-crowdion having supersonic velocity and consisting of two or three interstitial atoms was modeled. The velocities of N-crowdions ranged from  $1.3 \cdot 10^4$  to  $1.8 \cdot 10^4$  m/s. In all cases, after N-crowdion collision with a wave having a transverse component, N-crowdion was rearranged into a crowding complex oriented along the direction of the longitudinal wave, which experienced multiple reflections from the walls of the model cell.

**Keywords:** molecular dynamics method, elastic waves, crowdion, crowdion complex, crystal lattice.

**For citation:** Medvedev, N. N., Starostenkov, M. D., Zakharov, P.V. & Sysoeva, M. O. (2022). Elastic waves and their collisions with N-crowdions in 3D computer model of HCC Ni crystal. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(19), 17–24. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.002.

## Введение

Настоящая работа посвящена исследованию условий возникновения упругих волн, распространяющихся в различных направлениях, и их взаимодействия с N-краудионами в 3D кристаллической ГЦК решётке никеля.

Междоузельный атом, находящийся в плотноупакованном ряду кристалла вызывает локальное сгущение атомов, которое называется краудионом. Этот дефект кристаллической решётки обладает высокой подвижностью, скорость его перемещения вдоль плотноупакованного ряда может значительно превышать скорость звука, в связи с чем он играет заметную роль в переносе массы и энергии в неравновесных процессах, к которым относятся, например, термообработка [1], пластическая деформация [2], радиационное воздействие [3-8], и др. В работах [9, 10] предложена концепция N-краудиона, в [11-15] это идея получила разви-

тие. От обычного краудиона [16-18] N-краудион отличается тем, что образуется не одним, а несколькими междоузельными атомами, находящимися в одном плотноупакованном ряду, и он также может обладать высокой скоростью. Очевидно, что такая «кооперация» междоузельных атомов добавляет им инертности, и как следствие, увеличивает дальность переноса энергии и массы внутри кристалла. Поэтому перемещение N-краудионов может выступать как один из механизмов, вызывающих эффект дальнего действия, и эффект «малых доз» [19], например, в ионно-имплантированных металлических материалах [20, 21].

В настоящее время существует большое количество работ, посвященных явлениям, тесно связанным с упругими волнами в твердых телах. Так авторы ряда работ считают, что направленный дрейф дефектов кристаллической решетки при внешних воздействиях вызывают

упругие волны, возникающие при рекомбинации неустойчивых пар Френкеля [22, 23].

Поле упругих деформаций, возникающее при прохождении по кристаллу акустических волн, очевидно, оказывает влияние на диффузию атомов. Это обусловлено возникновением дрейфовой составляющей потока атомов под действием градиента механических напряжений [24, 25].

Волны могут возбуждаться по разным причинам. При радиационном воздействии источником акустических волн могут являться термические пики [26, 27]. С механизмом термического пика связано также возбуждение волн при лазерном воздействии на кристалл [28]. Локально разогретая область пика оказывает давление на окружающие атомные плоскости. Упругие волны могут также возникать в процессе образования, перестройки и рекомбинации дефектов решетки [29-32].

Исследования, результаты которых изложены в указанных публикациях, проводились либо экспериментально, либо теоретически по-

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^z \eta_i U_{V=V_0} = E_S, \quad \frac{1}{2} \sum_{i=1}^z \eta_i \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V=V_0} = 0, \quad K_0 = -V_0 \cdot \left( \frac{\partial P_S}{\partial V} \right),$$

где  $\eta_i$  – число атомов в  $i$  – координационной сфере,  $z$  – число учитываемых сфер,  $E_S$  – энергия сублимации атомов кристалла при нуле Кельвин,  $K_0$  – объемный модуль упругости,  $P_S$  – давление изоэнтропического сжатия,  $V_0$  и  $V$  – удельные объемы в начальном и деформированном состояниях.

Взаимодействие N-краудионов с упругими продольными и поперечными волнами изучался в ячейках, представляющих собой прямоугольный параллелепипед, размером  $50 \times 12 \times 6$  атомов.

В начальный момент времени скорость атомов ячейки задавалась равной нулю. На торцевые границы исследуемых ячеек накладывались периодические, на границы вдоль оси X «жесткие» условия (см. рис.1а). В ячейках создавалась начальная конфигурация точечных дефектов.

Параметры потенциала Морзе были следующими,  $D=0,4705$  эВ,  $\alpha=1,366 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\beta=41,0494$ ,  $a=3,52 \text{ \AA}$ . Визуализировалась одна из плоскостей (111) кристалла с ГЦК решёткой.

Существует несколько способов получения упругих волн в модельной ячейке, которые в той или иной мере соответствуют процессам,

средством математических моделей. В [33] с помощью компьютерного моделирования показано влияние упругих продольных и поперечных волн на дрейф точечных дефектов.

Упругие волны и N-краудионы, очевидно, играют важную роль в транспорте массы и энергии в кристалле. Изучение взаимодействия их друг с другом представляет несомненный интерес.

## Методы

Компьютерные эксперименты проводились методом молекулярной динамики в трехмерных моделях ГЦК кристаллических решеток никеля. Параметры потенциалов Морзе,  $U(r) = D\beta \exp(-\alpha r)[\beta \exp(-\alpha r) - 2]$ , посредством которого атомы модельной решетки взаимодействовали между собой, рассчитывались с учетом 7 координационных сфер, с помощью системы уравнений:

протекающим в реальных кристаллах. Например, внешнее механическое воздействие моделируется путём придания некоторой начальной скорости граничным атомам расчетного блока или путём их смещения вдоль выбранного направления. Ионная имплантация моделируется размещением междоузельных атомов в кристаллическую решётку. При этом они вызывают некое подобие термических пиков. Если их расположить достаточно близко друг от друга вдоль относительно прямой линии или плоскости, они могут породить и ударную волну. В этом случае для получения упругих волн энергию атомов уменьшают путем обнуления скоростей в течение некоторого количества шагов интегрирования.

## Результаты и обсуждения

Любое возмущение в какой-либо точке кристалла вызывает возбуждение продольной волны, чей фронт, как правило, имеет некое подобие сферы. Следует подчеркнуть, что в «бесконечном» во все стороны кристалле возможно распространение только продольной волны.

Если продольны волны распространяются в ограниченном пространстве, то возможно по-

явление поперечной составляющей смещения атомов, до которых дошло возмущение. Наиболее чётко это просматривается в случае, когда кристалл имеет форму вытянутого прямоугольного параллелепипеда и представляет собой некий аналог волновода, в котором волны распространяются вдоль наиболее протяжённой стороны.

На рис.1а атомам, расположенным на левой грани расчётной ячейки, которая имеет форму прямоугольного параллелепипеда, сообщили смещение вдоль ряда плотной упаковки, ориентированного под углом  $60^\circ$  к горизонтальной поверхности модельной ячейки. На рисунке они обозначены цифрой 1. Отрезками показаны начальные смещения атомов и их смещения при распространении волн. Масштаб отрезков смещения по сравнению с реальными смещениями 10:1 на первых двух рисунках, на третьем рисунке масштаб 1:1.

На первом рисунке показаны волны, возникающие в результате возвращения на место смещённых атомов, задающих начальные условия. Они распространяются не только вдоль рядов плотной упаковки под углом  $60^\circ$  к горизонтальным граням, но и вдоль горизонтальных граней ячейки.

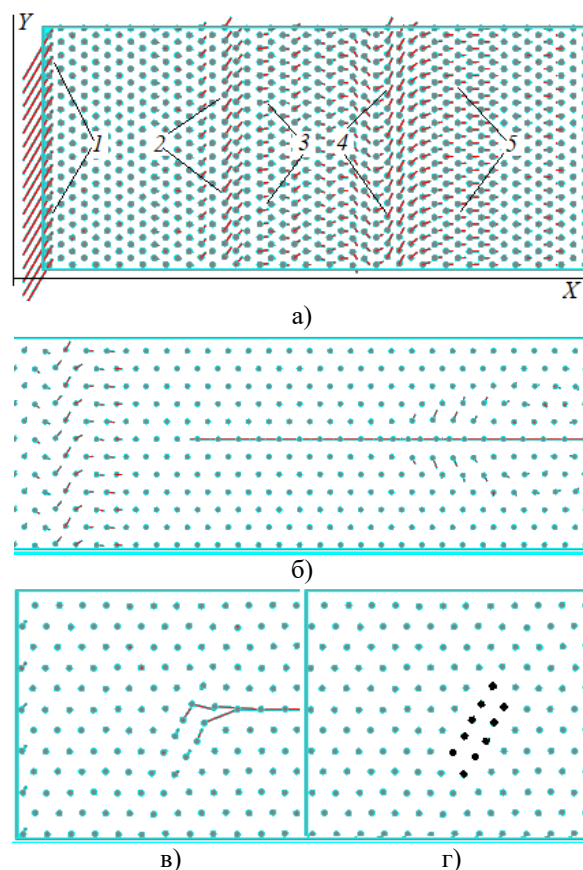
Таким образом, одна продольная волна распространяется вдоль горизонтальных плотноупакованных рядов атомов (рис.1а), другая распространяется вдоль плотно упакованных рядов, ориентированных под углом  $60^\circ$  к ним, назовём её отражаемой, поскольку она многократно отражается от верхней и нижней грани модельной ячейки. В итоге обе волны распространяются вдоль горизонтального направления с разными скоростями. Для волны, испытывающей многократные отражения, смещения атомов, до которых дошло возмущение, имеют вертикальную составляющую, относительно оси X (рис.1а).

На рис.1а волны, продольная 5 и отражаемая 4 на рис.1 возникают в начальный момент, когда смещённые атомы отталкиваются от своих ближайших соседей. Продольная 3 и отражаемая 2 возбуждаются, когда смещённые атомы, разогнавшись, наталкиваются на стоящих впереди соседние атомы. В обоих случаях продольная волна движется впереди поперечной.

На рис.1б показано встречное движение отражаемой волны и обладающего сверхзвуковой скоростью N-краудиона, включающего в себя два междоузельных атома.

Модельные эксперименты проводились с N-краудионами, включающими в себя от двух до трёх междоузельных атомов. Скорости этих

атомов варьировались в диапазоне от  $1,3 \cdot 10^4$  до  $1,8 \cdot 10^4$  м/с. Во всех случаях после столкновения N-краудиона с отражаемой волной, происходила перестройка N-краудиона в краудионный комплекс (рис.1в,г). Причем последний принял ориентацию вдоль направления плотной упаковки вдоль которой распространялась отражаемая волна. Столкновение N-краудиона с продольными волнами происходит без видимых последствий.



**Рис.1.** Сечение трехмерного модельного кристалла Ni плоскостью (111). а) Цифрой 1 отмечены начальные смещения атомов. 3 и 5 – продольные волны, 2 и 4 – поперечные волны, смещения атомов показаны в масштабе 10:1. б) Встречное движение поперечной волны и N-краудиона. Смещения атомов в масштабе 10:1. в) Процесс перестроения N-краудиона в краудионный комплекс, масштаб 1:1. г) Конечная конфигурация образовавшегося краудионного комплекса

**Fig.1.** Cross-section of a three-dimensional Ni model crystal by plane (111). (a) The number 1 marks the initial displacements of the atoms. 3 and 5 are longitudinal waves, 2 and 4 are transverse waves, displacements of the atoms are on a scale 10:1. (b) Counter-motion of the transverse wave and the N-crowdion. Displacements of atoms on scale 10:1. (c) Process of rearrangement of N-crowdion into crowdions complex, scale 1:1. (d) Final configuration of the formed crowdions complex

### Заключение

В данной работе методом молекулярной динамики исследовались условия возбуждения упругих волн и их взаимодействие с N-краудионами в модельной ГЦК решетке Ni.

В процессе анализа результатов модельных экспериментов было установлено, что любые возмущения в бесконечной кристаллической решетке возбуждают лишь продольные волны. Возбуждение упругих волн, имеющих поперечную составляющую, возможно при определенных начальных и граничных условиях. В тех случаях, когда модельная ячейка представляет собой вытянутый прямоугольный параллелепипед, продольная волна, распространяющаяся вдоль направления плотной упаковки атомов под углом к наиболее протяженной грани ячейки, испытывает многократные отражения от горизонтальных граней ячейки. Столкновение N-краудиона, (распространяющегося вдоль горизонтального плотноупакованного ряда атомов) с такой волной приводит к перестройке N-краудиона в краудионный комплекс, ориентированный вдоль направления распространения продольной волны, испытывающей многократные отражения.

### Список литературы

1. Mehrer H., *Diffusion in Solids*. Springer-Verlag, Berlin. 2007. 645 p.
2. Indenbom V.L. Interstitial (crowdion) mechanism of plastic deformation and failure // *JETP Lett.* 1970. V. 12. P. 369–371.
3. Pokropivny V.V., Skorokhod V.V., Pokropivny A.V. Adhesive phenomena at the alpha-Fe inter-face during nanoindentation, stretch and shock // *Model. Simul. Mater. Sc.* 1997. 5. P. 579.
4. Natsik V.D., Smirnov S.N. Dislocations and crowdions in two-dimensional crystals. Part III: Plastic deformation of the crystal as a result of defect movement and defect interaction with the field of elastic stresses // *Low Temperature Physics*. 2016. V. 42. P. 207.
5. Kiritani M. Similarity and difference between fcc, bcc and hcp metals from the view point of point defect cluster formation // *J. Nucl. Mater.* 2000. V. 276. P. 41.
6. Salehinia I., Bahr D.F. The impact of a variety of point defects on the inception of plastic deformation in dislocation free metals // *Scripta Mater.* 2012. V. 66. P. 339.
7. Kononenko V.G., Bogdanov V.V., Turenko A.N., Volosyuk M.A., Volosyuk A.V. The role of crowdion mass transfer in relaxation processes near hard concentrators // *Probl. At. Sci. Tech.* 2016. V. 104. P. 15.
8. Korbel A., Bochniak W. Stratified plastic flow in metals // *Int. J. Mech. Sci.* 2017. V. 128. P. 269.
9. Медведев Н.Н., Старостенков М.Д., Корзникова Е.А., Дмитриев С.В. Многочастичные краудионные столкновения // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2016. Т. 13, № 3. С. 321–325.
10. Dmitriev S.V., Medvedev N.N., Chetverikov A.P., Zhou K., Velarde M.G. Highly Enhanced Transport by Supersonic N-Crowdions // *Phys. Status Solidi*. 2017. V. 11. P. 1700298.
11. Korznikova E., Sunagatova I., Bayazitov A., Semenov A., Dmitirev S. Effect of interatomic potentials on mass transfer by supersonic 2-crowdions // *Letters on Materials*. 2019. V. 9. P. 386–390.
12. Bayazitov A.M., Dmitriev S.V., Zakharov P.V., Shepelev I.A., Fomin S.Y., Korznikova E.A. Features of mass transfer by N-crowdions in fcc Ni<sub>3</sub>Al lattice // *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.* 2019. P. 012033.
13. Korznikova E.A., Shepelev I.A., Chetverikov A.P., Dmitriev S.V., Fomin S.Y., Zhou K. Dynamics and Stability of Subsonic Crowdion Clusters in 2D Morse Crystal // *J. Exp. Theor. Phys.* 2018. V. 127. P. 1009–1015.
14. Shepelev I.A., Korznikova E.A., Bachurin D.V., Semenov A.S., Chetverikov A.P., Dmitriev S.V. Supersonic crowdion clusters in 2D Morse lattice // *Phys. Lett. A*. 2020. V. 384. P. 126032.
15. Сунгатова И.П., Семёнов А.С., Баязитов А.М., Корзникова Е.А. Динамика сверхзвуковых 2-краудионов в нелинейных двумерных решетках // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2019. Т. 16, № 4. С. 482–488.
16. Markidonov A.V., Starostenkov M.D., Potekatev A.I., Kalugina V.V., Medvedev N.N., Neverova T.I., Barchuk A.A. The Behavior of Crowdions and Their Complexes in Weakly States of Materials // *Russian Physics Journal*. 2012. V. 54(11). P. 1241–1248.
17. Медведев Н.Н., Старостенков М.Д., Маркидонов А.В., Захаров П.В. Фокусирующиеся и краудионные столкновения атомов в трёхмерной модели упорядоченного сплава CuAu со сверхструктурой L<sub>11</sub> // *Перспективные Материалы*. 2011. № 12. С. 321–326.

18. Iskandarov A.M., Dmitriev S.V., Medvedev N.N., Zakharov P.V. Crowdion Mobility and Self Focusing in 3D and 2D Nickel // *Computational Materials Science*. 2009. V. 47(2). P 429–431.

19. Мамонтов А.П., Чернов И.П. Эффект малых доз ионизирующего излучения. М.: Энергоатомиздат, 2001. 286 с.

20. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах. НТЛ, Томск, 2004. 326 с.

21. Psakh'e S.G., Zol'nikov K.P., Kadyrov R.I., Rudenski G.E., Sharkeev Yu.P. The Possibility of forming Soliton-Like Pulses During Implantation // *Technical Physics Letters*, 1999. V. 25 (3). P. 209–211.

22. Мирзаде Ф, Шелепин Л.А. Уединенные концентрационные волны точечных дефектов при импульсном лазерном воздействии // *Письма в ЖТФ*. 1999. Т. 25,(16). С. 90–95.

23. Алалыкин А.С., Крылов П.Н, Федотова И.В., Федотов А.Б. Влияние обработки ионами Ag низких энергий на характеристики рабочей и тыльной сторон подложки монокристаллического GaAs // *ФТП*. 2003. Т. 37.(4). С. 465–468.

24. Еремеев В.С. Диффузия и напряжения. М.: Энергоатомиздат, 1984. 184 с.

25. Косевич А.М. Основы механики кристаллической решетки. М.: Наука, 1972. 280 с.

26. Павлов П.В., Скупов В.Д., Тетельбаум Д.И. О роли механических напряжений и упругих волн в структурных превращениях в кристалле при ионной бомбардировке и последующем отжиге // *Физика и химия обработки материалов*. 1987. Т. 6. С. 19–24.

27. Лямшев Л.М. Радиационная акустика // *УФН*. 1992. Т. 162(4). С. 43–94.

28. Бекренев А.Н., Камашев А.В., Путилин В.А. Массоперенос в металлах при короткоимпульсном лазерном воздействии // *Письма в ЖТФ*. 1993. Т. 19(13). С. 14–15.

29. Инденбом В.Л. Новая гипотеза о механизме радиационно-стимулированных процессов // *Письма в ЖТФ*. 1979. Т. 5(8). С. 489–492.

30. Хабибулаев П.К., Оксепдлер Б.А., Пахаруков Ю.Ф. Механизм радиационной тряски в структурно-неупорядоченных веществах // *ФТТ*. 1986. Т. 28. С. 3132–3133.

31. Павлов П.В., Семин Ю.А., Скупов В.Д., Тетельбаум Д.И. Влияние упругих волн, возникающих при ионной бомбардировке, на струк-

турное совершенство полупроводниковых кристаллов // *ФТП*. 1986. Т. 20(3). С. 503–507.

32. Медведев Н.Н., Старостенков М.Д., Маркидонов А.В., Захаров П.В. Волны, возникающие при рекомбинации пар Френкеля в двумерных модельных решетках металлов и их влияние на дрейф агрегатов точечных дефектов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2009. Т. 6, №2. С. 8–13.

### Информация об авторах

*Н. Н. Медведев – доктор физико-математических наук, профессор Бийского технологического института.*

*М. Д. Старостенков – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, профессор Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*П. В. Захаров – доктор физико-математических наук, профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, профессор, Алтайского государственного гуманитарно-педагогического университета им. В.М. Шукшина.*

*М. О. Сысоева – кандидат физико-математических наук, доцент Бийского технологического института.*

### References

1. Mehrer, H. (2007). *Diffusion in Solids*. Springer-Verlag, Berlin. P. 645.

2. Indenbom, V. L. (1970). Interstitial (crowdion) mechanism of plastic deformation and failure. *JETP Lett.*, (12), 369–371.

3. Pokropivny, V. V., Skorokhod, V. V. & Pokropivny, A. V. (1997). Adhesive phenomena at the alpha-Fe inter-face during nanoindentation, stretch and shock. *Model. Simul. Mater. Sc.*, 5, P. 579.

4. Natsik, V. D. & Smirnov, S. N. (2016). Dislocations and crowdions in two-dimensional crystals. Part III: Plastic deformation of the crystal as a result of defect movement and defect interaction with the field of elastic stresses. *Low Temperature Physics*, (42), 207.

5. Kiritani, M. (2000). Similarity and difference between fcc, bcc and hcp metals from the view point of point defect cluster formation. *J. Nucl. Mater.*, (276), P. 41.

6. Salehinia, I. & Bahr, D. F. (2012). The impact of a variety of point defects on the inception

of plastic deformation in dislocation free metals. *Scripta Mater.*, 66, 339.

7. Kononenko, V. G., Bogdanov, V. V., Turenko, A. N., Volosyuk, M. A. & Volosyuk A. V. (2016). The role of crowdion mass transfer in relaxation processes near hard concentrators. *Probl. At. Sci. Tech.*, (104), 15.

8. Korbek, A. & Bochniak, W. (2017). Stratified plastic flow in metals. *Int. J. Mech. Sci.*, (128), 269.

9. Medvedev, N. N., Starostenkov, M. D., Korznikova, E. A. & Dmitriev, S. V. (2016). Multi-particle crowdion collisions. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 3(13), 321–325. (In Russ.).

10. Dmitriev, S. V., Medvedev, N. N., Chetverikov, A. P., Zhou, K. & Velarde, M. G. (2017). Highly Enhanced Transport by Supersonic N-Crowdions. *Phys. Status Solidi*, (11), 1700298.

11. Korznikova E., Sunagatova I., Bayazitov A., Semenov A. & Dmitirev S. (2019). Effect of interatomic potentials on mass transfer by supersonic 2-crowdions. *Letters on Materials*, (9), 386–390.

12. Bayazitov, A. M., Dmitriev, S. V., Zakharov, P. V., Shepelev, I. A., Fomin, S. Y. & Korznikova, E. A. (2019). Features of mass transfer by N-crowdions in fcc Ni<sub>3</sub>Al lattice. *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.*, 012033.

13. Korznikova, E. A., Shepelev, I. A., Chetverikov, A. P., Dmitriev, S. V., Fomin, S. Y. & Zhou, K. (2018). Dynamics and Stability of Subsonic Crowdion Clusters in 2D Morse Crystal. *J. Exp. Theor. Phys.*, (127), 1009–1015.

14. Shepelev, I. A., Korznikova, E. A., Bachurin, D. V., Semenov, A. S., Chetverikov, A. P. & Dmitriev, S. V. (2020). Supersonic crowdion clusters in 2D Morse lattice. *Phys. Lett. A.*, (384), 126032.

15. Sungatova, I. R., Semenov, A. S., Bajazitov, A. V. & Korznikova, E. A. (2019). Dynamics of Supersonic 2-Crowdions in Nonlinear Two-Dimensional Lattices. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 16, 482–488. (In Russ.).

16. Markidonov, A. V., Starostenkov, M. D., Potekatev, A. I., Kalugina, V. V., Medvedev, N. N., Neverova, T. I. & Barchuk, A. A. (2012). The Behavior of Crowdions and Their Complexes in Weakly States of Materials. *Russian Physics Journal*, 54(11), 1241–1248.

17. Medvedev, N. N., Starostenkov, M. D., Markidonov, A. V. & Zakharov, P. V. (2011). Self-focusing and crowding collisions of atoms in a three-dimensional model of an ordered CuAu alloy with superstructure L<sub>11</sub>. *Pespektivnye Materialy (Promising materials)*, 12, 321–326. (In Russ.).

18. Iskandarov, A. M., Dmitriev, S. V., Medvedev, N. N. & Zakharov, P. V. (2009). Crowdion Mobility and Self Focusing in 3D and 2D Nickel. *Computational Materials Science*, 47(2), 429–431.

19. Mamontov, A. P. & Chernov, I. P. (2001). Effect malykh doz ioniziruyshchego izlucheniya. *Energoatomizdat, Moscow*. P. 286. (In Russ.).

20. Didenko, A. N., Sharkeev, Y. P., Kozlov, E. V. & Ryabchikov, A. I. (2004). Long-range effects in ion-implanted metallic materials. *NTL, Tomsk*. P. 326. (In Russ.).

21. Psakh'e, S. G., Zol'nikov, K. P., Kadyrov, R. I., Rudenski, G. E. & Sharkeev, Yu. P. (1999). The Possibility of forming Soliton-Like Pulses During Implantation. *Technical Physics Letters*, 25(3), 209–211.

22. Mirzadeh, F. & Shelepin, L. A. (1999). Solitary concentration waves of point defects in pulsed laser exposure. *Pisma v GTF (Technical Physics letters)*, 25(16), 90–95. (In Russ.).

23. Alalalykin, A. C., Krylov, P. N., Fedotova, I. V. & Fedotov, A. B. (2003). Effect of low-energy Ar ion treatment on the working and backside characteristics of GaAs single-crystal substrates. *Physics and Technics of Semiconductors*, 37(4), 465–468. (In Russ.).

24. Eremeev, V. C. (1984). Diffusion and stresses. *Energoatomizdat, Moscow*. P. 184. (In Russ.).

25. Kosevich, A. M. (1972). Fundamentals of lattice mechanics. *Nauka, Moscow*. P. 280. (In Russ.).

26. Pavlov, P. V., Skupov, V. D. & Tetelbaum, D. I. (1987). On the role of mechanical stresses and elastic waves in structural transformations in a crystal during ion bombardment and subsequent annealing. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*, (6), 19–24.

27. Lyamshev, L. M. (1992). Radiation acoustics. *Sov. Phys. Usp.*, 35(4), 276–302.

28. Bekrenev, A. N., Kamashev, A. V. & Putilin, A. V. (1993). Mass transfer in metals during short-pulse laser exposure. *Pisma v GTF (Technical Physics letters)*, 19(13), 14–15. (In Russ.).

29. Indenbom, V. L. (1979). A new hypothesis on the mechanism of radiation-stimulated proc-

esses. *Pisma v GTF (Technical Physics letters)*, 5(8), 489–492. (In Russ.).

30. Khabibulaev, P. K., Okcepdler, B. A. & Pakharukov, Y. F. (1986). Mechanism of radiation shaking in structurally disordered substances. *Phisika Tverdogo tela (Physics of the Solid State)*, 28, 3132–3133. (In Russ.).

31. Pavlov, P. V., Semin, J. A., Skupov, V. D. & Tetelbaum, D. I. (1986). Influence of Elastic Waves Generated by Ion Bombardment on the Structural Perfection of Semiconductor Crystals. *Physics and Technics of Semiconductors*, 20(3), 503–507. (In Russ.).

32. Medvedev, N. N., Starostenkov, M. D., Markidonov, A. V. & Zakharov, P. V. (2009). Waves arising from the recombination of Frenkel pairs in two-dimensional model metal lattices and their influence on the drift of point defect aggregates. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(6), 8–13.

### **Information about the authors**

*N. N. Medvedev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Biysk Technological Institute (branch) of the Altai State Technical University.*

*M. D. Starostenkov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Chief Researcher, Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

*P. V. Zakharov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Professor of the Shukshin Altai State University for Humanities and Pedagogy.*

*M. O. Sysoeva – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Docent of the Biysk Technological Institute (branch) of the Altai State Technical University.*

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 17.01.2022; одобрена после рецензирования 27.01.2022; принята к публикации 08.02.2022.

The article was received by the editorial board on 17 Jan. 22; approved after reviewing 27 Jan. 22; accepted for publication 08 Feb. 22.



Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 536.424.1

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.003

## ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ $\gamma - \alpha$ МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ЗНАЧЕНИИ ОБЪЕМНОГО ЭФФЕКТА

Михаил Петрович Кащенко<sup>1†</sup>, Анна Геннадьевна Семеновых<sup>2</sup>,  
Алексей Викторович Нефедов<sup>3</sup>, Надежда Михайловна Кащенко<sup>4</sup>, Вера Геннадиевна Чашина<sup>5</sup>

<sup>1,4,5</sup> Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 2, 620002, Екатеринбург, Россия

<sup>1,2,3,5</sup> Уральский государственный лесотехнический университет, ул. Сибирский тракт 37, 620100, Екатеринбург, Россия

<sup>1</sup> mpk46@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-2611-2858>

<sup>2</sup> semenovyhag@m.usfeu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3467-1833>

<sup>3</sup> a.nefedov@live.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1526-9163>

<sup>4</sup> nad.kashenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2362-5567>

<sup>5</sup> vera.chashina.77@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7480-2562>

**Аннотация.** Для  $\gamma - \alpha$  мартенситного превращения (МП) в сплавах на основе железа выполнен анализ возможности волнового управления ростом мартенситных кристаллов для случаев повышенного значения относительного увеличения объема. В качестве базовых для сравнения с типичной бейновской деформацией используются главные деформации, соответствующие тензору дисторсии Питча. Основное внимание уделяется анализу мартенситных кристаллов стержневидной формы, рост которых управляется тремя продольными волнами, распространяющимися вдоль ортогональных осей симметрии четвертого порядка. Показано, что согласование с величинами главных деформаций достигается при учете закона дисперсии волн. Отмечается возможность описания подобных деформаций в схемах трехмерной деформации, включающей тонкую структуру двойников превращения и предельный вариант формирования вырожденной дислокационной структуры. Однако данные о межфазных ориентационных соотношениях Питча хорошо согласуются именно с трех-волновой схемой формирования стержневидных кристаллов. Причем групповая скорость, как минимум, одной из волн относится к коротковолновому диапазону, что приводит к размеру управляющего волнового фронта в направлении деформации сжатия  $\approx 1,6$  нм. Учет стержневидного морфотипа нанокристаллов мартенсита представляется перспективным при интерпретации механизма образования периферической зоны линзовидных кристаллов.

**Ключевые слова:** мартенситные превращения, деформация Питча, волновое управление ростом кристалла, закон дисперсии волн, стержневидные нанокристаллы.

**Благодарности:** Авторы признательны участникам XXII Зимней школы по механике сплошных сред за обсуждение части результатов работы. Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования России за поддержку в выполнении государственного задания № 075-00243-20-01 от 26.08.2020 в рамках темы «Экологические аспекты рационального природопользования».

**Для цитирования:** Кащенко М.П., Семеновых А.Г., Нефедов А.В., Кащенко Н.М., Чашина В.Г. Динамическая модель нанокристаллической реализации  $\gamma - \alpha$  мартенситного превращения при повышенном значении объемного эффекта // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 1. С. 25–31. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.003.

Original article

**DYNAMIC MODEL OF NANOCRYSTALLINE REALIZATION OF  $\gamma - \alpha$  MARTENSITIC TRANSFORMATION WITH INCREASED VOLUME EFFECT****Mikhail P. Kashchenko<sup>1†</sup>, Anna G. Semenovych<sup>2</sup>, Alexey V. Nefedov<sup>3</sup>, Nadezhda M. Kashchenko<sup>4</sup>, Vera G. Chashchina<sup>5</sup>**<sup>1, 4, 5</sup> Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Mira Str., 19, Yekaterinburg, 620002, Russia<sup>1, 2, 3, 5</sup> Ural State Forest Engineering University, Sybirskiy Tract Str., 37, Yekaterinburg, 620100, Russia<sup>1</sup> mpk46@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-2611-2858><sup>2</sup> semenovychag@m.usfeu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3467-1833><sup>3</sup> a.nefedov@live.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1526-9163><sup>4</sup> nad.kashchenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2362-5567><sup>5</sup> vera.chashchina.77@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7480-2562>

**Abstract.** For the  $\gamma - \alpha$  martensitic transformation (MT) in iron-based alloys, an analysis is made of the possibility of wave control of the growth of martensite crystals for cases of an increased value of the relative increase in volume. The principal deformations corresponding to the Pitch distortion tensor are used as the basis for comparison with the typical Bane deformation. The main attention is paid to the analysis of rod-shaped martensitic crystals, the growth of which is controlled by three longitudinal waves propagating along orthogonal axes of symmetry of the fourth order. It is shown that agreement with the values of the main deformations is achieved when the law of wave dispersion is taken into account. The possibility of describing such deformations in three-dimensional deformation schemes, including the fine structure of transformation twins and the limiting variant of the formation of a degenerate dislocation structure, is noted. However, the data on the Pitch interfacial orientational relations are in good agreement with the three-wave scheme of the formation of rod-like crystals. Moreover, the group velocity of at least one of the waves belongs to the short-wavelength range, which leads to the size of the control wavefront in the direction of compression deformation  $\approx 1.6$  nm. Taking into account the rod-like morphotype of martensite nanocrystals seems promising in interpreting the mechanism of formation of the peripheral zone of lenticular crystals.

**Keywords:** martensitic transformations, Pitch deformation, wave control of crystal growth, wave dispersion law, rod-shaped nanocrystals.

**Acknowledgements:** The authors are grateful to the participants of the XXII Winter School on Continuum Mechanics for a discussion of some of the results of this work. The authors express their gratitude to the Ministry of Science and Higher Education of Russia for their support in the execution of state assignment No. 075-00243-20-01 dated 26.08.2020 within the framework of the theme FEUG-2020-0013 «Environmental aspects of rational nature management».

**For citation:** Kashchenko, M. P., Semenovych, A. G., Nefedov, A. V., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2022). Dynamic model of nanocrystalline realization of  $\gamma - \alpha$  martensitic transformation with increased volume effect. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(19), 25–31. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.003.

**Введение**

Типичным для сплавов на основе железа с достаточно крупными зернами аустенита ( $\sim 100$  мкм) является  $\gamma - \alpha$  мартенситное превращение (МП), протекающее кооперативным путем при охлаждении и обладающее ярко выраженными признаками фазовых переходов I рода [1]. Для реконструктивных МП (к которым относится  $\gamma - \alpha$  МП), симметрии исходной и конечной фаз не находятся в соотношении соподчинения. Особенности  $\gamma - \alpha$  МП, включая высокую (сверхзвуковую) скорость роста мартенситных кристаллов, адекватно описывает динамическая теория, объяснившая физиче-

скую природу кооперативного механизма роста [2-4]. Процесс формирования кристалла пластинчатой формы стартует с возникновения в упругом поле дислокационного центра зарождения (ДЦЗ) начального возбужденного состояния (НВС). Колебания в области НВС порождают управляющий волновой процесс (УВП), несущий пороговую деформацию для начала МП. Поперечные размеры  $d_{1,2}$  НВС в форме вытянутого параллелепипеда порядка сотой доли от среднего междислокационного расстояния. Выполняется условие  $d_{1,2} < \lambda_{1,2}/2$ , где  $\lambda_{1,2}$  – длины пары волн, входящих в составе УВП. Такая пара квазипродольных волн (точ-

нее, волновых пучков) обеспечивает возможность быстрого (со скоростью равной векторной сумме скоростей волн) формирования кристалла мартенсита в области наложения пороговых деформаций (растяжение в  $\vec{\xi}_1$ -направлении и сжатие в  $\vec{\xi}_2$ -направлении) и задает ориентацию габитуса. Этот процесс иллюстрируется на рис.1.

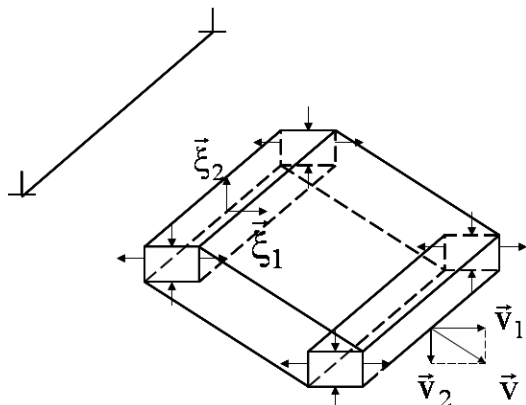


Рис.1. Волновая модель управления ростом мартенситного кристалла (без учета двойников превращения)

Fig.1. Wave model of growth control martensite crystal (excluding transformation twins)

Кроме относительно длинноволновых управляющих  $\ell$ -волн (от английского «long»), задающих габитус кристалла, в состав УВП включаются и более коротковолновые  $s$ -волны (от английского «shot»), обеспечивающие формирование внутренней двойниковой структуры (ДС) [5-7]. Именно учет  $s$ -волн позволяет в полной мере отразить физический механизм реализации трехмерной бейновской деформации при образовании ДС и объяснить механизм образования дислокаций при вырожденной двойниковой структуре (ВДС), когда явно наблюдается только одна компонента ДС [8-10].

Концепция начального возбужденного состояния хорошо согласуется с совокупностью наблюдаемых особенностей МП, дополняя стандартные представления о гетерогенном зарождении, связанные с гипотезой о существовании квазиравновесных зародышей мартенсита.

Реализация габитуса в качестве инвариантной плоскости в волновой модели предполагает, что в области локализации НВС пара собственных векторов  $\vec{\xi}_{1,2}$  тензора упругого поля

ДЦЗ соответствует различным знакам деформации ( $\epsilon_1 > 0$ ,  $\epsilon_2 < 0$ ), а третья деформация  $\epsilon_3 = 0$ .

Следует отметить, что однородная часть деформации превращения (деформация Бейна) приводит к увеличению удельного (на атом) объема  $\delta$ . Например, в случае отсутствия тетрагональности мартенсита, типичным значениям деформаций расширения ( $\epsilon_1 = \epsilon_3 \approx 0,13$ ) и сжатия ( $\epsilon_2 \approx -0,2$ ) соответствует  $\delta \approx 0,024$  (2,4 %). В предыдущей работе авторов [11], обсуждался вариант с заметно большими деформациями расширения:

$$\epsilon_1 = \epsilon_3 = \frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \approx 0,155, \quad \epsilon_2 = \sqrt{2/3} - 1 \approx -0,183, \quad (1)$$

и соответственно с увеличенным значением  $\delta \approx 0,0887$  (8,9 %). В [11] был сделан вывод о том, что при повышенном значении  $\delta$  возможно возникновение главным образом нанокристаллов мартенсита.

Цель данной работы – показать, что этот вывод подтверждается динамической теорией.

### Методика и результаты

Напомним, что ориентация нормали  $\vec{N}$  к габитусной плоскости задается соотношением

$$\vec{N}_{1,2} \parallel \vec{n}_2 \pm \alpha \vec{n}_1, \quad \alpha = \frac{v_2}{v_1}, \quad \vec{n}_{1,2} = \frac{\vec{v}_{1,2}}{v_{1,2}}. \quad (2)$$

Соотношения (2) легко получить, учитывая, что плоскость габитуса «замечается» линией пересечения фронтов волн. Заметим, что при этом один из размеров возникающего кристалла изначально лимитирован наибольшим размером НВС.

При описании трехмерной деформации бейновского типа (два равных растяжения и одно сжатие), к которому принадлежит и случай (1), возможны два варианта. Это, во-первых, возникновение ДС и ВДС при явно выраженном габитусе, задаваемом (2). А во-вторых, вариант стержневидной структуры [12], в простейшем случае возникающей при наложении трех продольных волновых пучков, бегущих в ортогональных направлениях  $\langle 001 \rangle$  и приводящих к кристаллу сравноосным поперечным сечением и ориентацией вдоль одного из направлений  $\langle 111 \rangle$ . Ясно, что волновому процессу, управляющему формированием такого стержневидного кристалла геометрически

сопоставляется НВС в форме колеблющегося кубика.

Напомним также, что тонкая структура двойников превращения возникает непосредственно в ходе роста мартенситных кристаллов в виде чередующихся пластинчатых компонент. Различие компонент ДС состоит в ортогональности главных осей деформации (сжатия). Причем основные компоненты ДС (имеющие больший объем) возникают активно (благодаря участию s-волн), тогда как дополнительные компоненты формируются вследствие превращения двух основных компонент, обрамляющих области образования дополнительных компонент.

Формирование стержневидных кристаллов при наложении продольных волн, имеющих одинаковые скорости, приводит к выводу о равенстве модулей деформаций вдоль всех осей. Данный вывод обусловлен, во-первых, связью между отношением модулей пороговых деформаций растяжения  $\varepsilon_1$  и сжатия  $\varepsilon_2$  с квадратом отношения скоростей (см., например, [3-5])

$$\varepsilon^2 |\varepsilon_2| \approx \varepsilon_1, \quad \varepsilon = v_2/v_1. \quad (3)$$

Условие (3) вытекает из сравнения выражений для ориентаций инвариантных плоскостей, полученных в чисто деформационном (статическом) описании и в волновой модели (2). Во-вторых, к хорошему совпадению с экспериментальными данными приводит процедура перехода от пороговых деформаций к финишным. А именно: полагается, что потерявшая устойчивость решетка аустенита, быстро релаксируя к новым устойчивым положениям атомов, сохраняет отношение деформаций в диапазоне от пороговых до финишных значений. Тогда для стержневидного кристалла мартенсита вдоль оси  $\langle 111 \rangle$  получаем значение тетрагональности

$$t_\alpha = (1 - |\varepsilon|) / \left[ (1 + |\varepsilon|) (\sqrt{2}/2) \right]. \quad (4)$$

При учете дисперсии нетрудно предложить волновую схему реализации деформаций (1). Действительно, полагая, что продольная волна, несущая деформацию сжатия вдоль направления  $[010]$  имеет меньшую групповую скорость  $v_{sr}(x)$  по сравнению с волной, несущей растяжение вдоль  $[100]$ . Для определенности примем скорость волны вдоль  $[100]$  равной  $v_r(0) = v_\Delta$  (длинноволновой предел).

Из (4) следует, что ОЦК мартенситу (при  $t_\alpha = 1$ ) соответствует деформация

$$|\varepsilon| = \frac{\sqrt{2}-1}{\sqrt{2}+1} = 3 - 2\sqrt{2} \approx 0,1716, \quad (5)$$

и увеличение удельного объема

$$\delta = 16 \left( \sqrt{2} - 1 \right)^3 - 1 \approx 0,1370. \quad (6)$$

Хотя значение  $\delta \approx 13,7\%$  для деформаций (5) превышает величину  $\delta \approx 8,9\%$  для деформаций (1), оно существенно ближе к  $8,9\%$ , чем к значению  $\approx 2,4\%$  типичному для ОЦК мартенсита. Значениям деформаций (1) также соответствуют главные направления тензора деформации, совпадающие с тройкой ортогональных осей симметрии 4 порядка, то есть с направлениями ребер кубической ячейки исходной  $\gamma$ -фазы  $\langle 100 \rangle$ .

Покажем, что, сохраняя направления распространения тройки управляющих волн, можно получить совпадения с деформациями (1). Для этого достаточно отказаться от условия совпадения их скоростей, то есть учесть, что вне упругой области длинных волн, имеет место зависимость скоростей волн от волновых векторов. Как обсуждалось в [8], зависимость энергии фононов  $\varepsilon_q$  от волнового вектора  $\mathbf{q}$  (закон дисперсии) вдоль  $\langle 001 \rangle_\gamma$  для  $0 \leq q \leq q_{\max} = 2\pi/a$  ( $a$  – параметр решетки) аппроксимируется (в безразмерных переменных  $y$  и  $x$ ) функцией

$$1 - y = (1 - x)^p, \quad y = \varepsilon_q / (\varepsilon_q)_{\max}, \quad x = q / q_{\max}. \quad (7)$$

Например, для сплава Fe30Ni с ГЦК решеткой соответствие с экспериментальными данными достигается при  $p \approx 1,733$ . За исключением коротковолновой области значения групповых  $v_r(x) = dy/dx$  и фазовых скоростей  $v_\phi(x) = y/x$  для s-волн сильно не отличаются ( $v_\phi(x) \geq v_r(x)$ ), однако, поскольку преодоление энергетического межфазного барьера требует реальных энергетических затрат, основную роль играет групповая скорость:

$$v_{sr}(x) = dy/dx = p(1-x)^{p-1}, \quad v_r(0) = v_\Delta = p, \quad v_{sr}(x)/v_r(0) = v_{sr}(x)/p = (1-x)^{p-1}. \quad (8)$$

В этом случае, считая, что отношение финишных деформаций совпадает с отношением пороговых деформаций, а отношение пороговых деформаций связано с отношением квадратов скоростей формулой (3), из (1) и (3) получаем

$$v_{sr}(x)/v_r(0) = \sqrt{\varepsilon_1/\varepsilon_2} = \sqrt{0,155/0,183} \approx 0,9203. \quad (9)$$

Далее из (8) и (9) при использовании  $p \approx 1,733$  находим

$$x = q/q_{\max} \approx 0,1071, \quad q \approx 0,11q_{\max} = 0,11(2\pi/a). \quad (10)$$

Тогда для длины  $s$ -волны из (10) получаем

$$\lambda_s = 2\pi/q_s \approx 9,1a. \quad (11)$$

Используя для оценок  $a \approx 3,6 \cdot 10^{-10}$  м, имеем  $\lambda_s \approx 3,28$  нм. Это означает, что типичный размер  $d_2$  трехмерного волнового фронта в направлении [010], в котором выполняется пороговое условие по деформации сжатия, удовлетворяет неравенству

$$d_2 < \lambda_s/2 \approx 1,64 \text{ нм}. \quad (12)$$

### Обсуждение результатов

Прежде всего, отметим, что условие  $v_{sr}(x)/v_r(0) \approx 0,92$  неплохо выполняется уже при длинах волн  $\lambda \geq 10 \lambda_s$ . Поэтому размер  $d_1$  волнового фронта в направлении [100] может составлять не менее 16 нм, а связанные с ним длины волн, в принципе, могут относиться к  $s$ -волнам. На размер  $d_3$  ограничений, в рамках проведенного анализа, вообще не накладываемся. Поэтому допустимо формирование стержневидных кристаллов с направлением роста, задаваемым векторной суммой скоростей вдоль трех ортогональных осей  $\langle 001 \rangle$ , но величина скорости, по крайней мере, одной из скоростей, будет отличаться от других. Ясно, что ось кристалла будет отклоняться от  $\langle 111 \rangle$  направлений, а поперечное сечение не будет равноосным. Учитывая большой объемный эффект превращения и ограниченные возможности аккомодации [13], можно ожидать, что размер  $d_3$  будет порядка  $d_2$ .

Значительным деформациям (1) можно сопоставить и волновые схемы с образованием ДС и ВДС с УВП, включающим только волны вдоль осей симметрии 4 порядка. Такое сопоставление оказывается возможным после обобщения, при котором одну из  $\ell$ -волн заменяем  $s$ -волной, несущей большую деформацию, но имеющей меньшую групповую скорость (подобно выполненной выше замене с учетом закона дисперсии).

Если же кроме деформаций учитывать и дополнительный поворот деформированной решетки, то предпочтение нужно отдать волновой схеме управления, ведущей к образованию стержневидных кристаллов. Действительно, как показано в [11], полярное разложение тензора дисторсии Питча помимо деформаций (1) включает и поворот вокруг оси [001]. Но именно к такой ориентации оси поворота приводит деформация сжатия – растяжения вдоль [010] и [100] направлений при переходе от пороговых к

финишным деформациям в стесненных условиях [5].

Не исключено, что подобный стержневидный морфотип, плохо идентифицируемый из-за наномасштабных размеров и аккомодационных процессов, сопровождающихся рождением дефектов, вносит существенный вклад в образование периферической зоны линзовидных мартенситных кристаллов. Этой зоне, в отличие от двойникового мидриба и примыкающей к мидрибу зоне [14], взаимосвязанный набор морфологических признаков пока не удается сопоставить, и ее характеризуют как содержащую клубки дислокаций.

### Заключение

1. Выполненный анализ показал, что вариантам  $\gamma - \alpha$  мартенситного превращения с повышенными значениями объемного эффекта можно сопоставить волновые схемы управления ростом нанокристаллов мартенсита.

2. Такие нанокристаллы не относятся к первым поколениям сравнительно крупных пластинчатых кристаллов, рост которых стартует в областях аустенита, выделенных упругими полями дислокаций, типичных для исходной фазы. Однако в зонах релаксации напряжений крупных кристаллов, стержневидные кристаллы вполне могут возникать, активно участвуя в процессах аккомодации.

3. Наряду с привычными морфотипами, для которых оправдано указание габитусной плоскости, представляется вероятным возникновение стержневидных кристаллов. Рост таких кристаллов управляется тройкой продольных волн, бегущих вдоль ортогональных осей симметрии  $\langle 100 \rangle$ . В частном случае реализации ОС Питча, по крайней мере, одна из волн относится к коротковолновому диапазону.

Стержневидный морфотип нанокристаллов перспективен не только при интерпретации мартенситного превращения в области между кристаллами мартенсита первых поколений, но и в периферической зоне линзовидных кристаллов.

### Список литературы

1. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 238 с.
2. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Основные принципы динамической теории реконструк-

тивных мартенситных превращений // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2006. Т. 3, № 4. С. 67–70.

3. Кащенко М.П. Волновая модель роста мартенсита при  $\gamma - \alpha$  превращении в сплавах на основе железа / 2-е изд. испр. и доп. М. П. Кащенко. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевский институт компьютерных исследований, 2010. 280 с.

4. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Динамическая модель сверхзвукового роста мартенситных кристаллов // *УФН*. 2011. Т. 181, № 4. С. 345–364.

5. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Динамическая модель формирования двойникованных мартенситных кристаллов при  $\gamma - \alpha$  превращении в сплавах железа. Екатеринбург: УГЛТУ, 2009. 98 с.

6. Kashchenko M.P., Kashchenko N.M., Chashchina V.G. Dynamic options for forming transformation twins // *Materials Today: Proceedings*. 2017. V. 4, N 3. P. 4605–4610.

7. Кащенко М.П., Кащенко Н.М., Чащина В.Г. Начальное возбужденное состояние и расходимость волновых пучков как факторы реализации волнового процесса, управляющего ростом двойников превращения // *ФММ*. 2019. Т. 120, № 5. С. 457–463.

8. Kashchenko M.P., Kashchenko N.M., Chashchina V.G. The formation of martensite crystals with a degenerate structure of transformation twins // *Letters on materials*. 2018. V. 8, N 4. P. 429–434.

9. Кащенко М.П., Кащенко Н.М., Чащина В.Г. Вырожденная структура двойников превращения и оценка плотности дислокаций мартенситных кристаллов // *ФТТ*. 2019. Т. 61, № 12. С. 2274–2279.

10. Кащенко М.П., Кащенко Н.М., Чащина В.Г. Вырожденная структура двойников превращения и монокристалличность части тонкопластинчатого мартенсита, инициированного сильным магнитным полем // *Известия РАН. Механика твердого тела*. 2020. № 1. С. 9–20.

11. Кащенко М.П., Семеновых А.Г., Нефедов А.В., Кащенко Н.М., Чащина В.Г. О роли ориентационных соотношений Питча при  $\gamma - \alpha$  мартенситных превращениях // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022. Т. 19, № 1. С. 9–16.

12. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Перспективные варианты инициации роста стержневидных кристаллов  $\alpha$ -мартенсита в сплавах же-

леза тремя источниками упругих волн // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2016. № 5. С. 9–13.

13. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Аккомодационное мартенситное превращение в нанокристаллическом состоянии // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2008. Т. 5, № 2. С. 40–44.

14. Кащенко М.П., Кащенко Н.М., Чащина В.Г. Динамическая модель пространственного масштабирования начального возбужденного состояния при реконструктивных мартенситных превращениях // *ФММ*. 2021. Т. 122, № 9. С. 895–901.

### Информация об авторах

*М. П. Кащенко – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Уральского государственного лесотехнического университета; профессор кафедры высшей математики Института фундаментального образования Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина.*

*А. Г. Семеновых – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Уральского государственного лесотехнического университета.*

*А. В. Нефедов – кандидат физико-математических наук, доцент кафедрой общей физики Уральского государственного лесотехнического университета.*

*Н. М. Кащенко – студент Физико-технологического института Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина.*

*В. Г. Чащина – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой высшей математики Института фундаментального образования Уральского федерального университета, профессор кафедры общей физики Уральского государственного лесотехнического университета.*

### References

1. Kurdyumov, G. V., Utevskii, L. M. & Entin, R. I. (1977). Transformations in Iron and Steel. Nauka, Moscow. P. 238. (In Russ.).

2. Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2006). Basic principles of the dynamic theory of reconstructive martensitic transformations. *Fundamental'nye problemy sovremennogo*

*materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(3), 67–70. (In Russ.).

3. Kashchenko, M. P. (2010). Wave model of martensite growth during  $\gamma - \alpha$  transformation in iron-based alloys / 2nd ed. correct and additional M. P. Kashchenko. Izhevsk: Research Center "Regular and Chaotic Dynamics", Izhevsk Institute of Computer Research. P. 280. (In Russ.).

4. Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2011). Dynamic model of supersonic growth of martensite crystals. *UFN*, 4(181), 345–364. (In Russ.).

5. Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2009). Dynamic model of the formation of twinned martensitic crystals during  $\gamma - \alpha$  transformations in iron alloys. Yekaterinburg: UGLTU. P. 98. (In Russ.).

6. Kashchenko, M. P., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2017). Dynamic options for forming transformation twins. *Materials Today: Proceedings*, 3(4), 4605–4610.

7. Kashchenko, M. P., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2019). Initial excited state and divergence of wave beams as factors in the implementation of the wave process that controls the growth of transformation twins. *FMM*, 5(120), 457–463. (In Russ.).

8. Kashchenko, M. P., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2018). The formation of martensite crystals with a degenerate structure of transformation twins. *Letters on materials*, 4(8), 429–434.

9. Kashchenko, M. P., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2019). Degenerate structure of transformation twins and estimation of the dislocation density of martensitic crystals. *FTT*, 12(61), 2274–2279. (In Russ.).

10. Kashchenko, M. P., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2020). Degenerate structure of transformation twins and single crystallinity of a part of thin lamellar martensite initiated by a strong magnetic field. *Izvestiya RAN. Mekhanika tverdogo tela*, 1, 9–20. (In Russ.).

11. Kashchenko, M. P., Semenovikh, A. G., Nefedov, A. V., Kashchenko, N. M. & Chashchina V.G. (2022). On the role of Pitch orientation relations in  $\gamma - \alpha$  martensitic transformations.

*Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(19), 9–16. (In Russ.).

12. Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2016). Promising options for initiating the growth of rod-like crystals of  $\alpha$ -martensite in iron alloys by three sources of elastic waves. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*, 5, 9–13. (In Russ.).

13. Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2008). Accommodative martensitic transformation in the nanocrystalline state. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(5), 40–44. (In Russ.).

14. Kashchenko, M. P., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2021). Dynamic model of spatial scaling of the initial excited state during reconstructive martensitic transformations. *FMM*, 9(122), 895–901. (In Russ.).

#### Information about the authors

M. P. Kashchenko – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Physics of the Ural State Forestry University; Professor of the Department of Higher Mathematics of the Ural Federal University.

A. G. Semenovikh – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor of the Department of Physics of the Ural State Forestry University.

A. V. Nefedov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor of the Department of Physics of the Ural State Forestry University.

N. M. Kashchenko – Student at the Physics and Technology Institute of the Ural Federal University, Department of Applied Mathematics and Theoretical Physics.

V. G. Chashchina – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Higher Mathematics of the Ural Federal University; Professor of the Department of Physics of the Ural State Forestry University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 10.01.2022; одобрена после рецензирования 24.01.2022; принята к публикации 07.02.2022.

The article was received by the editorial board on 10 Jan. 22; approved after reviewing 24 Jan. 22; accepted for publication 07 Feb. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 541.124; 541.14; 541.17; 544.22.022; 544.431.124; 644.3.03

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.004

**ОСОБЕННОСТИ В СПЕКТРАХ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ  
НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>****Фёдор Иванович Иванов<sup>1†</sup>, Юрий Александрович Захаров<sup>2</sup>, Елена Васильевна Исакова<sup>3</sup>**<sup>1, 3</sup> Кузбасский гуманитарно-педагогический институт ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», ул. Циолковского, 23, 654041, Новокузнецк, Россия<sup>2</sup> Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, пр. Советский, 18, 650000, Кемерово, Россия<sup>1</sup> ifi3@yandex.ru<sup>†</sup><sup>2</sup> zaharov@kemsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8141-7873><sup>3</sup> iselva@yandex.ru

**Аннотация.** На разработанной микроспектрофотометрической установке, реализующей принцип неподвижности нитевидного кристалла (НК) в оптическом тракте, проводились измерения спектров поглощения, на одном и том же участке кристалла, как в режиме фотохимического разложения (ФХР), так и при действии сильного электрического поля в вакуумном микрокриостате, находящемся на оптической оси, при температурах от жидкого азота до 600 К. Установлено ряд особенностей, зависящих как от толщины НК  $\beta$ -азид свинца ( $\beta$ -PbN<sub>6</sub>) так и спектрального режима фотометрирования. При фотометрировании из области ультрафиолета в инфракрасную область при длинах волн 490 нм и выше наблюдается отрицательное поглощение (люминесценция), отсутствующая при спектрофотометрировании из инфракрасной области. Подтверждена выполнимость закона Бугера для длин волн, при которых наблюдается проявление центров окраски. Доказано объемное распределение центров поглощения. Исследовано влияние температуры, деформации, фото- и электрополевого воздействия на спектры поглощения света поляризованного во взаимноперпендикулярных плоскостях  $E_{||}[010]$  и  $E_{\perp}[010]$ . Установлен термический коэффициент изменения ширины запрещенной зоны (ЗЗ) НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> и определена её ширина, которая практически совпадает с шириной ЗЗ определенной ранее в  $\alpha$ -азиде свинца. Доказана собственно дефектная природа центров фундаментального поглощения в области 367-375 нм.

**Ключевые слова:** нитевидные кристаллы азид свинца (НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>), спектр поглощения, поляризованный свет, влияние температуры, деформации, центры окраски при фото- и электрополевым разложением.

**Для цитирования:** Иванов Ф.И., Захаров Ю.А., Исакова Е.В. Особенности в спектрах оптического поглощения нитевидных кристаллов  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 1. С. 32–40. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.004.

Original article

**FEATURES IN THE SPECTRA OPTICAL ABSORPTION  
OF FILAMENTOUS CRYSTALS  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>****Fedor I. Ivanov<sup>1†</sup>, Yuri A. Zakharov<sup>2</sup>, Elena V. Isakova<sup>3</sup>**<sup>1, 3</sup> Kuzbass Humanitarian Pedagogical Institute of Kemerovo State University, Tsiolkovsky Str., 23, Novokuznetsk, 654041, Russia<sup>2</sup> Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials Science of the Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS, Sovetsky Pr., 18, Kemerovo, 650000, Russia<sup>1</sup> ifi3@yandex.ru<sup>†</sup><sup>2</sup> zaharov@kemsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8141-7873><sup>3</sup> iselva@yandex.ru



**Abstract.** At the developed microspectrophotometric installation, which implements the principle of immobility of a filamentous crystal (FC) in the optical path, absorption spectra were measured at the same crystal site, both in the photochemical decomposition (PCD) mode and under the action of a strong electric field in a vacuum microcryostat located on the optical axis, at temperatures from liquid nitrogen to 600 K. A number of features were established, depending on both the thickness of the NK  $\beta$ -azide of lead ( $\beta\text{-PbN}_6$ ) and spectral mode of photometry. When photometry from the ultraviolet region to the infrared region at wavelengths of 490 nm and above, negative absorption (luminescence) is observed, which is absent in spectrophotometry from the infrared region. The feasibility of Buger's law for wavelengths at which the manifestation of the centers of color is observed has been confirmed. The volumetric distribution of absorption centers has been proven. The influence of temperature, deformation, photo- and electrofield effects on the absorption spectra of light polarized in mutually perpendicular planes  $E_{\parallel}[010]$  and  $E_{\perp}[010]$ . The thermal coefficient of change in the width of the band gap zone (GZ) of NK ( $\beta\text{-PbN}_6$ ) was established and its width was determined, which practically coincides with the width of the GZ determined earlier in  $\alpha$ -azide of lead). The actual defective nature of the centers of fundamental absorption in the region of 367-375 nm was proved.

**Keywords:** thread-like crystals of lead azide (FC  $\beta\text{-PbN}_6$ ), absorption spectrum, polarized light, influence of temperature, deformations, centers of color during photo- and electrofield decomposition.

**For citation:** Ivanov, F. I., Zakharov, Yu. A. & Isakova, E. V. (2022). Features in the spectra optical absorption of filamentous crystals  $\beta\text{-PbN}_6$ . *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(19), 32–40. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.004.

## Введение

Ранее полученные экспериментальные результаты, характеризующие оптические свойства и природу центров поглощения и фотопроводимости азидов свинца, приведенные в [1, 2], являются многоплановыми как по объектам (пленки, прессованные образцы, монокристаллы), так и по теоретическому рассмотрению, тем не менее, они позволили выявить ряд общих закономерностей касающихся наличия начального участка сильного поглощения в области длин волн 400–420 нм, а также центров, ответственных за уровни захвата и рекомбинации, зависящих от способа приготовления, допирования и глубины разложения образцов. Теоретическое рассмотрение энергетической структуры ряда полос поглощения, связи со спецификой изучаемых объектов, остаётся до настоящего времени весьма дискуссионным. Перспективными для унификации рассматриваемых результатов в спектрах поглощения является изучение идеальных объектов – нитевидных кристаллов  $\beta\text{-PbN}_6$  [3].

## Аппаратура и объекты исследований

Совершенные нитевидные кристаллы азидов тяжелых металлов, выращивались по методике [3]. Для спектрофотометрических измерений оптической плотности нитевидных кристаллов была сконструирована микроспектрофотометрическая установка, в которой реализован принцип [4] неподвижности НК в оптическом тракте, позволяющая проводить изме-

рения на одном и том же участке кристалла как в режиме фотохимического разложения (ФХР), так и при действии сильного электрического поля. Использование вакуумного микрокриостата, находящегося на оптической оси, расширило экспериментальные возможности установки от температуры жидкого азота до 600 К.

Блок-схема установки показана на рис.1. Основными рабочими элементами установки являются: монохроматор, вакуумный пост, криостат, микроспектрофотометрическая приставка для регистрации спектров поглощения и задатчик скорости нагрева криостата, в котором предусмотрена возможность термостатирования.

Конструкция вакуумированного криостата позволяет не только исследовать ФХР НК АТМ светом требуемой длины волны и при заданной температуре, но и проводить электрометрические измерения и изучать поведение НК в сильных электрических полях. Для этой цели криостат снабжен электрометрическим вводом на сапфировом изоляторе и высоковольтными вакуумными вводами. Держатель для НК также позволяет компенсировать механические напряжения, возникающие при нагревании.

Многочисленные измерения спектров поглощения свежесинтезированных НК  $\beta\text{-PbN}_6$  позволили установить ряд особенностей, зависящих от их толщины и спектрального режима фотометрирования. На рис.2 представлен спектр поглощения (СП) НК  $\beta\text{-PbN}_6$ . Кривая 1 соответствует СП, снятому при изменении длины волны из области ультрафиолетового в область красного поглощения; кривая 2 снята при измене-

нии длины волны в обратном направлении. На кривой 1 в области длин волн 490 нм и выше наблюдается отрицательное поглощение (люминесценция), отсутствующее, если спектрофотометрирование проводилось со стороны длинных волн. Красная граница возбуждения люминесценции для отдельных НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> размыта и, как правило, проявляется в области 390-410 нм, т.е. в области сильного поглощения, за которое ответственны либо экситоны с

малым «*n*», либо коллоидный свинец и включения атомарного азота [1, 2, 5]. Учитывая возможные погрешности, связанные с люминесценцией, все измерения по исследованию центров окраски, индуцируемых в НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> при электрополевом или фотохимическом разложении, а также при долговременном хранении, проводились из инфракрасной области длин волн в ультрафиолетовую.

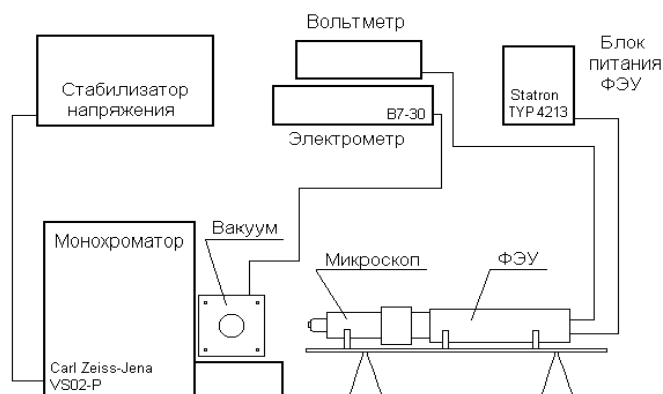


Рис.1. Блок-схема установки для исследования оптических, фотоэлектрических и электрических свойств НК

Fig.1. Block diagram of the installation for the study of optical, photovoltaic and electrical properties of FC

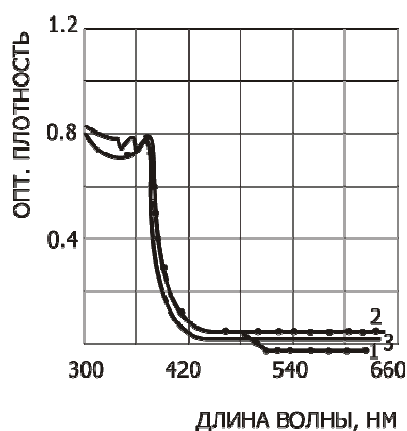


Рис.2. Спектры поглощения свежевывращенных НК  $\beta$ -азид свинца: 1 – температура 293 К, спектр снимался из УФ- в ИК-область; 2 – температура 293 К, спектр снимался из ИК- в УФ-область; 3 – температура 80 К, спектр снимался из ИК- в УФ-область

Fig.2. Absorption spectra of freshly grown lead FC  $\beta$ -azide: 1 – temperature 293 K, the spectrum was taken from the UV to the IR area; 2 – temperature 293 K, the spectrum was taken from the IR to the UV-area; 3 – temperature 80 K, the spectrum was taken from the IR to the UV-area

Полосы поглощения в видимой части спектра с максимумами при 430, 470, 530 и 550 нм проявляются в состаренных кристаллах толщиной около 10 мкм и выше.

В кристаллах толщиной менее 3 мкм даже облучение ультрафиолетовым светом не приводит к появлению центров поглощения в видимой области, что указывает на объемный характер их распределения. В области собствен-

ного поглощения при температуре жидкого азота, как в тонких, так и в более толстых НК наблюдаются максимумы поглощения при 345÷352, 375 и 395 нм, трансформирующиеся при комнатной температуре в плато или сдвигающиеся в область более длинных волн и исчезающие совсем (рис.2 кривая 3).

Принципиальным для понимания процессов взаимодействия света с веществом НК

$\beta\text{-PbN}_6$  является выполнимость закона Бугера [5], пропорциональность оптической плотности ( $\ln(I_0/I)$ ) толщине  $x$ . Зависимость оптической плотности от толщины, построенная для длин

волн 395, 390, 380, 370, 365 и 350 нм, является линейной, т.е. закон Бугера выполняется. Спектральное распределение коэффициентов поглощения НК  $\beta\text{-PbN}_6$  приведено на рис.3.

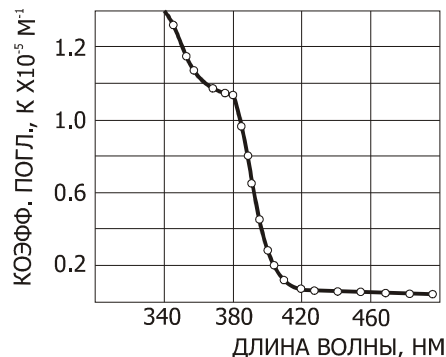


Рис.3. Спектральная зависимость коэффициента поглощения в НК  $\beta$ -азиде свинца при температуре 293 К

Fig.3. Spectral dependence of the absorption coefficient in lead FC  $\beta$ -azide at a temperature of 293 K

**Результаты исследований**  
**Влияние температуры на СП НК  $\beta\text{-PbN}_6$**

Отмечено, что с увеличением температуры от 80 К до комнатной в области длинноволнового края оптического поглощения наблюдается рост коэффициента поглощения при всех длинах волн (рис.4) с одновременным смеще-

нием границы полосы фундаментального поглощения в сторону больших длин волн. Величина смещения составляет около  $0,036 \text{ нм}\cdot\text{К}^{-1}$  (рис.4), а изменение коэффициента ширины запрещенной зоны на 1 градус в максимуме поглощения равен  $3,7\cdot 10^{-4} \text{ эВ}$ .

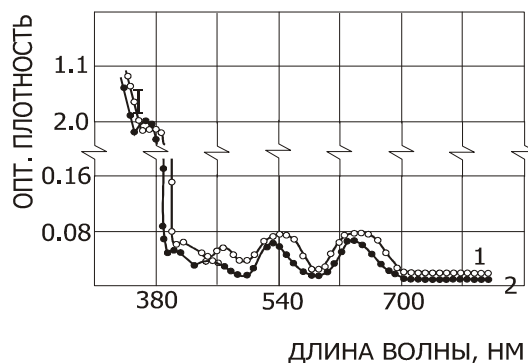


Рис.4. Спектр поглощения состаренных НК  $\beta$ -азиде свинца: 1 – температура 293 К; 2 – температура 90 К

Fig.4. Absorption spectrum of aged lead FC  $\beta$ -azide: 1 – temperature 293 K; 2 – temperature 90 K

Учитывая, что максимуму поглощения при комнатной температуре соответствует длина волны  $360\pm 2 \text{ нм}$ , или энергия  $3,43\pm 0,02 \text{ эВ}$ , а при температуре жидкого азота – длина волны  $350\pm 2 \text{ нм}$ , или энергия  $3,53\pm 0,02 \text{ эВ}$ , из соотношения (1)

$$E'_{33} = E_{33} - 3,75 \cdot 10^{-4} T, \quad (1)$$

в котором  $E_{33}$  – ширина запрещенной зоны в эВ при 0 К, а  $E'_{33}$  – ширина запрещенной зоны в эВ при температуре измерения, легко рассчитать  $E_{33}$ .

Численное значение ширины запрещенной зоны для НК  $\beta\text{-PbN}_6$  при  $T=0 \text{ К}$  получается равным  $3,55\pm 0,02 \text{ эВ}$ , что довольно хорошо согласуется с величиной  $3,5 \text{ эВ}$  в  $\alpha$ -азиде свинца [6].

Полосы поглощения, регистрируемые при комнатной температуре в состаренных НК  $\beta\text{-PbN}_6$  с максимумами при 430, 470, 550 нм, сохраняются и при температуре жидкого азота, однако максимумы их смещаются на  $10\div 20 \text{ нм}$  в коротковолновую область (рис.4).

### Влияние деформации на СП НК $\beta$ -PbN<sub>6</sub>

До работ, выполненных в нашей лаборатории [7], отсутствовала информация о влиянии деформации на оптические свойства кристаллов АТМ, что и определило важность данного направления исследований. Деформация НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> проводилась изгибом в направлении [100] и одноосным растяжением в направлении

[010] со скоростью  $10^{-4}$  Н/с при напряжениях, соответствующих пределу прочности на разрыв. В результате деформации в спектрах поглощения НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> происходят изменения (рис.5а,б), сопровождающиеся общим возрастанием оптической плотности во всем интервале длин волн и появлением элементов “тонкой структуры спектра”.

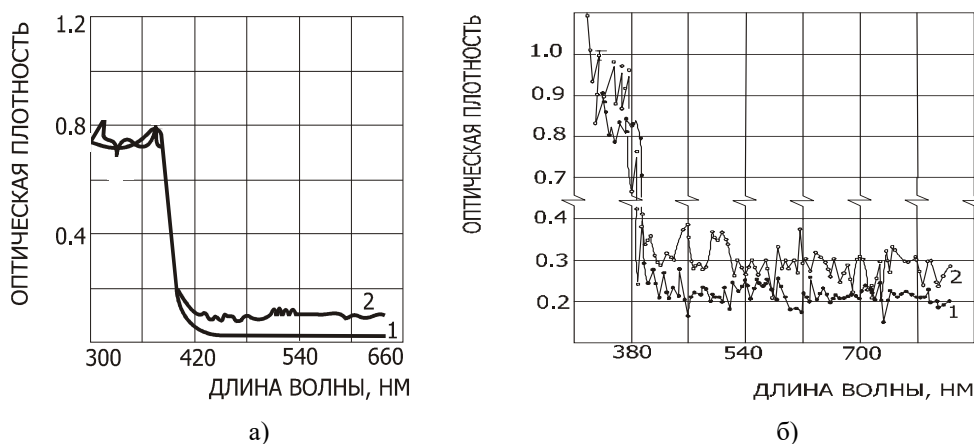


Рис.5. Спектры поглощения

**Рис.5а.** Спектры поглощения деформированных изгибом в направлении [100] НК  $\beta$ -азид свинца: 1 – температура 293 К, до деформации; 2 – температура 293 К, после деформации

**Рис.5б.** Спектр поглощения деформированных одноосным растяжением в направлении [010] НК  $\beta$ -азид свинца. Скорость нагружения  $10^{-4}$  Н/с; температуры: 1 – 293 К; 2 – 90 К

Fig.5. Absorption spectra

**Fig.5а.** Absorption spectra of lead FC  $\beta$ -azide deformed by bending in the direction of [100]: 1 – temperature 293 K, before deformation; 2 – temperature 293 K, after deformation

**Fig.5б.** Absorption spectrum deformed by uniaxial stretching in the direction of [010] of lead FC  $\beta$ -azide. Loading speed  $10^{-4}$  N/s; temperatures: 1 – 293 K; 2 – 90 K

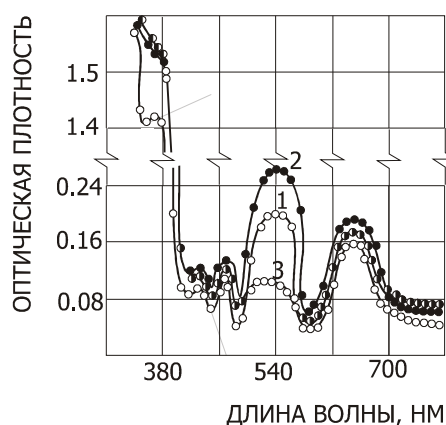
Наряду с “тонкой структурой” СП наблюдается сдвиг полосы собственного поглощения в длинноволновую область, зависящий от величины нагружения. Отмечено, что максимумы “тонкой структуры” в СП НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> не имеют строго фиксируемой повторяемости от кристалла к кристаллу, в отличие от “тонкой структуры”, обнаруженной в галогенидах серебра Е.А. Кирилловым с сотрудниками [8]. Время релаксации отдельных максимумов “тонкой структуры” превышает 7 суток, что не позволило соотнести центры, ответственные за нее, к термодинамическим неравновесным точечным дефектам. Предложено, что центры обусловлены как дефектами, распределенными в полях упругих напряжений, создаваемых при деформации, так и самими полями. Данную точку зрения подтверждает факт сдвига края собственного поглощения в сторону больших длин волн, сохраняющийся длительное время.

Если спектрофотометрические исследования проводились в режиме сканирования по НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> до и после деформации, то в отдельных областях наблюдается уменьшение оптической плотности, в других – ее увеличение, которое не коррелирует с изменением плотности дислокаций [9], т.е. в явном виде проявляется движение (сепарация) точечных дефектов в полях упругих напряжений. Массоперенос в отсутствие движущихся дислокаций в полях механических напряжений, аналогичный наблюдаемому нами в НК азидов, методом катодолюменисценции обнаружили в большой группе неорганических кристаллов М.Ш. Акчурин с соавторами [10, 11] и Ю.И. Головин методом динамической микротвердости [12] установили с временным разрешением 1 мсек многостадийность процесса внедрения и определил активационные параметры на каждой стадии в ионных кристаллах.

### Спектры поглощения нитевидных кристаллов $\beta\text{-PbN}_6$ при фото- и электрополевом воздействии. Центры окраски

Изменения наблюдаемые в СП НК  $\beta\text{-PbN}_6$  после фотохимического разложения в течение 15 и 30 мин (кривые 1, 2) и последующей выдержки в электрическом поле при напряженности  $E=3,3 \cdot 10^4$  В/м в течение 20 мин (кривая 3) представлены на рис.6. Фотометрировался локальный участок, прилегающий к металлическому аноду. В прианодной области как это показано в работах [13, 14] формируется сильное электрическое поле, в котором локализуются процессы разложения вследствие инжекции дырочных зарядов (радикалов  $N_3^0$ ). Факт исчезновения полосы поглощения с максимумом 530÷550 нм в прианодной области при воздействии электрического поля и выделение газообразного азота [7] был объяснен тем, что за максимум 530÷550 нм ответственны дырочные центры окраски, представляющие собой инжектированные радикалы  $N_3^0$ , локализованные на катионных вакансиях, в дальнейшем обозначаемые, как  $V_k^-$ -центры.  $V_k^-$ -центр представляет собой даже без учета поляризации отрицательно заряженный дефект в кристаллической решетке азидов свинца, способный присоединить еще одну инжектированную дырку ( $N_3^0$ ). В этом случае происходит образование молекулярного азота в прианодной области и деструкция полосы поглощения с максимумами

при 530÷550 нм. Широкая полоса поглощения в длинноволновой области спектра с максимумом при 660 нм отнесена к рассеянию на частичках металлического свинца, аналогично описанному в работе [5]. Бесструктурное поглощение полосы 410÷420 нм при ФХР, как это показали В.Л. Гаррет и Д.А. Виганд [1], связано не только с формированием коллоидного свинца, но и с процессами образования и уноса молекулярного азота  $N_2$  из кристаллической решетки азидов свинца. Точка зрения В.Л. Гаррета и Д.Л. Виганда [1] на то, что уменьшение оптической плотности при этих длинах волн связана с диффузионной миграцией к поверхности и уносом азота не противоречит и нашим экспериментам по исследованию СП при низкой и комнатной температурах. Обнаружено, что при температуре жидкого азота в СП НК  $\beta\text{-PbN}_6$  при ФХР образуется полоса поглощения с максимумом при 407 нм, которая исчезает при комнатной температуре, и при этом масспектрофотометрически фиксируется выделение азота  $N_2$ . Природа полосы поглощения при 480 нм в настоящее время четко не установлена, наиболее вероятно ее приписать либо кластерным состояниям металлического свинца, либо атомам азота, объединенным в микропоре и связанным между собой в кристаллической решетке силами поверхностного натяжения, препятствующими удалению газообразного азота из кристаллической решетки азидов. Такое удержание газа, по-видимому, и наблюдал С.М. Рябых при радиоллизе АТМ [15], когда даже при 423 К азот не покидал кристаллическую решетку.



**Рис.6.** Спектр поглощения НК  $\beta$ -азидов свинца, облученных ультрафиолетовым светом длиной волны 365÷366,3 нм и интенсивностью  $7,3 \cdot 10^{18}$  квант/( $m^2 \cdot s$ ). Время облучения: 1 – 15 мин; 2 – 30 мин; 3 – после воздействия электрического поля, контакты галлиевые

**Fig.6.** The absorption spectrum of lead FC  $\beta$ -azide irradiated with ultraviolet light with a wavelength of 365÷366.3 nm and an intensity of  $7.3 \cdot 10^{18}$  kvant/( $m^2 \cdot s$ ). Irradiation time: 1 – 15 min; 2 – 30 min; 3 – after exposure to an electric field, gallium contacts

### Спектры поглощения нитевидных кристаллов $\beta$ -PbN<sub>6</sub> в поляризованном свете

Моноклинная сингония НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> позволяет ожидать сильную анизотропию его физико-химических свойств [16], в том числе и оптических. Ориентация вектора напряженности падающей световой волны проводилась вдоль оси роста НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> в направлении [010] ( $E_{\parallel[010]}$ ) и перпендикулярно ей ( $E_{\perp[010]}$ ). Оптическая плотность в области длинных волн

$\lambda > 390$  нм для света поляризованного параллельно направлению [010], примерно в два раза выше, чем в перпендикулярном направлении, что свидетельствует о соприкосновении центров азидных групп в направлении [010]. Структурных особенностей в длинноволновой области спектра для разной поляризации обнаружено не было. В области собственного поглощения наблюдается ряд пиков, представленных в таблице 1.

**Таблица 1.** Полосы и пики, выявляемые в области фундаментального поглощения НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> для света, поляризованного во взаимноперпендикулярных плоскостях  $E_{\parallel[010]}$  и  $E_{\perp[010]}$

**Table 1.** Bands and peaks detected in the region of fundamental absorption of FK  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> for light polarized in the mutually perpendicular planes  $E_{\parallel[010]}$  and  $E_{\perp[010]}$

Температура	Поляризация	Полосы поглощения
293 К	$E_{\parallel[010]}$	380÷390 нм выраженное плато, слабое, пики 378, 372 и 364 нм
80 К		380÷385 нм выраженное плато, пики 378, 367, 359 и 350 нм
293 К	$E_{\perp[010]}$	380÷390 нм слабо плато, пики 378, 368, 362 и 349 нм
80 К		

Отмечено, что полоса 375 нм, ранее фиксируемая на пленках  $\alpha$ -азид свинца в виде плато при комнатной температуре и двух пиков с длинами волн 370,0 и 379 нм при температуре жидкого азота, разрешается на два пика: положение одного из них при 378 нм не зависит ни от температуры ни от поляризации, другого – меняется в зависимости от поляризации и температуры от 367 нм до 372 нм. Подтверждается исчезновение этих полос при фотохимическом разложении. Исчезновение полосы поглощения в области 375 нм как при разложении, так и при допировании  $Tl^+$ , позволяет сделать заключение о собственно-дефектной природе центров, ответственных за нее.

Схожую точку зрения на природу полосы с максимумом при 375 нм высказывали И. Шанда и др. [17] при обсуждении низкотемпературной (15 К) фотолуминесценции. Что касается других полос фундаментального поглощения, то они могут быть объяснены взаимодействием света с собственными точечными дефектами и их ассоциатами [18].

#### Выводы

1. На сконструированной микроспектрофотометрической установке, в которой реализован принцип неподвижности НК в оптическом тракте, проведены измерения на одном и том же участке НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> как в режиме фотохимического разложения (ФХР), так и при действии

сильного электрического поля, измерения оптической плотности в области длин волн 300-700 нм и при температурах до 600 К.

II. Обнаружен ряд явлений и закономерностей, включающих:

1. «Отрицательное поглощение», при снятии спектра поглощения из области УФ в ИК область, при 490 нм, которое отсутствует, если спектр снимался из ИК области в УФ.

2. Проявление в состаренных кристаллах толщиной около 10 мкм и выше полосы поглощения в видимой части спектра с максимумами при 430, 470, 530 и 550 нм.

3. В кристаллах толщиной менее 3 мкм даже облучение ультрафиолетовым светом не приводит к появлению центров поглощения в видимой области, что указывает на объемный характер их распределения.

4. В области собственного поглощения при температуре жидкого азота, как в тонких, так и в более толстых НК наблюдаются максимумы поглощения при 345÷352, 375 и 395 нм, трансформирующиеся при комнатной температуре в плато или сдвигающиеся в область более длинных волн и исчезающие совсем.

5. Оценено спектральное изменение коэффициентов поглощения при комнатной температуре и температуре жидкого азота и определена ширина запрещенной зоны.

6. Влияние деформации, фото- и электрополевого воздействия на спектры поглощения.

7. Влияние поляризации световой волны, ориентация вектора напряженности падающей световой волны проводилась вдоль оси роста НК  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> в направлении [010] ( $E_{\parallel[010]}$ ) и перпендикулярно ей ( $E_{\perp[010]}$ ), на структуру спектра поглощения.

### Список литературы

1. Garrett W.L., Wigand D.A. Photodecomposition Kinetics of PbN<sub>6</sub> Studied by Optical Extinction and N<sub>2</sub> Gas Evolution // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. P. 3884–3894.

2. Hall P. B., Williams F. Photodecomposition and Electron Structure of Lead Azide // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 58, N 3. P. 1036–1042.

3. Иванов Ф.И., Зуев Л.Б., Лукин М.А., Мальцев В.Д. О выращивании нитевидных кристаллов азидов серебра и свинца // *Кристаллография.* 1983. Т. 28, № 1. С. 194–195.

4. Иванов Ф.И. Спектры оптического поглощения нитевидных кристаллов  $\beta$ -PbN<sub>6</sub> // В сб. статей «Прочность и пластичность перспективных материалов» под общей редакцией В. Е. Громова. Сер. "Фундаментальные проблемы современного материаловедения" Новокузнецк, 2015. С. 122–134.

5. Кук М.А. Наука о промышленных взрывчатых веществах: Монография. М.: Недра, 1980. 456 с.

6. Захаров Ю.А., Руколеев С.И., Лоскутов В.С. Низкотемпературный фотолиз и люминесценция азидов свинца, серебра и таллия // *Хим. высоких энергий.* 1979. Т. 13, № 1. С. 61–65.

7. Иванов Ф.И. Роль структурно-деформационных дефектов в процессах, протекающих при фото- и электрополевом воздействии в азидовых тяжелых металлов // *Изв. СО АН СССР, сер. хим.* 1985. № 11, В. 4. С. 63–67.

8. Кириллов Е.А. Тонкая структура в спектре поглощения фотохимически окрашенных кристаллов галогенидов серебра и напыленных металлических слоев: Монография. М.: Изд-во АН СССР, 1954. 201 с.

9. Иванов Ф.И. Влияние дислокаций на распределение продуктов фотохимического разложения нитевидных кристаллов азидов свинца // *Изв. АН СССР, серия «Неорганические материалы».* 1985. Т. 21, № 5. С. 783–786.

10. Акчурин М.Ш., Галстян В.Г. Исследование упрочнения приповерхностных слоев алюмоиттриевого граната методом микрокатодолюминесценции // *ДАН СССР.* 1980. Т. 252, № 4. С. 870–871.

11. Акчурин М.Ш., Васев Е.Н., Михина Е.Ю., Регель В.Р. О роли массопереноса материала за счет перемещения точечных эффектов

в процессе микровдавливании // *ФТТ.* 1988. Т. 30, № 3. С. 760–765.

12. Головин Ю.И., Тюрин А.И. Динамика и микромеханизмы ранних стадий внедрения жесткого индентора при микроидентировании кристаллов // *Кристаллография.* 1995. Т. 40, № 5. С. 884–888.

13. Иванов Ф.И., Зуев Л.Б., Лукин М.А., Урбан Н.А. К вопросу иницирования детонации азидов свинца в предпробивном электрическом поле // *Физ. горения и взрыва.* 1984. В. 3. С. 86–89.

14. Крашенинин В.И., Сухушин Ю.Н., Захаров Ю.А. Инжекционные токи в некоторых азидовых тяжелых металлов // *Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы.* 1987. Т. 23, № 1. С. 1567–1569.

15. Рябых С.М. Радиационные процессы в азидовых тяжелых металлов // *Изв. АН Латв. ССР (сер. физ.).* 1984. № 3. С. 93–101.

16. Иванов Ф.И., Захаров Ю.А., Исакова Е.В. Сегнетоэлектрические свойства и механизм иницирования взрыва кристаллического азидов свинца при энергетических воздействиях // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* 2018. Т. 15, № 2. С. 294–302.

17. Schanda J., Baron B., Williams F. Short Communication Low Temperature Photoluminescence of Lead Azide // *J. of Luminiscence.* 1974. V. 9. P. 338–342.

18. Иванов Ф.И., Лукин М.А., Чмелева К.В. Спектры поглощения нитевидных кристаллов  $\beta$ -азидов свинца // *Известия вузов. Черная металлургия.* 2002. № 6. С. 65–67.

### Информация об авторах

*Ф. И. Иванов – доктор химических наук, профессор Кузбасского гуманитарно-педагогического института ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет».*

*Ю. А. Захаров – доктор химических наук, профессор, чл.-корр. СО РАН, заведующий лабораторией неорганических наноматериалов института углей химии и химического материаловедения.*

*Е. В. Исакова – кандидат философских наук Кузбасского гуманитарно-педагогического института ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет».*

### References

1. Garrett, W.L. & Wigand, D. A. (1982). Photodecomposition Kinetics of PbN<sub>6</sub> Studied by Optical Extinction and N<sub>2</sub> Gas Evolution. *J. Phys. Chem.*, (86), 3884–3894.

2. Hall, P. & Williams, B. F. (1973). Photodecomposition and Electron Structure of Lead Azide. *J. Chem. Phys.*, 3(58), 1036–1042.
3. Ivanov, F. I., Zuev, L. B., Lukin, M. A. & Maltsev, V. D. (1983). On the cultivation of filamentous crystals of silver and lead azides. *Crystallography*, 1(28), 194–195. (In Russ.).
4. Ivanov, F. I. (2015). Optical absorption spectra of filamentous crystals  $\beta$ -PbN<sub>6</sub>. Collection of articles «Strength and plasticity of promising materials» under the general editorship of V. E. Gromov. Ser. «Fundamental problems of modern materials science» Novokuznetsk. P. 122–134. (In Russ.).
5. Cook, M. A. (1980). Science of industrial explosives. Monograph. M.: Nedra. P. 456. (In Russ.).
6. Zakharov, Yu. A., Rukoleev, S. I. & Loskutov, V. S. (1979). Low-temperature photolysis and luminescence of lead, silver and thallium azides. *Chem. high energies*, 1(13), 61–65. (In Russ.).
7. Ivanov, F. I. (1985). The Role of structural deformation defects in the processes occurring in the photo and elektropodemom aidah exposure to heavy metals. *Izv. SO AN SSSR, ser. chem.*, 11(4), 63–67. (In Russ.).
8. Kirillov, E. A. (1954). Fine structure in the spectrum of the absorption photochemically colored crystals of silver halides and deposited metal layers. Monograph. M.: Izd-vo AN SSSR. P. 201. (In Russ.).
9. Ivanov, F. I. (1985). Influence of dislocations on the distribution of the products of the photochemical decomposition of whiskers lead azide. *Izv. USSR Academy of Sciences, a series of «Inorganic materials»*, 5(21), 783–786. (In Russ.).
10. Akchurin, M. S. & Galstyan, V. G. (1980). Study of hardening of near-surface layers of aluminum-yttrium garnet by microcathodoluminescence method. *DAN USSR*, 4(252), 870–871. (In Russ.).
11. Akchurin, M. S., Vasev, E. N., Mikhin, E. Yu. & Regel, V. R. (1988). On the role of mass transport of material due to the moving point effects in the process of microdelivery. *FTT*, 3(30), 760–765. (In Russ.).
12. Golovin, Y. I. & Tyurin, A. I. (1995). Dynamics and the micro mechanics of the early stages of the introduction of a rigid indenter when micro-disturbance crystals. *Crystallography*, 5(40), 884–888. (In Russ.).
13. Ivanov, F. I., Zuev, L. B., Lukin, M. A. & Urban, N. A. (1984). On the issue of initiation of detonation of lead azide in a pre-test electric field. *Phys. gorenje and explosion*, (3), 86–89. (In Russ.).
14. Krashenin, V. I., Sukhushin, Yu. N. & Zakharov, Yu. A. (1987). Injection currents in some heavy metal azides. *Izv. AN USSR, ser. neorg. materials*, 1(23), 1567–1569. (In Russ.).
15. Ryabykh, S. M. (1984). Radiation processes in heavy metal azides. *Izv. AN Latv. SSR (ser. Phys.)*, 3, 93–101. (In Russ.).
16. Ivanov, F. I., Zakharov, Yu. A. & Isakova, E. V. (2018). Ferroelectric properties and the mechanism of explosion initiation of crystalline lead azide under energy impacts. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(15), 294–302. (In Russ.).
17. Schanda, J., Baron, B. & Williams, B. F. (1974). Short Communication Low Temperature Photoluminescence of Lead Azide. *J. of Luminescence*, (9), 338–342.
18. Ivanov, F. I., Lukin, M. A. & Shmeleva, K. V. (2002). Absorption Spectra of the whiskers of  $\beta$ -lead azide. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*, 6, 65–67. (In Russ.).

### Information about the authors

F. I. Ivanov – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Kuzbass Humanitarian and Pedagogical Institute of the Kemerovo State University.

Yu. A. Zakharov – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Corresponding Member of the SB RAS, Head of Laboratory of Inorganic Nanomaterials, Institute of Coal Chemistry and Materials Chemistry.

E. V. Isakova – Candidate of Philosophical Sciences, Kuzbass Humanitarian and Pedagogical Institute of the Kemerovo State University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 27.01.2022; одобрена после рецензирования 07.02.2022; принята к публикации 14.02.2022.

The article was received by the editorial board on 27 Jan. 22; approved after reviewing 07 Feb. 22; accepted for publication 14 Feb. 22.



Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 661.845:666.3

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.005

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ $\text{TiO}_2$ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ( $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ )-КЕРАМИКИ

Людмила Иосифовна Квеглис<sup>1†</sup>, Александр Викторович Павлов<sup>2</sup>,  
Алексей Владимирович Джес<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, 660041, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова, ул. 30-ой Гвардейской дивизии, 34, 070002, Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

<sup>3</sup> Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева, ул. Протозанова, 69, 070004, Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

<sup>†</sup> kveglis@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6850-354X>

<sup>2</sup> alexandr\_pavlov\_1988@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3514-9476>

<sup>3</sup> alexdzhes@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8172-8073>

**Аннотация.** В настоящем исследовании представлены результаты влияния количества нано размерных частиц  $\text{TiO}_2$  (0,1-2,0 мас.%) и температуры обжига на физико-механические свойства, структуру и фазовый состав оксидно-бериллиевой керамики состава ( $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ ) изготовленной из порошков микронного размера. Показано, что присутствие наночастиц  $\text{TiO}_2$  способствует увеличению плотности спеченной керамики. Данный эффект достигается вследствие взаимопроникновения фаз  $\text{BeO} - \text{TiO}_2$  и увеличения дефектности структуры. Понижение энергии активации процессов обмена мест в зоне границы зерен может быть объяснено связью между диффузией и дефектами строения решетки. Диффузия вдоль границы зерен происходит быстрее, чем в ненарушенной. Присутствие наночастиц также способствует самозалечиванию микропор, что может быть объяснено блокированием наночастицами определенной доли границ раздела между частицами  $\text{BeO}$  и созданием диффузионного барьера. Инжекция вакансий внутрь кристалла, повышает свободную энергию системы, делает термодинамически невыгодным его рост, в определенном интервале размеров. Как показано в настоящем исследовании, повышение температуры спекания керамики, способствует трансформации кристаллической структуры  $\text{TiO}_2$  в более проводящую  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  с орторомбической структурой. Возникновение электропроводящей фазы, как правило, сопровождается поглощением электромагнитного излучения. Синтезированная керамика актуальна для нужд радио-электронной промышленности: электровакуумные приборы СВЧ – ЭВП, усилители, лампы бегущей и обратной волны, клистроны, клистроды, gyro-приборы; твердотельные приборы СВЧ; модули СВЧ; комплексированные изделия СВЧ с применением в своем составе ЭВП СВЧ, твердотельных дискретных приборов и модулей СВЧ.

**Ключевые слова:** наночастицы  $\text{TiO}_2$ , оксид бериллия, диоксид титана, рутил, керамика, физико-механические свойства, кристалл, микроструктура, спекание, кристаллическое строение, фазовый состав.

---

**Для цитирования:** Квеглис Л.И., Павлов А.В., Джес А.В. Исследование влияния наноразмерных частиц  $\text{TiO}_2$  на физико-механические свойства, структуру и фазовый состав ( $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ )-керамики // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 1. С. 41–49. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.005.

---

Original article

## STUDY OF THE EFFECT OF TiO<sub>2</sub> NANOADDITIVES ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES, STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF (BeO + TiO<sub>2</sub>)-CERAMICS

Lyudmila I. Kveglis<sup>1†</sup>, Alexander V. Pavlov<sup>2</sup>, Alexey V. Jess<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Siberian Federal University, Svobodny Pr., 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia

<sup>2</sup> East Kazakhstan University named after S. Amanzholov, 30<sup>th</sup> Guards division Str., 34, Ust-Kamenogorsk, 070002, Republic of Kazakhstan

<sup>3</sup> East Kazakhstan Technical University named after D. Serikbayev, Protozanova Str., 69, Ust-Kamenogorsk, 070004, Republic of Kazakhstan

<sup>†</sup> kveglis@list.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-6850-354X>

<sup>2</sup> alexandr\_pavlov\_1988@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3514-9476>

<sup>3</sup> alexdzhes@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8172-8073>

**Abstract.** This study presents the results of the influence of the number of TiO<sub>2</sub> nanosized particles (0.1-2.0 wt.%) and the firing temperature on the physical and mechanical properties, structure and phase composition of beryllium oxide ceramics of the composition (BeO + TiO<sub>2</sub>) made from powders of micron size. It is shown that the presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles promotes an increase in the density of sintered ceramics. This effect is achieved due to the interpenetration of the BeO – TiO<sub>2</sub> phases and an increase in the defectiveness of the structure. The decrease in the activation energy of place exchange processes in the grain boundary zone can be explained by the relationship between diffusion and defects in the lattice structure. Diffusion along the grain boundary occurs faster than in an undisturbed lattice. The presence of nanoparticles also promotes self-healing of micropores, which can be explained by the blocking of a certain fraction of the interfaces between BeO particles by nanoparticles and the creation of a diffusion barrier. Injection of vacancies into the crystal, increases the free energy of the system, makes its growth thermodynamically unfavorable, in a certain range of sizes. As shown in this study, an increase in the sintering temperature of ceramics promotes the transformation of the crystalline structure of TiO<sub>2</sub> into a more conductive Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> with an orthorhombic structure. The onset of an electrically conductive phase is usually accompanied by the absorption of electromagnetic radiation. The synthesized ceramics are relevant for the needs of the radio-electronic industry: microwave electric vacuum devices - EEC, amplifiers, traveling and backward wave tubes, klystrons, klystrodes, gyro devices; solid state microwave devices; microwave modules; integrated microwave products with the use of microwave electronic devices, solid-state discrete devices and microwave modules.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> nanoparticles, beryllium oxide, titanium dioxide, rutile, ceramics, physical and mechanical properties, crystal, microstructure, sintering, crystal structure, phase composition.

**For citation:** Kveglis, L. I., Pavlov, A. V. & Jess, A. V. (2022). Study of the effect of TiO<sub>2</sub> nanoadditives on the physical and mechanical properties, structure and phase composition of (BeO + TiO<sub>2</sub>)-ceramics. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(19), 41–49. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.005.

### Introduction

At present, the widespread development of nanotechnologies makes it possible to synthesize nanophase high-temperature ceramics with increased density, thermal conductivity, and special structural and electrophysical properties [1-2]. The creation of an absorbing material of the conductor-dielectric type with specified high values of dielectric losses and electrical conductivity has become a significant step forward in the development of absorbers for high-power electrovacuum devices. This effect is achieved by controlling the properties of ceramics by thermal diffusion of variable valence ions into it and creating a second phase with increased conductivity [3-4]. Titanium in the

form of TiO<sub>2</sub> oxide was chosen as an ion capable of changing valence and satisfying a set of requirements necessary for the synthesis of materials with certain technological properties [5-8].

The absorbing properties of titanate ceramics are due to the presence of nonstoichiometric Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> in its composition, the formation of which is facilitated by firing in a hydrogen medium. This reaction proceeds at a temperature of 1200-1600 °C [9].

The most effective titanate absorber at present is commercial ceramics BT-30, composition BeO + 30 wt. % TiO<sub>2</sub>, the electrical properties of which can be improved [10-11]. The sintering temperature of serial ceramics is 1530 °C. An increase in the sintering temperature will promote

the transformation of the crystal structure of TiO<sub>2</sub> into a more conductive Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> with an orthorhombic structure. Thus, in this work, it is shown that different ratios of the initial crystals of titanium dioxide and beryllium oxide, their size, and ceramic sintering temperature make it possible to control the degree of its reduction, improve the physical and mechanical properties, and thereby operational characteristics [12-15].

Thus, the main purpose of this work is to establish the mechanisms of structure formation in ceramics based on BeO with the addition of micro- and nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders to form a structure with specified parametric characteristics and properties.

### Research methods

The initial micron TiO<sub>2</sub> and BeO powders had an average particle size of 10-15 μm. TiO<sub>2</sub> nanopowder was obtained at the installation for the synthesis of nanoparticles and nanopowders by the method of electrical explosion of a conductor, the average particle size is 15-20 nm. Experimental samples were obtained by hot slip casting. Slip masses containing TiO<sub>2</sub> nanoparticles for each batch were prepared on the basis of an organic binder (wax, paraffin, oleic acid) at the rate of LOI (loss on ignition) = 14.5 wt. %.

Burning of the organic binder was carried out in a muffle furnace with a bogie hearth in graphite filling (graphite grains 0.5-1.0 mm) according to a special regime for 93 hours. The results obtained were sintered in a fore-vacuum in a furnace with a carbon heater, followed by reduction annealing in a hydrogen atmosphere.

The microstructure, particle size distribution, and phase analysis of sintered samples were studied using a scanning electron microscope with an energy-dispersive microanalysis attachment JSM-6390LV, 2007. The apparent density value was determined. Method for determining apparent density, open, total and closed porosity, water absorption. Determination of the microhardness of the samples was carried out using the indentation method using the Vickers method. The X-ray phase analysis of the obtained samples was carried out using an X-ray diffractometer X'PertPRO (PANalytical, 2005).

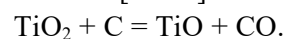
### Results and their discussion

The interaction of BeO and TiO<sub>2</sub> in a wide temperature range indicates that titanium practically does not form substitutional solid solutions with BeO [16]. However, a weak chemical interac-

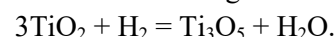
tion between them, along the phase interfaces, cannot be ruled out during the sintering of ceramics containing TiO<sub>2</sub><sup>nano</sup>, where other impurities can also be concentrated. In turn, titanium (Ti) with oxygen (O) forms a large number of oxides: TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, the homologous series of oxides Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>: Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub>, Ti<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Ti<sub>7</sub>O<sub>13</sub>, Ti<sub>8</sub>O<sub>15</sub>, Ti<sub>9</sub>O<sub>17</sub>, Ti<sub>10</sub>O<sub>19</sub> and possibly others. During ceramic sintering in a reducing gas atmosphere contained in the initial mixture, TiO<sub>2</sub> undergoes reduction according to the reaction:



During sintering of such ceramics in a vacuum furnace with a graphite heater (weakly reducing CO<sub>2</sub> environment), under the influence of carbon and high temperature, TiO<sub>2</sub> reduction proceeds according to the reaction [17-18]:

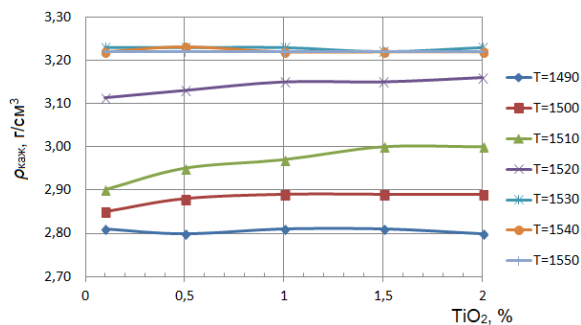


Let's take a closer look at some physical processes occurring during the sintering of ceramics based on BeO containing TiO<sub>2</sub> micro- and nanoparticles. The presence of nano- and micropores, boundary segregations, a decrease in the surface energy at the boundaries of crystals, the corresponding morphology and uniformity of their size distribution contribute to the thermal stability of the composite as a whole. The injection of vacancies inside the crystal, increasing the free energy of the system, makes its growth in a certain size range thermodynamically unfavorable. Thus, an increase in the sintering temperature of such ceramics will promote a more efficient transformation of the TiO<sub>2</sub> crystal structure into the conductive Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> of the rutile modification. The appearance of an electrically conductive phase and the possible manifestation of the ferromagnetism of nanoparticles is accompanied by the absorption of electromagnetic energy [19-21]. The absorbing properties of (BeO + TiO<sub>2</sub>)-ceramics are due to the presence of non-stoichiometric Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> in its composition, the formation of which is facilitated by firing in a hydrogen environment according to the reaction:



Given that the sintering temperature of serial ceramics is 1530 °C, a study was made of the effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles within (0.1-2.0) wt. %, to increase the sintering temperature of such ceramics.

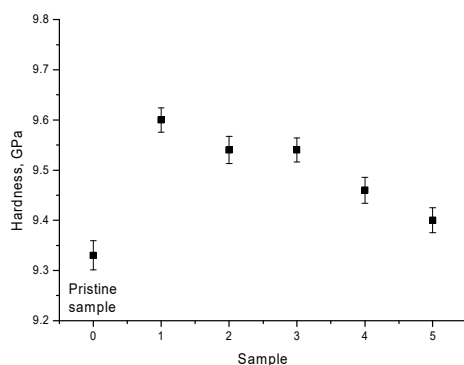
It has been established that when the sintering temperature reaches 1530 °C, the maximum value of the apparent density is reached, corresponding to 3.22 g/cm<sup>3</sup>, which does not decrease with an increase in the sintering temperature up to 1550 °C (Fig.1).



**Fig. 1.** Change in the apparent density of samples depending on the sintering temperature and the amount of TiO<sub>2</sub> nanoparticles

The efficiency of sintering strongly depends on the concentration of TiO<sub>2</sub><sup>nano</sup>. Two extremes can be distinguished: <sup>1</sup>nanoparticles are chemically inert with respect to the micron matrix, as in the case of the BeO + TiO<sub>2</sub><sup>μm</sup> + TiO<sub>2</sub><sup>nano</sup> system; <sup>2</sup>nanoparticles interact with the micron matrix, as in the system TiO<sub>2</sub><sup>μm</sup> + TiO<sub>2</sub><sup>nano</sup>. It can be seen that during sintering of ceramics with nanoparticles, the sample density at T<sub>c</sub> > 1530 °C is not lower than in the case of the initial sample. In the case of TiO<sub>2</sub> nanoparticles that are inert with respect to the BeO matrix, the density of sintered samples does not increase with increasing sintering temperature due to the blocking of grain interfaces. In terms of the combination of properties, the best results are shown by ceramics alloyed with TiO<sub>2</sub> nanoadditives in an amount of 0.5-1.5 wt. %.

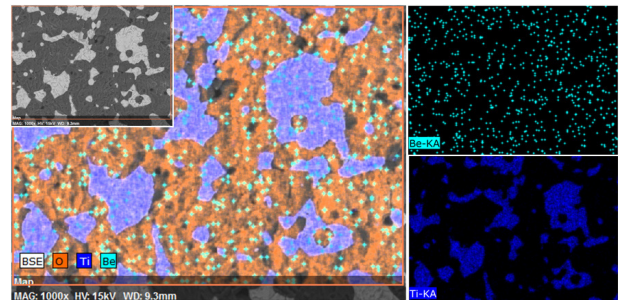
The results of studying the microhardness of samples containing nanoparticles in comparison with a serial sample are shown in Fig. 2.



**Fig. 2.** The graph shows the relation of the change in the microhardness of the samples: No. 0 – serial sample (BT-30), No. 1-5 – samples sintered with different concentrations of titanium dioxide nanoparticles (No. 1 – 0.1; No. 2 – 0.5; No. 3 – 1.0; No. 4 – 1.5 and No. 5 – 2.0 wt. %)

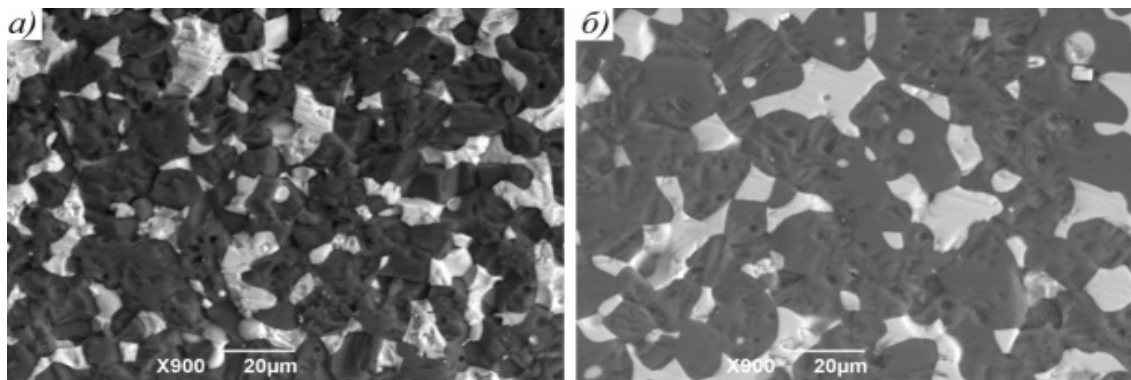
The observed improvement in the resistance of the material to destruction is associated with a

change in its microstructure under the influence of nanoparticles (Fig. 3).



**Fig. 3.** Phase distribution maps in ceramic composition BeO + 28.5% TiO<sub>2</sub><sup>μm</sup> + 1.5% TiO<sub>2</sub><sup>nano</sup>, T = 1550 °C

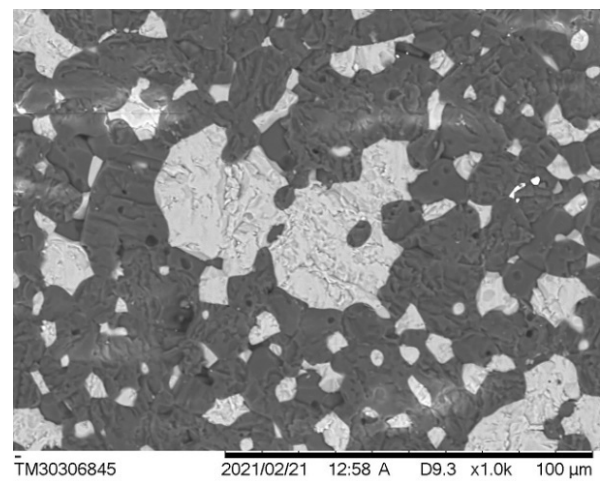
The microstructure of the sample (Figure 3) sintered at a temperature of 1550 °C is represented by relatively large, white fragments of titanium dioxide in a beryllium matrix. Against the background of large, about 10-15 μm TiO<sub>2</sub> structural elements, there are also very small fragments. As can be seen, larger TiO<sub>2</sub> elements have small ~ 1 μm spherical defects formed by grouped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, which, during sintering, shrink more than a micron-sized powder. Further, during the sintering process, large fragments of TiO<sub>2</sub> penetrate into the intergranular spaces of BeO through better wettability. Ultimately, the globular pores increase slightly in size and self-heal with a further increase in the sintering temperature of the ceramic. Thus, the mechanism of self-healing is the penetration of the BeO phase into the voids of the TiO<sub>2</sub> structural elements during ceramic shrinkage during sintering. Because the driving force of the sintering process is a decrease in the total surface energy, an increase in the volume fraction of grain boundaries and defect density as a result of nano-dispersed additives activates sintering processes. From the distribution maps of chemical elements presented in Fig. 3, it can be seen that the addition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles leads to a higher density after sintering due to the interpenetration of the TiO<sub>2</sub> and BeO phases, which is due to an increase in the diffusion mobility of atoms due to an increase in the defectiveness of the structure, the proportion of grain boundaries. The presence of nanoparticles contributes to the self-healing of micropores, which is apparently explained by the fact that nanoparticles block a certain fraction of interfaces between BeO particles and create a diffusion barrier. Photographs of the microstructure of serial ceramics in comparison with ceramics doped with nanoparticles are shown in Fig. 4.



**Fig.4.** Photographs of the microstructure of  $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -ceramics, (magnification 900). a – microstructure of serial ceramics sintered at  $T = 1530^\circ\text{C}$ ; b –  $\text{BeO} + 28.5\% \text{TiO}_2^{\text{mm}} + 1.5\% \text{TiO}_2^{\text{nano}}$ ,  $T = 1550^\circ\text{C}$

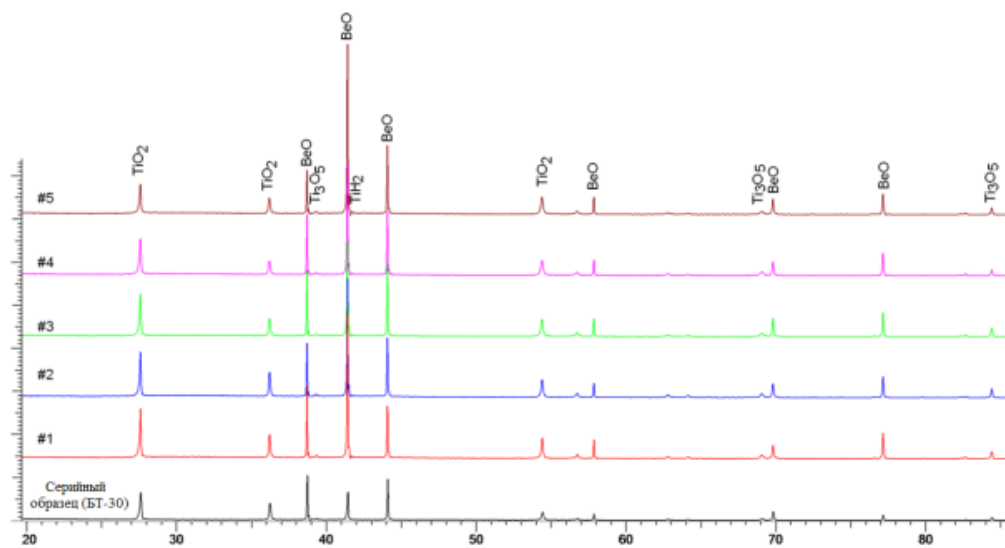
Fig.4a shows the structure of commercial ceramics as a mixture of individual BeO and  $\text{TiO}_2$  crystals. Due to the increase in the sintering temperature, the ceramic structure (Fig.4b) looks more ordered, the BeO crystals are much denser packed, and the  $\text{TiO}_2$  phase spreads into the intergranular spaces of the BeO micron matrix. In turn,  $\text{TiO}_2$  nanoparticles are partially prone to conglomeration with each other and with micron  $\text{TiO}_2$  particles (Fig.5).

In correlation to  $\text{TiO}_2$ , BeO is an inert compound (there is no chemical interaction potential), so the addition of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles under the same sintering conditions can lead to higher residual porosity. Despite this, the density of  $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -ceramics with the addition of nanoparticles remains at a high level ( $\geq 3.2 \text{ g/cm}^3$ ). On some individual samples, the apparent density value reached  $3.33 \text{ g/cm}^3$ , which is much higher than the density of serial ceramics.



**Fig.5.** Photograph of the microstructure of the BeO sample +  $28.5\% \text{TiO}_2^{\text{mkm}} + 1.5\% \text{TiO}_2^{\text{nano}}$ ,  $T = 1550^\circ\text{C}$

The obtained diffraction patterns indicate the polycrystalline structure of the samples (Fig.6).



**Fig.6.** X-ray diffraction patterns of the studied ceramics. BT-30 – serial sample, No. 1-5 – samples sintered at a temperature of  $1550^\circ\text{C}$  with different concentrations of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles (0.1-2.0) wt. %

Thus, the main contribution to the ceramic structure corresponds to the titanium dioxide (rutile) and beryllium oxide phases. The structure also contains impurity inclusions typical of tetragonal  $\text{TiH}_2$  and orthorhombic  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  phases (Table 1), the content of which varies depending

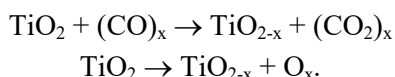
on the concentration of nanoparticles. The deviation of the crystal lattice parameters is associated with deformation processes occurring as a result of the formation of ceramics, as well as the presence of impurity phases and solid solutions of substitution and interstitial.

**Table 1.** Crystal lattice parameters and phase composition of ceramics  $\text{BeO} + 29.0\% \text{TiO}_2^{\text{um}} + 1.0\% \text{TiO}_2^{\text{nano}}$  sintered at  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$  in comparison with a serial sample

Phase	Structure type	$\text{BeO} + 30\% \text{TiO}_2^{\text{um}}$		$\text{BeO} + 29,9\% \text{TiO}_2^{\text{um}} + 1,0\% \text{TiO}_2^{\text{nano}}$	
		Concentration %	Crystal lattice parameters, Å	Concentration %	Crystal lattice parameters, Å
$\text{TiO}_2$ – rutile	Tetragonal	49.0	a = 4.52321 c = 2.92918 V = 59.93	40.4	a = 4.56844 c = 2.94009 V = 61.36
BeO	Hexagonal	37.1	a = 2.66534 c = 4.33256 V = 26.66	30.0	a = 2.68676 c = 4.35720 V = 27.24
$\text{TiH}_2$	Tetragonal	3.7	a = 3.20137 c = 4.27480 V = 43.81	7.2	a = 3.20576 c = 4.27480 V = 43.93
$\text{Ti}_3\text{O}_5$	Orthorhombic	10.2	a = 3.73010 b = 9.44087 c = 9.78548 V = 344.60	22.4	a = 3.73376 b = 9.46864 c = 9.81042 V = 346.83

The main absorbing phase of microwave radiation in the BT-30 material is the semiconductor nonstoichiometric compound  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , which is formed during the reduction of  $\text{TiO}_2$  dioxide during the heat treatment of ceramics in a hydrogen medium. Thus, an increase in the sintering temperature of ceramics due to the introduction of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in the amount of (0.1-1.5) wt. % contributes to the creation of a reducing atmosphere and special conditions for more efficient transformation of the  $\text{TiO}_2$  crystal structure into conducting  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  and  $\text{TiH}_2$  compounds.

Chemical reactions that contribute to the formation of the  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  phase during firing:



Intentional reduction of  $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$  increases the electrical conductivity of  $\text{TiO}_2$ . In the (Ti-O)-system, a number of oxide compounds  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ , where  $3 < n < 10$ , are known, which have high electrical conductivity. Such an extensive variety of phases leads to the fact that when  $\text{TiO}_2$  is heated under various thermodynamic conditions

(reducing medium, vacuum), surface and bulk defects appear in its crystal lattice. The main types of intrinsic defects of the  $\text{TiO}_2$  crystal lattice are oxygen vacancies,  $\text{Ti}^{3+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  interstitial ions, and crystallographic movement of the planes.

## Conclusions

The study of the effect of firing temperature on the physical and mechanical properties of ceramics showed that the most effective amount of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles is their content in the range (0.1-1.5) wt. %, with the same composition it is possible to increase the sintering temperature of ceramics by  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . The addition of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles leads to an increase in the density and microhardness of the sintered ceramic due to the interpenetration of the  $\text{TiO}_2$  and BeO phases, which is due to an increase in the diffusion mobility of atoms due to an increase in the defectiveness of the structure and the proportion of grain boundaries.

The study of the effect of firing temperature on the microstructure of ceramics with the addition of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles points to the mechanism of self-healing of micropores by the penetration of the

TiO<sub>2</sub> phase into the voids of BeO intergranular spaces during ceramic shrinkage during sintering. According to XRD data, an increase in the sintering temperature of ceramics containing nanoparticles (0.1-1.5) wt. % TiO<sub>2</sub><sup>nano</sup> up to 1550 °C contributes to the transformation of the crystal structure of TiO<sub>2</sub> into a more conductive Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> with an orthorhombic structure, which may be accompanied by the absorption of electromagnetic radiation.

### References

1. Qing, Y. C., Zhou, W. C., Luo, F. & Zhu, D. M. (2016). Titanium carbide (MXene) nanosheets as promising microwave absorbers. *Ceram. Int.*, 42, 16412–16416.
2. Lu, G., Wancheng, Z., Fa, L., Dongmei, Z. & Jie, W. (2017). Dielectric and microwave absorption properties of KNN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramics. *Ceramics International*, 15(43), 12731–12735.
3. Drokin, N. A., Kiyko V. S., Pavlov A. V. & Malkin, A. I. (2020). Electrophysical properties of BT-30 ceramics. *New refractories*, 6, 56–63. (In Russ.).
4. Bukharin, E. N. & Ilyina, E. N. (2014). Volumetric absorbers of microwave energy in the designs of modern electrovacuum microwave devices and measuring devices. *Radio engineering*, 11(15), 57–64. (In Russ.).
5. Mo, S. & Ching, W. (1995). Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite. *Physical Review B*, 19(51), 13023–13032.
6. Moravis, E. V., Olivera, R. G. M. & Castro, A. J. N. (2017). Dielectric Study in the Microwave Range for Ceramic Composites Based on Sr<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> and TiO<sub>2</sub> Mixtures. *Journal of Electronic Materials*, 8(46), 5193–5200.
7. Oliveira, R. G. M., Morais, J. E. V. & Freitas, D. B. (2018). The effects of TiO<sub>2</sub> addition on the dielectric and microwave properties in the ceramic matrix BiVO<sub>4</sub>. *International Conference on Intelligent Circuits and Systems*, 461–464.
8. Lyapin, L. V., Pavlova, M. A. & Semenyuk, S. S. (2009). Energy absorbers for microwave devices. *Components and technologies*, 11, 126–128. (In Russ.).
9. Tolкачева, A. S. & Pavlova, I. A. (2019). Technology of ceramics for materials of the electronic industry. Part 1. Yekaterinburg: Publishing house Ural. university. P. 124. (In Russ.).
10. Kiyko, V. S. Gorbunova, M. A. & Makurin, Yu. N. (2007). Microstructure and electrical conductivity of composite (BeO+TiO<sub>2</sub>)-ceramics. *New refractories*, 11, 68–74. (In Russ.).
11. Kiyko, V. S. Shabunin, S. N. & Makurin, Yu. N. (2004). Obtaining, physico-chemical properties and transmission of microwave radiation by ceramics based on BeO. *Refractories and technical ceramics*, 10, 8–17. (In Russ.).
12. Kiiko, V. S. & Pavlov, A. V. (2018). Ceramic for Electronic Engineering and Other Fields of Technology. *Refractories and Industrial Ceramics*, 58(6), 687–692.
13. Kiiko, V. S., Pavlov, A. V. & Bykov, V. A. (2019). Production and thermophysical properties of BeO ceramics with the addition of nanocrystalline titanium dioxide. *Refractories and Industrial Ceramics*, 59(6), 616–622.
14. Lepeshev, A. A., Pavlov, A. V., Drokin, N. A., Malkin, A. I., Kiiko, V. S. & Knyazev, N. S. (2019). Features of the preparation and study of electrophysical characteristics (BeO+TiO<sub>2</sub>)-ceramics by impedance spectroscopy. *Refractories and Industrial Ceramics*, 60(3), 309–317.
15. Malkin, A., Korotkov, A., Knyazev, N., Kijko, V. & Pavlov, A. (2019). Approbation of the Measurement Method to Determining the Permittivity of Micro- and Nanopowders of Titanium Dioxide. *International Multi-Conference on Engineering, Computer and Information Sciences*, 217–220.
16. Kiyko, V. S., Makurin, Yu. N. & Ivanovsky, A. L. (2006). Ceramics based on beryllium oxide: preparation, physical and chemical properties and application. Yekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. P. 440. (In Russ.).
17. Li, M., Hebenstreit, W. & Diebold, U. (2000). Morphology change of oxygen-restructured TiO<sub>2</sub> (110) surfaces by UHV annealing: Formation of a low-temperature (1x2) structure. *Phys. Rev. B*, 7(60), 4926–4933.
18. Sekiya, T., Kamei, S. & Kurita, S. (2000). Luminescence of anatase TiO<sub>2</sub> single crystals annealed in oxygen atmosphere. *Journal of Luminescence*, (87–89), 1140–1142.
19. Tikhov, V. A. & Yatsyshen, V. V. (2021). Peculiarities of scattering of a high-frequency electromagnetic field by a nanosized ferromagnetic sphere. *Vestnik VolGU*, 4(10), 116–120. (In Russ.).
20. Lia, Y., Chen, Ch., Pan, X., Ni, Y., Zhang, S., Huang, J., Chen, D. & Zhang, Y. (2009). Multiband micro-wave absorption films based on de-

fective multiwalled carbon nanotubes added carbonyl-iron/acrylicresin. *Physica B*, (404), 1343–1346.

21. Rodionov, V. V. (2015). Mechanisms of interaction of microwave radiation with nanostructured carbon-containing materials: dis. Ph.D. FGBOU VO. Southwestern State Un-t. Kursk. P. 169. (In Russ.).

### Information about the authors

L. I. Kveglis – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Siberian Federal University.

A. V. Pavlov – Lecturer, Department of Physics and Technology of the East Kazakhstan University named after S. Amanzholova.

A. V. Jess – Candidate of Technical Sciences, Researcher at the «VERITAS» Center, East Kazakhstan Technical University named after D. Serikbayev.

### Список литературы

1. Qing Y.C., Zhou W.C., Luo F., Zhu D.M. Titanium carbide (MXene) nanosheets as promising microwave absorbers // *Ceram. Int.* 2016. 42. P. 16412–16416.
2. Lu G., Wancheng Z., Fa L., Dongmei Z., Jie W. Dielectric and microwave absorption properties of KNN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramics // *Ceramics International*. 2017. V. 43, Is. 15. P. 12731–12735.
3. Дрокин Н.А., Кийко В.С., Павлов А.В., Малкин А.И. Электрофизические свойства керамики БТ-30 // *Новые огнеупоры*. 2020. № 6. С. 56–63.
4. Бухарин Е.Н., Ильина Е.Н. Объемные поглотители СВЧ-энергии в конструкциях современных электровакуумных СВЧ-приборов и измерительных устройств // *Радиотехника*. 2014. Т. 15, № 11. С. 57–64.
5. Mo S., Ching W. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite // *Physical Review B*. 1995. V. 51, N 19. P. 13023–13032.
6. Moravis E.V., Olivera R.G.M., Castro A.J.N. Dielectric Study in the Microwave Range for Ceramic Composites Based on Sr<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> and TiO<sub>2</sub> Mixtures // *Journal of Electronic Materials*. 2017. V. 46, N 8. P. 5193–5200.
7. Oliveira R.G.M., Morais J.E.V., Freitas D. B. The effects of TiO<sub>2</sub> addition on the dielectric and microwave properties in the ceramic matrix BiVO<sub>4</sub> // *International Conference on Intelligent Circuits and Systems*, 2018. P. 461–464.
8. Ляпин Л.В., Павлова М.А., Семенюк С.С. Поглотители энергии для СВЧ-приборов // *Компоненты и технологии*. 2009. № 11. С. 126–128.
9. Толкачева А.С., Павлова И.А. Технология керамики для материалов электронной промышленности : учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 1. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. 124 с.
10. Кийко В.С. Горбунова М.А., Макурин Ю.Н. Микроструктура и электропроводность композитной (BeO+TiO<sub>2</sub>)-керамики // *Новые огнеупоры*. 2007. № 11. С. 68–74.
11. Кийко В.С. Шабунин С.Н., Макурин Ю.Н. Получение, физико-химические свойства и пропускание СВЧ-излучения керамикой на основе BeO // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2004. № 10. С. 8–17.
12. Kiiko V.S., Pavlov A.V. Ceramic for Electronic Engineering and Other Fields of Technology // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018. V. 58(6). P. 687–692.
13. Kiiko V.S., Pavlov A.V. and Bykov V.A. Production and thermophysical properties of BeO ceramics with the addition of nanocrystalline titanium dioxide // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2019. V. 59(6). P. 616–622.
14. Lepeshev A.A., Pavlov A.V., Drokin N.A., Malkin A.I., Kiiko V.S. and Knyazev N.S. «Features of the preparation and study of electrophysical characteristics (BeO+TiO<sub>2</sub>)-ceramics by impedance spectroscopy // *Refractories and Industrial Ceramics*. September. 2019. V. 60, Is. 3. P. 309–317.
15. Malkin A., Korotkov A., Knyazev N., Kijko V., Pavlov A. Approbation of the Measurement Method to Determining the Permittivity of Micro and Nanopowders of Titanium Dioxide // *International Multi-Conference on Engineering, Computer and Information Sciences*. 2019. P. 217–220.
16. Кийко В.С., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л. Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение. Екатеринбург : УрО РАН, 2006. 440 с.
17. Li M., Hebenstreit W., Diebold U. Morphology change of oxygen-restructured TiO<sub>2</sub> (110) surfaces by UHV annealing: Formation of a low-temperature (1x2) structure // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61, N 7. P. 4926–4933.
18. Sekiya T., Kamei S., Kurita S. Luminescence of anatase TiO<sub>2</sub> single crystals annealed in



oxygen atmosphere // *Journal of Luminescence*. 2000. V. 87–89. P. 1140–1142.

19. Тихов В.А., Яцышен В.В. Особенности рассеяния высокочастотного электромагнитного поля наноразмерной ферромагнитной сферой // *Вестник ВолГУ*. 2021. Серия 10, Вып. 4. С. 116–120.

20. Lia Y., Chen Ch., Pan X., Ni Y., Zhang S., Huang J., Chen D., Zhang Y. Multiband microwave absorption films based on defective multi-walled carbon nanotubes added carbonyl-iron/acrylicresin // *Physica B*. 2009. V. 404. P. 1343–1346.

21. Родионов В.В. Механизмы взаимодействия СВЧ-излучения с наноструктурированными углеродсодержащими материалами: дис.

канд. физ.-мат. наук. ФГБОУ ВО. Юго-Западный гос. ун-т. Курск, 2015. 169 с.

### ***Информация об авторах***

*Л. И. Квеглис – доктор физико-математических наук, профессор Сибирского Федерального университета.*

*А. В. Павлов – преподаватель кафедры физики и технологий Восточно-Казахстанского университета им. С. Аманжолова.*

*А. В. Джес – кандидат технических наук, научный сотрудник центра «VERITAS», Восточно-Казахстанский технический университет имени Д. Серикбаева.*

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 10.12.2021; одобрена после рецензирования 11.01.2022; принята к публикации 21.01.2022.

The article was received by the editorial board on 10 Dec. 21; approved after reviewing 11 Jan. 22; accepted for publication 21 Jan. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.911

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.006

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ  
ИЗЫТОЧНОГО СВОБОДНОГО ОБЪЕМА НА СКОРОСТЬ ДВИЖЕНИЯ ФРОНТА  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В НИКЕЛЕ****Геннадий Михайлович Полетаев<sup>1†</sup>, Ирина Владимировна Каракулова<sup>2</sup>,  
Денис Игоревич Зюзин<sup>3</sup>, Екатерина Сергеевна Осипова<sup>4</sup>**<sup>1,2,3,4</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия<sup>1</sup> gmpoletaev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5252-2455><sup>2</sup> mail\_for\_irina@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2075-0557><sup>3</sup> denis.physic96@mail.ru<sup>4</sup> katrinaos@mail.ru

**Аннотация.** Методом молекулярной динамики проведено исследование зависимости скорости движения фронта кристаллизации в никеле от избыточного свободного объема. Расчетные ячейки имели форму вытянутых параллелепипедов. На торцах параллелепипеда кристаллическая структура была зафиксирована, что имитировало стартовое положение фронта гетерогенной кристаллизации. Рассматривались три разные ориентации фронта относительно растущего кристалла: (100), (110) и (111). Для описания межатомных взаимодействий использовался многочастичный потенциал Клери-Росато, построенный в приближении сильной связи. Свободный объем вводился в модели на начальном этапе путем задания определенной концентрации вакансий. Концентрирование избыточного свободного объема и формирование вакансионных кластеров происходило преимущественно в последнюю очередь, на заключительной стадии кристаллизации. Введение избыточного свободного объема приводило к снижению скорости кристаллизации. С одной стороны, наличие избыточного свободного объема должно приводить к снижению энергии активации самодиффузии, но, с другой стороны, по всей видимости, формирование микропор и вакансионных кластеров происходило вблизи границы растущего кристалла, вследствие чего снижался доступ атомов со стороны жидкой фазы к границе кристалла. При высоких концентрациях, составляющих несколько процентов, формирование части кластеров происходило уже на ранних стадиях роста кристалла, но большая их часть, тем не менее, располагалась в месте встречи двух фронтов от разных торцов расчетной ячейки. Быстрее кристаллизация протекала при ориентации фронта (100), медленнее – при ориентациях (110) и (111). Анизотропия скорости кристаллизации связана с разностью свободных энергий атома вблизи границы в жидкой фазе и «встроенного» в границу растущего кристалла, которая зависит от ориентации границы и, в частности, коррелирует с энергией адатомов на соответствующей свободной поверхности кристалла.

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, металл, кристаллизация, свободный объем.

**Благодарности:** Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (FZMM-2020-0002).

**Для цитирования:** Полетаев Г.М., Каракулова И.В., Зюзин Д.И., Осипова Е.С. Молекулярно-динамическое исследование влияния избыточного свободного объема на скорость движения фронта кристаллизации в никеле // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022. Т. 19, № 1. С. 50–57. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.006.

Original article

## MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF THE EFFECT OF EXCESS FREE VOLUME ON THE VELOCITY OF THE CRYSTALLIZATION FRONT MOVEMENT IN NICKEL

Gennady M. Poletaev<sup>1†</sup>, Irina V. Karakulova<sup>2</sup>, Denis I. Ziuzin<sup>3</sup>, Ekaterina S. Osipova<sup>4</sup>

<sup>1,2,3,4</sup> I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia

<sup>1</sup> gmpoletaev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5252-2455>

<sup>2</sup> mail\_for\_irina@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2075-0557>

<sup>3</sup> denis.physic96@mail.ru

<sup>4</sup> katrinaos@mail.ru

**Abstract.** The method of molecular dynamics was used to study the dependence of the velocity of the crystallization front in nickel on the excess free volume. The computational cells had the shape of elongated parallelepipeds. At the ends of the parallelepiped, the crystal structure was fixed, which imitated the starting position of the heterogeneous crystallization front. Three different orientations of the front relative to the growing crystal were considered: (100), (110), and (111). To describe interatomic interactions, many-particle tight-binding Cleri-Rosato potential was used. The free volume was introduced into the model at the initial stage by setting a certain concentration of vacancies. The concentration of the excess free volume and the formation of vacancy clusters occurred mainly last, at the final stage of crystallization. The introduction of excess free volume led to a decrease in the crystallization rate. On the one hand, the presence of an excess free volume should lead to a decrease in the activation energy of self-diffusion, but, on the other hand, it seems that the formation of micropores and vacancy clusters occurred near the growing crystal boundary, which reduced the access of atoms from the liquid phase to the crystal boundary. At high concentrations of several percent, the formation of some clusters occurred already at the early stages of crystal growth, but most of them, nevertheless, were located at the meeting point of two fronts from different ends of the computational cell. Crystallization proceeded faster at the (100) front orientation, slower at the (110) and (111) orientations. The anisotropy of the crystallization rate is related to the difference between the free energies of an atom near the boundary in the liquid phase and a growing crystal "embedded" into the boundary, which depends on the orientation of the boundary and, in particular, correlates with the energy of the adatom on the corresponding free surface of the crystal.

**Keywords:** molecular dynamics, metal, crystallization, free volume.

**Acknowledgements:** The study was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FZMM-2020-0002).

**For citation:** Poletaev, G. M., Karakulova, I. V., Ziuzin, D. I. & Osipova, E. S. (2022). Molecular dynamics study of the effect of excess free volume on the velocity of the crystallization front movement in nickel. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(19), 50–57. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.006.

### Введение

Кристаллизация металлов и сплавов относится к технологически распространенным и важным процессам. Несмотря на большое внимание к процессу кристаллизации и продолжительное его исследование, до сих пор остаются нерешенные вопросы даже для однокомпонентных материалов, причем это относится не только к кинетике относительно более сложного гомогенного механизма кристаллизации [1–3], связанного с зарождением кристаллических зародышей, но и гетерогенного [4–8], когда процесс сопровождается движением фронта кристаллизации. В настоящее время, с помощью компьютерного моделирования и с появ-

лением возможности глубокого переохлаждения [7], стало известно, что по мере уменьшения температуры, скорость кристаллизации сначала растет, но затем прекращается примерно при  $0,6-0,8 \cdot T_{nl}$  и с последующим понижением температуры скорость немного даже снижается, что можно объяснить затруднением диффузии вблизи границы жидкость-кристалл [8]. Другой важной особенностью кинетики фронта кристаллизации является анизотропия его скорости движения. В работах [5, 9–12] с помощью компьютерного моделирования было выяснено, что скорость миграции границы жидкость-кристалл зависит от ориентации границы относительно кристалла. В частности, в упомянутых работах было показано, что быстрее остальных

в ГЦК металлах движутся границы, ориентированные вдоль плоскости (100).

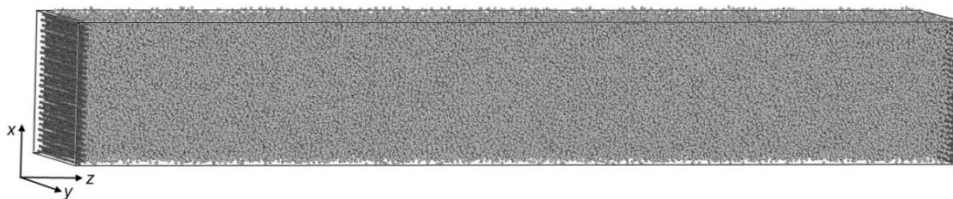
В работе [13] нами ранее было показано, что наличие примесей легких элементов (углерода, кислорода) приводит к существенному замедлению скорости движения фронта кристаллизации в никеле и серебре. Торможение примесными атомами фронта кристаллизации связано с локальной деформацией кристаллической решетки, которую вызывают примеси, и, как правило, чем больше эта деформация, тем сильнее примесные атомы тормозят фронт кристаллизации.

Настоящая работа посвящена исследованию с помощью метода молекулярной динамики влияния на скорость движения фронта кристаллизации в никеле избыточного свободного объема, который может образоваться в расплаве, например, в результате кристаллизации от разных центров [14, 15]. Никель был выбран как типичный ГЦК металл, для которого собран

достаточно большой набор экспериментальных данных, и имеются хорошо апробированные потенциалы межатомного взаимодействия.

### Описание модели

Моделирование проводилось с использованием расчетной ячейки в форме вытянутого параллелепипеда с квадратным сечением (рис.1). Вдоль осей X и Y были наложены периодические граничные условия, но на торцах параллелепипеда (темно-серые атомы на рис.1) кристаллическая структура была зафиксирована, что имитировало стартовое положение фронта кристаллизации. Использовались три расчетные ячейки с тремя разными ориентациями кристаллической структуры на торцах: (100), (110) и (111). Ячейки имели ширину и высоту примерно 5,8 нм, длину 37,5 нм и содержали около 110 тысячи атомов.



**Рис.1.** Расчетная ячейка для моделирования кристаллизации (темно-серые атомы на торцах ячейки оставались неподвижными в процессе моделирования)

**Fig.1.** Computational cell for modeling crystallization (dark gray atoms at the ends of the cell remained motionless during the simulation)

Для описания межатомных взаимодействий использовался многочастичный потенциал Клери-Росато [16], построенный в приближении сильной связи. Потенциалы данного типа неоднократно использовались в молекулярно-динамических моделях и прошли успешную апробацию по большому числу характеристик [17-23]. Опыт их применения показывает, что с их помощью удастся описать разнообразные свойства металлов и сплавов. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики был равен 5 фс. Температура в модели задавалась через начальные скорости атомов согласно распределению Максвелла, при этом учитывалось тепловое расширение расчетных ячеек. Для сохранения температуры постоянной в процессе моделирования использовался термостат Нозе-Гувера.

На первом этапе расчетная ячейка плавилась путем выдерживания при температуре,

значительно превышающей температуру плавления (на рис.1 изображена расплавленная ячейка). Затем включался термостат, и проводилось выдерживание при заданной постоянной температуре. В течение молекулярно-динамического эксперимента фронт кристаллизации двигался от торцов расчетной ячейки к ее центру.

Свободный объем вводился в модели на начальном этапе путем задания определенной концентрации вакансий. В основных компьютерных экспериментах объем расчетной ячейки после задания температуры оставался постоянным, что позволяло четко оценивать величину свободного объема в ячейке. Концентрация вводимых вакансий в расчетную ячейку на начальном этапе моделирования варьировалась в широком диапазоне от 0 до 7 %. Последнее значение более чем на два порядка превышает равновесную концентрацию вакансий, но, вместе с тем, это позволяет рассмотреть влияние

вакансионных кластеров, возникающих, например, при радиационном повреждении, наличии пор, на процесс кристаллизации.

### Результаты и обсуждение

Скорость движения фронта кристаллизации определялась как средняя скорость фронтов, движущихся от правого и левого торцов (рис.2):

$$v = \frac{\Delta l_1 + \Delta l_2}{2\Delta t}, \quad (1)$$

где  $\Delta l_1$  и  $\Delta l_2$  – расстояния, пройденные фронтами кристаллизации от левого и правого торцов за время  $\Delta t$ . В большинстве случаев, как видно из рис.2, положение фронта было ясно видно визуально. Погрешность определения не превышала, как правило, две атомные плоскости.

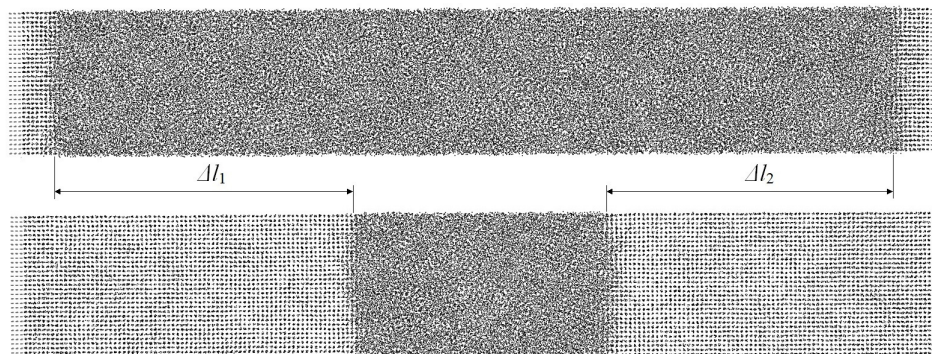


Рис.2. К методу расчета скорости движения фронта кристаллизации

Fig.2. To the method for calculating the speed of the crystallization front

На рис.3 представлены полученные в настоящей работе зависимости скорости кристаллизации от концентрации введенных на начальном этапе вакансий при температуре термостата 1500 К (что составляет  $0,87 \cdot T_{nl}$ ) для трех ориентаций фронта: (100), (110) и (111). Полученные в нашей работе максимальные

значения скорости кристаллизации близки со значениями, приведенными в работе [9] других авторов для никеля, где они были получены путем моделирования при использовании другого потенциала: 150 м/с для ориентации (100) и 100 м/с – для (110).

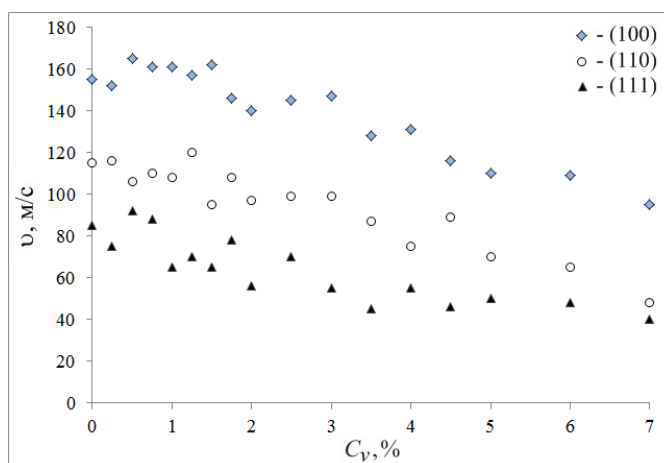


Рис.3. Зависимости скорости движения фронта кристаллизации от концентрации введенных на начальном этапе вакансий при температуре 1500 К для трех рассматриваемых ориентаций фронта: (100), (110) и (111)

Fig.3. Dependences of the velocity of the crystallization front on the concentration of vacancies introduced at the initial stage at a temperature of 1500 K for the three considered front orientations: (100), (110), and (111)

Следует заметить, что ориентация фронта, действительно, как отмечалось в [5, 9-12], су-

щественно влияет на скорость его движения. Подобное поведение можно объяснить моде-

лю Вильсона-Френкеля с диффузионным ограничением [1, 4, 6, 7]:

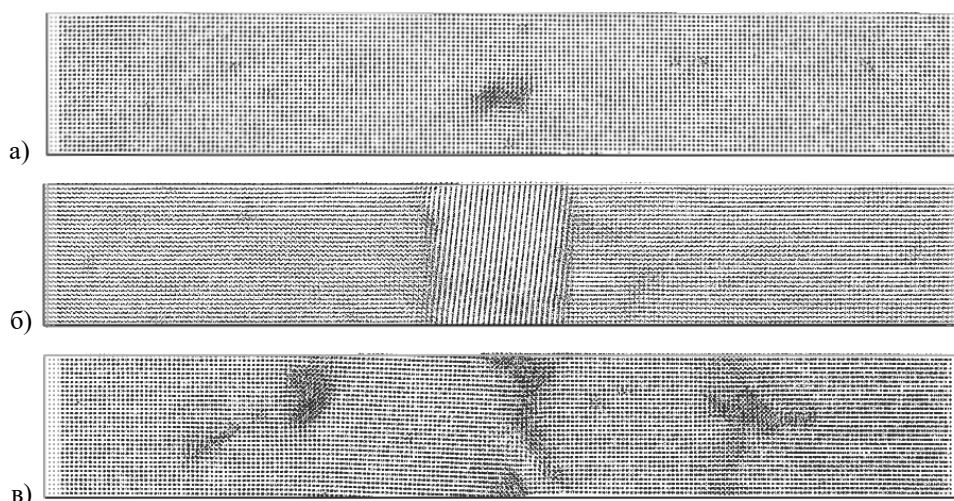
$$v(T) = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{kT}\right)\right]. \quad (2)$$

Здесь  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $E$  – энергия активации миграции атома в жидкой фазе,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\Delta\mu$  – разность свободных энергий жидкого и кристаллического состояний.

Для объяснения анизотропии скорости кристаллизации следует, очевидно, обратить внимание на второй множитель в формуле (2) и величину  $\Delta\mu$ , которая обычно определяется как разность свободных энергий жидкого и кристаллического состояний. Но вблизи самой границы раздела жидкость-кристалл большее значение имеет не разность энергий внутри объемов кристалла и жидкости, а отличие свободных энергий атома вблизи границы в жидкой фазе и «встроенного» в границу растущего кристалла. Если величину  $\Delta\mu$  определять таким образом, она перестает быть постоянной, и становится зависящей от ориентации границы жидкость-кристалл. Действительно, эту энергию тогда можно сравнить с энергией адатома на соответствующей свободной поверхности кристалла, или с энергией активации его миграции по данной поверхности. Например, в [24] с помощью компьютерного моделирования для никеля получены значения энергии активации поверхностной самодиффузии: 0,33 эВ по свободной поверхности (111) и 0,63 эВ по поверхности (100).

Введение избыточного свободного объема, как видно из рис.3, снижает скорость кристаллизации. Это неочевидный результат, так как энергия активации самодиффузии  $E$  с ростом концентрации вакансий, введенных на начальном этапе, в этом случае должна снижаться, и, согласно модели Вильсона-Френкеля (2), скорость движения фронта, следовательно, должна увеличиваться. Но наблюдается противоположный результат. По всей видимости, данный феномен можно объяснить формированием вблизи границы растущего кристалла микропор и вакансионных кластеров, которые в целом снижают доступ атомов со стороны жидкой фазы к границе кристалла.

Концентрирование избыточного свободного объема и формирование вакансионных кластеров происходило преимущественно в последнюю очередь, на заключительной стадии кристаллизации. При сравнительно невысоких концентрациях введенных на начальном этапе вакансий, растущий кристалл не содержал дефектов, вакансионные кластеры формировались, как правило, в самом конце, при встрече правого и левого фронтов (рис.4а). С повышением концентрации энергетически выгодным иногда оказывалось не образование вакансионных кластеров, а образование границ зерен, как, например, на рис.4б. Однако при высоких концентрациях, составляющих несколько процентов, формирование части кластеров происходило уже на ранних стадиях роста кристалла (рис.4в), но большая их часть, тем не менее, располагалась в месте встречи двух фронтов от разных торцов расчетной ячейки.



**Рис.4.** Концентрирование избыточного свободного объема в процессе кристаллизации при ориентации фронта (100) при концентрации введенных на начальном этапе вакансий: а) 1,25 %; б) 4,5 %; в) 6 %

**Fig.4.** Concentration of excess free volume during crystallization at front orientation (100) at concentration of vacancies introduced at the initial stage: а) 1.25 %; б) 4.5 %; в) 6 %

### Заключение

Методом молекулярной динамики проведено исследование зависимости скорости движения фронта кристаллизации в никеле от избыточного свободного объема. Рассматривались три разные ориентации фронта относительно растущего кристалла: (100), (110) и (111). Полученные значения скоростей кристаллизации оказались близки к значениям, рассчитанным с помощью компьютерного моделирования другими авторами.

Концентрирование избыточного свободного объема и формирование вакансионных кластеров происходило преимущественно в последнюю очередь, на заключительной стадии кристаллизации. Введение избыточного свободного объема приводило к снижению скорости кристаллизации. С одной стороны, наличие избыточного свободного объема должно приводить к снижению энергии активации самодиффузии, но, по всей видимости, формирование микропор и вакансионных кластеров происходило вблизи границы растущего кристалла, вследствие чего снижался доступ атомов со стороны жидкой фазы к границе кристалла. При высоких концентрациях, составляющих несколько процентов, формирование части кластеров происходило уже на ранних стадиях роста кристалла, но большая их часть, тем не менее, располагалась в месте встречи двух фронтов от разных торцов расчетной ячейки.

Быстрее кристаллизация протекала при ориентации фронта (100), медленнее – при ориентациях (110) и (111). Анизотропия скорости кристаллизации связана с разностью свободных энергий атома вблизи границы в жидкой фазе и «встроенного» в границу растущего кристалла, которая зависит от ориентации границы и, в частности, коррелирует с энергией адатома на соответствующей свободной поверхности кристалла.

### Список литературы

1. Galenko P.K., Ankudinov V., Reuther K., Rettenmayr M., Salhoumi A., Kharanzhevskiy E.V. Thermodynamics of rapid solidification and crystal growth kinetics in glass-forming alloys // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2019. V.377. 20180205.
2. Jha S.K., Karthika S., Radhakrishnan T.K. Modelling and control of crystallization process // *Resource-Efficient Technologies*. 2017. 3. P. 94–100.
3. Стеценко В.Ю. Механизмы процесса кристаллизации металлов и сплавов // *Литье и металлургия*. 2013. Т. 69, № 1. С. 48–54.
4. Мажукин В.И., Шапранов А.В., Пережигин В.Е., Королева О.Н., Мажукин А.В. Кинетические стадии плавления и кристаллизации сильно перегретых и переохлажденных металлов // *Математическое моделирование*. 2016. Т. 28, № 12. С. 83–94.
5. Mendeleev M.I., Zhang F., Song H., Sun Y., Wang C.Z., Ho K.M. Molecular dynamics simulation of the solid-liquid interface migration in terbium // *The journal of chemical physics*. 2018. V. 148. 214705.
6. Sun G., Xu J., Harrowell P. The mechanism of the ultrafast crystal growth of pure metals from their melts // *Nature Materials*. 2018. 17. P. 881–886.
7. Chan W.-L., Averback R.S., Cahill D.G., Ashkenazy Y. Solidification velocities in deeply undercooled silver // *Physical Review Letters*. 2009. V. 102. 095701.
8. Полетаев Г.М., Каракулова И.В., Подорова Д.К. Молекулярно-динамическое исследование влияния температуры переохлаждения на скорость движения фронта кристаллизации в серебре // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2021. Т. 18, № 3. С. 297–303.
9. Zhang H.Y., Liu F., Yang Y., Sun D.Y. The Molecular Dynamics Study of Vacancy Formation During Solidification of Pure Metals // *Scientific Reports*. 2017. V. 7. 10241.
10. Mendeleev M.I., Rahman M.J., Hoyt J.J., Asta M. Molecular-dynamics study of solid-liquid interface migration in fcc metals // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2010. V. 18. 074002.
11. Hoyt J.J., Asta M., Karma A. Atomistic simulation methods for computing the kinetic coefficient in solid-liquid systems // *Interface science*. 2002. V. 10. P. 181–189.
12. Sun D.Y., Asta M., Hoyt J.J. Kinetic coefficient of Ni solid-liquid interfaces from molecular-dynamics simulations // *Physical Review B*. 2004. V. 69. 024108.
13. Полетаев Г.М., Зоря И.В. Влияние примесей легких элементов на скорость движения фронта кристаллизации в Ni и Ag: молекулярно-динамическое моделирование // *Письма в ЖТФ*. 2020. Т. 46, № 12. С. 6–9.
14. Poletaev G.M., Novoselova D.V., Rakitin R.Y., Semenov A.S. Modeling the formation of

free volume at grain boundaries and triple junctions during nickel crystallization // *Letters on Materials*. 2020. V. 10, N 3. P. 299–302.

15. Полетаев Г.М., Новоселова Д.В., Кайгородова В.М., Старостенков М.Д. Особенности образования свободного объема в тройных стыках границ наклона  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  в Ni при кристаллизации // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2015. Т. 12, № 2. С. 253–258.

16. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Physical Review B*. 1993. V. 48, N 1. P. 22–33.

17. Poletaev G.M., Zorya I.V., Rakitin R.Y., Piina M.A. Interatomic potentials for describing impurity atoms of light elements in fcc metals // *Materials Physics and Mechanics*. 2019. V. 42, N 4. P. 380–388.

18. Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Молекулярно-динамическое исследование взаимодействия водорода с наночастицами Pd и Ni // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2014. Т. 11, № 2. С. 235–240.

19. Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Взаимодействие атома водорода с краевой дислокацией в Pd и Ni // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2014. Т. 11, № 1. С. 99–104.

20. Chen C., Zhang F., Xu H., Yang Z., Poletaev G.M. Molecular dynamics simulations of dislocation-coherent twin boundary interaction in face-centered cubic metals // *Journal of Materials Science*. 2022. V. 57. P. 1833–1849.

21. Полетаев Г.М. Самодиффузия в жидких и твердых сплавах системы Ti-Al: молекулярно-динамическое моделирование // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2021. Т. 160, № 4(10). С. 527–533.

22. Полетаев Г.М., Зоря И.В. Исследование влияния примесей легких элементов на скольжение краевой дислокации в никеле и серебре: молекулярно-динамическое моделирование // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2020. Т. 158, № 3. С. 485–491.

23. Полетаев Г.М., Ракитин Р.Ю. Влияние ориентации межфазной границы Ti-Al на скорость взаимной диффузии при твердом и жидком состояниях алюминия: молекулярно-динамическое моделирование // *Физика твердого тела*. 2022. Т. 64, № 4. С. 412–417.

24. Liu C.L., Cohen J.M., Adams J.B., Voter A.F. EAM study of surface self-diffusion of single adatoms of fcc metals Ni, Cu, Al, Ag, Au, Pd, and Pt // *Surface Science*. 1991. V. 253. P. 334–344.

## Информация об авторах

Г. М. Полетаев – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

И. В. Каракулова – старший преподаватель Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Д. И. Зюзин – студент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Е. С. Осипова – студент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

## References

1. Galenko, P. K., Ankudinov, V., Reuther, K., Rettenmayr, M., Salhoumi, A. & Kharanzhevskiy, E. V. (2019). Thermodynamics of rapid solidification and crystal growth kinetics in glass-forming alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 377, 20180205.

2. Jha, S. K., Karthika, S. & Radhakrishnan, T. K. (2017). Modelling and control of crystallization process. *Resource-Efficient Technologies*, 3, 94–100.

3. Stetsenko, V. Y. (2013). Mechanisms of the crystallization process of metals and alloys. *Lityo I metallurgiya*, 69, 48–54 (In Russ.).

4. Mazhukin, V. I., Shapranov, A. V., Perezhigin, V. E., Koroleva, O. N. & Mazhukin, A. V. (2017). Kinetic melting and crystallization stages of strongly superheated and supercooled metals. *Mathematical Models and Computer Simulations*, 9, 448–456.

5. Mendeleev, M. I., Zhang, F., Song, H., Sun, Y., Wang, C. Z. & Ho, K. M. (2018). Molecular dynamics simulation of the solid-liquid interface migration in terbium. *The Journal of Chemical Physics*, 148, 214705.

6. Sun, G., Xu, J. & Harrowell, P. (2018). The mechanism of the ultrafast crystal growth of pure metals from their melts. *Nature Materials*, 17, 881–886.

7. Chan, W.-L., Averbach, R. S., Cahill, D. G. & Ashkenazy, Y. (2009). Solidification velocities in deeply undercooled silver. *Physical Review Letters*, 102, 095701.

8. Poletaev, G. M., Karakulova, I. V. & Podorova D. K. (2021). Molecular dynamics study of the effect of undercooling temperature on the velocity of the crystallization front movement in silver. *Fundamental'nye problemy sovremennogo*



- materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 18(3), 297–303.
9. Zhang, H. Y., Liu, F., Yang, Y. & Sun, D. Y. (2017). The molecular dynamics study of vacancy formation during solidification of pure metals. *Scientific Reports*, 7, 10241.
10. Mendelev, M. I., Rahman, M. J., Hoyt, J. J. & Asta, M. (2010). Molecular-dynamics study of solid-liquid interface migration in fcc metals. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18, 074002.
11. Hoyt, J. J., Asta, M. & Karma, A. (2002). Atomistic simulation methods for computing the kinetic coefficient in solid-liquid systems. *Interface science*, 10, 181–189.
12. Sun, D. Y., Asta, M. & Hoyt, J. J. (2004). Kinetic coefficient of Ni solid-liquid interfaces from molecular-dynamics simulations. *Physical Review B*, 69, 024108.
13. Poletaev, G. M. & Zorya, I. V. (2020). Influence of light impurities on the crystal-melt interface velocity in Ni and Ag. Molecular dynamics simulation. *Technical Physics Letters*, 46(6), 575–578.
14. Poletaev, G. M., Novoselova, D. V., Rakitin, R. Y. & Semenov, A. S. (2020). Modeling the formation of free volume at grain boundaries and triple junctions during nickel crystallization. *Letters on Materials*, 10(3), 299–302.
15. Poletaev, G. M., Novoselova, D. V., Kaygorodova, V. M. & Starostenkov, M. D. (2015). The peculiarities of the free volume formation in the triple junctions of  $\langle 111 \rangle$  and  $\langle 100 \rangle$  tilt boundaries in Ni during crystallization. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 12(2), 253–258.
16. Cleri, F. & Rosato, V. (1993). Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, 48, 22–33.
17. Poletaev, G. M., Zorya, I. V., Rakitin, R. Y. & Iliina, M. A. (2019). Interatomic potentials for describing impurity atoms of light elements in fcc metals. *Materials Physics and Mechanics*, 42(4), 380–388.
18. Kulabukhova, N. A., Poletaev, G. M. & Starostenkov, M. D. (2014). Molecular dynamics investigation of hydrogen interaction with Pd and Ni nanoparticles. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 11(2), 235–240.
19. Kulabukhova, N. A., Poletaev, G. M. & Starostenkov, M. D. (2014). Interaction of hydrogen atom with the edge dislocation in Pd and Ni. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 11(1), 99–104.
20. Chen, C., Zhang, F., Xu, H., Yang, Z. & Poletaev, G. M. (2022). Molecular dynamics simulations of dislocation-coherent twin boundary interaction in face-centered cubic metals. *Journal of Materials Science*, 57, 1833–1849.
21. Poletaev, G. M. (2021). Self-diffusion in liquid and solid alloys of the Ti–Al system: molecular-dynamics simulation. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 133(4), 455–460.
22. Poletaev, G. M. & Zorya, I. V. (2020). Effect of light element impurities on the edge dislocation glide in nickel and silver: molecular dynamics simulation. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 131(3), 432–436.
23. Poletaev, G. M. & Rakitin, R. Y. (2022). Influence of the orientation of Ti–Al interphase boundary on the mutual diffusion rate at the solid and liquid states of aluminium: molecular dynamics simulation. *Fizika tverdogo tela*, 64(4), 412–417.
24. Liu, C. L., Cohen, J. M., Adams, J. B. & Voter, A. F. (1991). EAM study of surface self-diffusion of single adatoms of fcc metals Ni, Cu, Al, Ag, Au, Pd, and Pt. *Surface Science*, 253, 334–344.

### Information about the authors

G. M. Poletaev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of department, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

I. V. Karakulova – Senior Lecturer, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

D. I. Ziuzin – Student, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

E. S. Osipova – Student, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 21.02.2022; принята к публикации 28.02.2022.

The article was received by the editorial board on 14 Feb. 22; approved after reviewing 21 Feb. 22; accepted for publication 28 Feb. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.381

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.007

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА ЭВОЛЮЦИЮ ДИСЛОКАЦИОННОЙ И ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВА Pd<sub>3</sub>Fe В РАЗУПОРЯДОЧЕННОМ И УПОРЯДОЧЕННОМ СОСТОЯНИЯХ****Людмила Ильинична Тришкина<sup>1†</sup>, Анатолий Анатольевич Клопотов<sup>2</sup>,  
Татьяна Викторовна Черкасова<sup>3</sup>, Юрий Афанасьевич Абзаев<sup>4</sup>,  
Виктория Александровна Литвинова<sup>5</sup>, Михаил Дмитриевич Старостенков<sup>6</sup>**<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, 634003, Томск, Россия<sup>6</sup> Алтайский государственный технический университет им. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия<sup>1</sup> trishkina.53@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-2724-0691><sup>2</sup> klopotovaa@tsuab.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3690-0436><sup>3</sup> cherkasova\_tv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5330-9093><sup>4</sup> abzaev@tsuab.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6529-3794><sup>5</sup> victorisain@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7902-5427><sup>6</sup> genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>

**Аннотация.** В работе представлены исследования дислокационной и доменной структуры упорядоченного и разупорядоченного поликристаллического сплава Pd<sub>3</sub>Fe. Для изучения дефектной структуры использовался метод электронной дифракционной микроскопии. Упорядоченное состояние сплава достигалось при ступенчатом охлаждении образцов со скоростью 5 и 10 градусов в сутки при разных температурах отжига. Повышение температуры отжига и скорости охлаждения оказывает влияние на размеры доменов, которые образуются в сплаве. Типы дислокационных субструктур (ДСС) изменяются при увеличении степени деформации  $\epsilon$ . В упорядоченном сплаве и в неупорядоченном при той же степени деформации типы дислокационной субструктуры несколько отличаются. Основным параметром, характеризующим упрочнение материала, является средняя скалярная плотность дислокаций. Плотность дислокаций при увеличении степени деформации и фиксированной температуре отжига увеличивается. При росте степени деформации происходит образование разориентировок в структуре. Разориентировки качественно идентифицируются возникновением на электронно-микроскопических снимках экстинкционных деформационных контуров. Количественным параметром разупорядоченной структуры является кривизна-кручение кристаллической решетки ( $\chi$ ). Установлено, что величина  $\chi$  увеличивается с ростом степени деформации.

**Ключевые слова:** сплав Pd<sub>3</sub>Fe, деформация, дислокационные субструктуры, сверхструктура L1<sub>2</sub>, антифазные границы и домены.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект №. FE MN-2020-0004).

**Для цитирования:** Тришкина Л.И., Клопотов А.А., Черкасова Т.В., Абзаев Ю.А., Литвинова В.А., Старостенков М.Д. Влияние температуры отжига на эволюцию дислокационной и доменной структуры сплава Pd<sub>3</sub>Fe в разупорядоченном и упорядоченном состояниях // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022. Т. 19, № 1. С. 58–68. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.007.

Original article

## EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE ON THE EVOLUTION OF THE DISLOCATION AND DOMAIN STRUCTURE OF Pd<sub>3</sub>Fe ALLOY IN DISORDERED AND ORDERED STATES

Lyudmila I. Trishkina<sup>1†</sup>, Anatoly A. Klopotov<sup>2</sup>, Tatyana V. Cherkasova<sup>3</sup>, Yurii A. Abzaev<sup>4</sup>, Victoria A. Litvinova<sup>5</sup>, Mikhail D. Starostenkov<sup>6</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya Sq., 2, Tomsk, 634003, Russia

<sup>6</sup> I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia

<sup>1</sup> trishkina.53@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-2724-0691>

<sup>2</sup> klopotovaa@tsuab.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3690-0436>

<sup>3</sup> cherkasova\_tv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5330-9093>

<sup>4</sup> abzaev@tsuab.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6529-3794>

<sup>5</sup> victorisain@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7902-5427>

<sup>6</sup> genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>

**Abstract.** The paper presents studies of the dislocation and domain structure of ordered and disordered polycrystalline Pd<sub>3</sub>Fe alloy. To study the defect structure, the method of electron diffraction microscopy was used. The ordered state of the alloy was achieved by stepwise cooling of the samples at a rate of 5 and 10 degrees per day at different annealing temperatures. An increase in the annealing temperature and cooling rate affects the size of the domains that form in the alloy. The types of dislocation substructures (DSS) change with an increase in the degree of deformation  $\varepsilon$ . In an ordered alloy and in a disordered one, at the same degree of deformation, the types of dislocation substructure are somewhat different. The main parameter characterizing the hardening of a material is the average scalar density of dislocations. The dislocation density increases with an increase in the degree of deformation and a fixed annealing temperature. With an increase in the degree of deformation, misorientations are formed in the structure. Misorientations are qualitatively identified by the appearance of extinction deformation contours on electron microscopic images. The quantitative parameter of the disordered structure is the curvature-torsion of the crystal lattice ( $\chi$ ). It has been established that the value of  $\chi$  increases with an increase in the degree of deformation.

**Keywords:** Pd<sub>3</sub>Fe alloy, deformation, dislocation substructures, L<sub>1</sub><sub>2</sub> superstructure, antiphase boundaries and domains.

**Acknowledgements:** The work was supported by the State Assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project №. FE MN-2020-0004).

**For citation:** Trishkina, L. I., Klopotov, A. A., Cherkasova, T. V., Abzaev, Yu. A., Litvinova, V. A. & Starostenkov, M.D. (2022). Effect of annealing time on the evolution of the dislocation and domain structure of Pd<sub>3</sub>Fe alloy in disordered and ordered States. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(19), 58–68. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.007.

### Введение

Чтобы получить из разупорядоченного твердого раствора упорядоченную фазу нужно осуществить фазовый переход первого рода. При этом способе происходит упрочнение металлических сплавов [1]. К одним из важных способов упрочнения сплавов можно отнести повышение плотности дефектов в материале. Слабоустойчивые структурно-фазовые состояния, которые появляются в обоих способах, приводят к появлению соответствующих структурных элементов – носителей деформации, например, дислокаций [2, 3]. Хорошее сочетание прочности и пластичности можно получить при совмещении перевода сплавов в упорядоченное состояние и термомеханических обработок.

Деформационное воздействие на сплавы в упорядоченном состоянии может привести к разрушению атомного дальнего порядка [2]. Это может быть обусловлено увеличением плотности антифазных границ (АФГ).

В мировой литературе больше всего уделено теоретическому исследованию формированию антифазных границ в упорядочивающихся сплавах [4-13], а практического изучения АФГ практически нет. Поэтому возникает необходимость проводить экспериментальные исследования структуры АФГ и доменной структуры для выявления и моделирования процессов, происходящих на них. Исследование эволюции дислокационной структуры в процессе деформации поликристаллических сплавов со сверхструктурой L<sub>1</sub><sub>2</sub> проводилось на сплавах Ni<sub>3</sub>Fe

[14-17], Ni<sub>3</sub>Mn [18], Ni<sub>3</sub>Ge [19] и др. Возникает интерес общих закономерностей деформационных процессов в упорядочивающихся сплавах со сверхструктурой L1<sub>2</sub>. Антифазные границы можно считать неравновесными дефектами как термического, так и сдвигового происхождения термодинамически упорядоченных сплавов. АФГ могут наблюдаться и сохраняться в твердом растворе сплава в больших количествах, а также оказывать влияние на многие свойства сплавов. Структура АФГ может находиться как в неравновесном, так и квазиравновесном состояниях. Так как наблюдаются близкие значения факторов атомного рассеяния таких металлов как никель, железо и марганец и поэтому фиксировать в этих сплавах антифазные границы в обычных условиях в электронном микроскопе съемка затруднительно.

Известно, что сплав Pd<sub>3</sub>Fe является изоморфным [20] и его можно использовать для исследования. Работ по выяснению особенностей формирования эволюции дислокационной структуры после деформации в упорядоченном сплаве Pd<sub>3</sub>Fe недостаточно [21-23]. В работе представлены результаты исследования дислокационной и доменной структуры и ее параметров поликристаллического сплава Pd<sub>3</sub>Fe в упорядоченном и разупорядоченном состояниях после различных степеней деформации и температурах отжига.

### Материал и методика эксперимента

Для исследования использовали сплав Pd<sub>3</sub>Fe стехиометрического состава. Сплав был выплавлен дуговой плавкой с не расходуемым электродом в атмосфере гелия. Гомогенизация слитка проводилась при температуре T = 1373 Кв течение 20 ч. После закалки в воду достигалось разупорядоченное состояние сплава. Температура изотермического отжига составляла 500 °С и 600° С. Время отжига – 120, 170 и 350 часов. Деформация образцов в виде пластин осуществлялась растяжением со скоростью движения подвижного захвата 18 мм/мин (0,0021 с<sup>-1</sup>).

Образцы для исследования вырезались из слитка на электроискровом станке до пластин толщиной 0,1±0,15 мм. Средний размер зерен ~60 мкм и измерялся методом секущей [24, 25]. Структурно-фазовое состояние сплава, которое определялось на дифрактометре ДРОН-1,5 показало, что после отжига сплав имеет сверхструктуру L1<sub>2</sub> и находился в однофазном состоянии. Структуру антифазных доменов и ан-

тифазных границ определяли с использованием темнопольного изображения в сверхструктурных рефлексах в электронном микроскопе. Измерение антифазных доменов (АФД) проводилось по трем кристаллографическим направлениям [110], [100], [111].

Исследование структуры, которая формируется при различных степенях деформации и температурах испытания проводилось на электронных микроскопах с ускоряющим напряжением 125 кВ. Для более полной картины снимки в электронном микроскопе проводились с использованием гониометра. Увеличение в колонне микроскопа было ×30000.

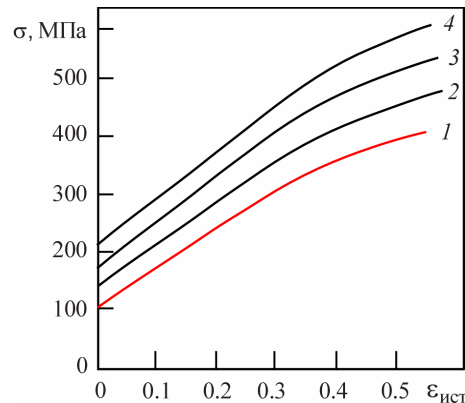
Рассмотрим некоторые особенности исследования упорядоченных сплавов. Светлопольное изображение, полученное с исследуемого участка фольги в электронном микроскопе, формируется всеми рефлексами. Для выявления наличия о доменной структуре упорядоченного сплава нужно получить несколько микроснимков темнопольных изображений в сверхструктурных рефлексах, которые соответствуют данному участку фольги в электронном микроскопе. Тем не менее, на изображениях, снятых в действующем конкретном сверхструктурном отражении можно не увидеть всех АФГ, для этого нужно наклонять образец в колонне микроскопа, используя гониометр для получения нужных отражений и микроснимков с АФГ. Имеется несколько факторов, которые могут влиять на контраст при изображении АФГ: размер и ориентировки самого кристалла, место, где возможно может формироваться дефект относительно поверхности фольги, на какую величину способен отклониться видимый дефект от брэгговского отражения, наконец, от типа структуры самой антифазной границы. Метод электронной микроскопии показал, что в случае изображения релаксированных границ могут реализовываться дефекты разнообразным типом контраста на них.

### Результаты исследования

На рис.1 приведены кривые деформации «σ-ε» сплава в разупорядоченном и упорядоченном состояниях при температуре 500 °С при разных временах отжига 120, 170 и 350 ч. Из рисунка видно, что при фиксированной степени деформации напряжения выше в упорядоченных сплавах, которые отжигались в течение 350 часов. Начальное напряжение в упорядоченных сплавах в два раза больше, чем в разупорядоченном. Электронно-микроскопические

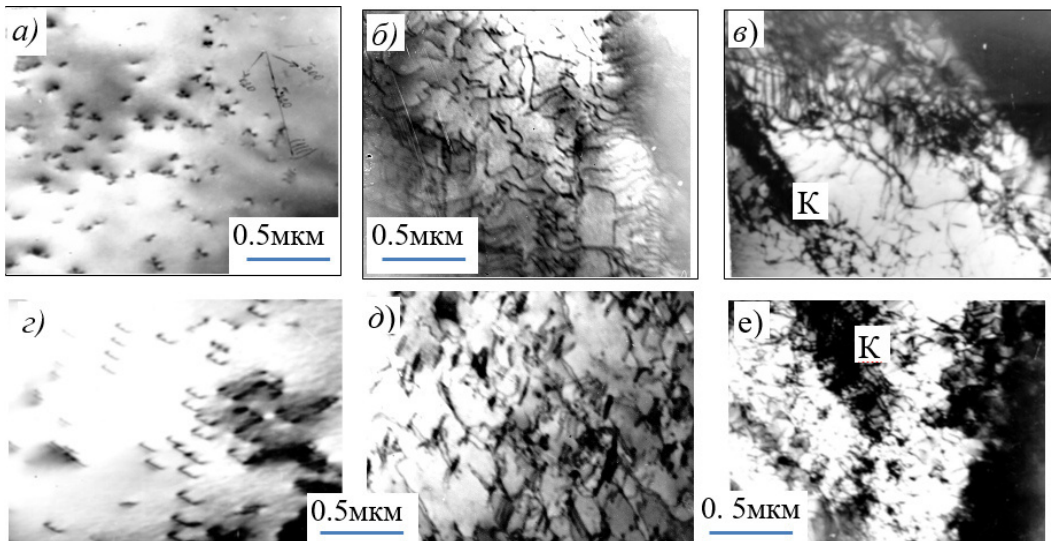
исследования показали, что в сплаве присутствует дислокационная субструктура разного типа, антифазные границы и домены. Рассмотрим формирование дислокационной субструктуры при разных степенях деформации. На рис.2 показаны типы ДСС в сплаве при температуре отжига  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 120 часов. В разупорядоченном состоянии в сплаве в самом начале пластической деформации наблюдается хаотическое распределение дислокаций (рис.2а). В упорядоченном состоянии наряду с хаосом

присутствуют дислокационные скопления (рис.2г). При увеличении степени деформации происходит формирование сетчатой ДСС в обоих состояниях сплава (рис.2б,д). Дальнейший рост степени деформации приводит к образованию разориентировок в субструктуре, которые идентифицируются наличием экстинкционных деформационных контуров (К) в структуре, а также повышением плотности дислокаций (рис.2в,е).



**Рис.1.** Деформационные кривые сплава  $Pd_3Fe$  в разупорядоченном (1) и упорядоченном (2–4) состояниях при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$  и при различных часах отжига: 2 –  $t = 120\text{ ч}$ , 3 –  $t = 170\text{ ч}$ , 4 –  $t = 350\text{ ч}$

**Fig.1.** Deformation curves of the  $Pd_3Fe$  alloy in (1) disordered and (2–4) ordered states at a temperature of  $500\text{ }^\circ\text{C}$  and at different annealing hours: 2 –  $t = 120\text{ h}$ , 3 –  $t = 170\text{ h}$ , 4 –  $t = 350\text{ h}$

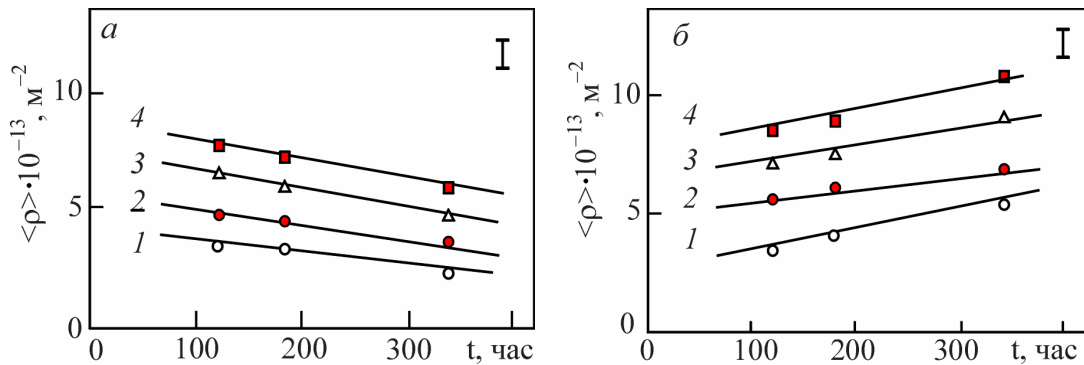


**Рис.2.** Электронно-микроскопическое изображение типов дислокационной структуры в сплаве  $Pd_3Fe$  после отжига при  $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ : а – хаотическое распределение дислокаций, б – сетчатая, в – разориентированная сетчатая, г – дислокационные скопления, д – сетчатая, е – разориентированная ячейисто-сетчатая. Время отжига 120 час. Деформация: а, г –  $\epsilon_{ист} = 0,05$ ; б, д –  $\epsilon_{ист} = 0,10$ ; в, е –  $\epsilon_{ист} = 20$ ; а, б, в – разупорядоченный сплав, г, д, е – упорядоченный сплав. Присутствует экстинкционный деформационный контур К

**Fig.2.** Electron microscopic image of the types of dislocation structure in the  $Pd_3Fe$  alloy after annealing at  $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ : а – chaotic distribution of dislocations, б – network, в – misoriented network, г – dislocation pileups, е – network, ф – misoriented cellular-network. Annealing time 120 hours. Deformation: а, д –  $\epsilon_{tr} = 0.05$ ; б, е –  $\epsilon_{tr} = 0.10$ ; в, ф –  $\epsilon_{tr} = 20$ ; а, б, в – disordered alloy, д, е, ф – ordered alloy. There is an extinction deformation contour К

Проведем анализ параметров дислокационной субструктуры для двух состояний сплава, которые формируются в процессе пластической деформации. На рис.3 приведены зависимости средней скалярной плотности дислокаций от времени отжига при температуре отжига 600 °С после 120 часов. Анализ зависимости показывает, что в сплаве в упорядоченном состоянии

плотность дислокаций уменьшается с увеличением времени отжига. Это свидетельствует о том, что в упорядоченном сплаве большую часть материала занято доменной структурой. В разупорядоченном сплаве плотность дислокаций растет с увеличением времени отжига. Изменение плотности дислокаций происходит при всех исследованных степенях деформации.

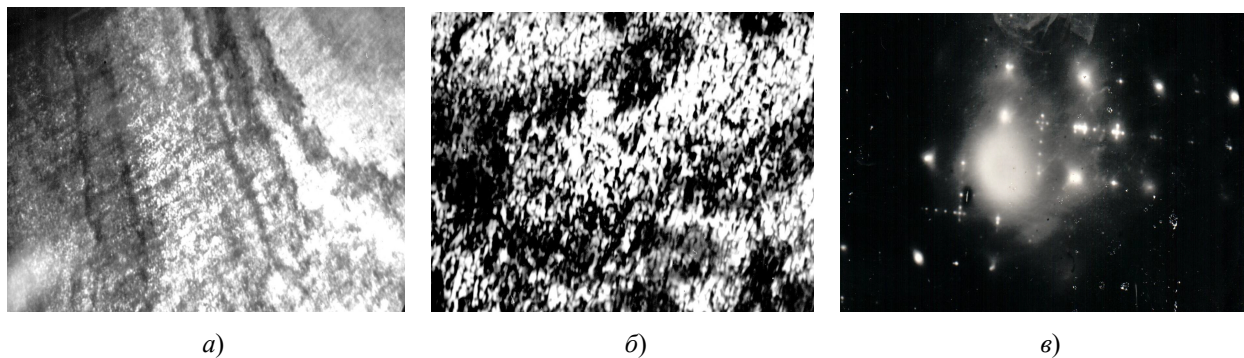


**Рис.3.** Зависимости средней скалярной плотности дислокаций  $\langle \rho \rangle$  от времени отжига при разных степенях деформации  $\varepsilon$  в упорядоченном (а) и разупорядоченном (б) сплаве Pd<sub>3</sub>Fe: 1 –  $\varepsilon_{\text{ист}} = 0,10$ ; 2 –  $\varepsilon_{\text{ист}} = 0,20$ ; 3 –  $\varepsilon_{\text{ист}} = 0,30$ ; 4 –  $\varepsilon_{\text{ист}} = 0,40$ . Температуры отжига  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 120 часов. Размер зерна  $d = 60 \text{ мкм}$

**Fig.3.** Dependences of the average scalar dislocation density  $\langle \rho \rangle$  on the annealing time at different degrees of deformation  $\varepsilon$  in ordered (a) and disordered (b) Pd<sub>3</sub>Fe: 1 –  $\varepsilon_{\text{tr}} = 0.10$ ; 2 –  $\varepsilon_{\text{tr}} = 0.20$ ; 3 –  $\varepsilon_{\text{tr}} = 0.30$ ; 4 –  $\varepsilon_{\text{tr}} = 0.40$ . Annealing temperatures  $T = 600^\circ\text{C}$  for 120 hours. Grain size  $d = 60 \text{ mkm}$

Рассмотрим морфологию формирования антифазных доменов (АФД) в данном сплаве. На рис.4 представлены микроскопические изображения АФД после 120 часового отжига при температурах 500 °С и 600 °С. Из рисунка видно, что изображения доменов имеют крапчатый контраст (рис.4а). Это может свидетельствовать о том, что сплав находится в двухфазном

состоянии. Домены на микроснимках имеют светлые области, а темный фон соответствует разупорядоченному твердому раствору. Границы доменов чаще всего располагаются в плоскости куба, и они также могут выстраиваться в цепочки вдоль одного из кубических направлений.

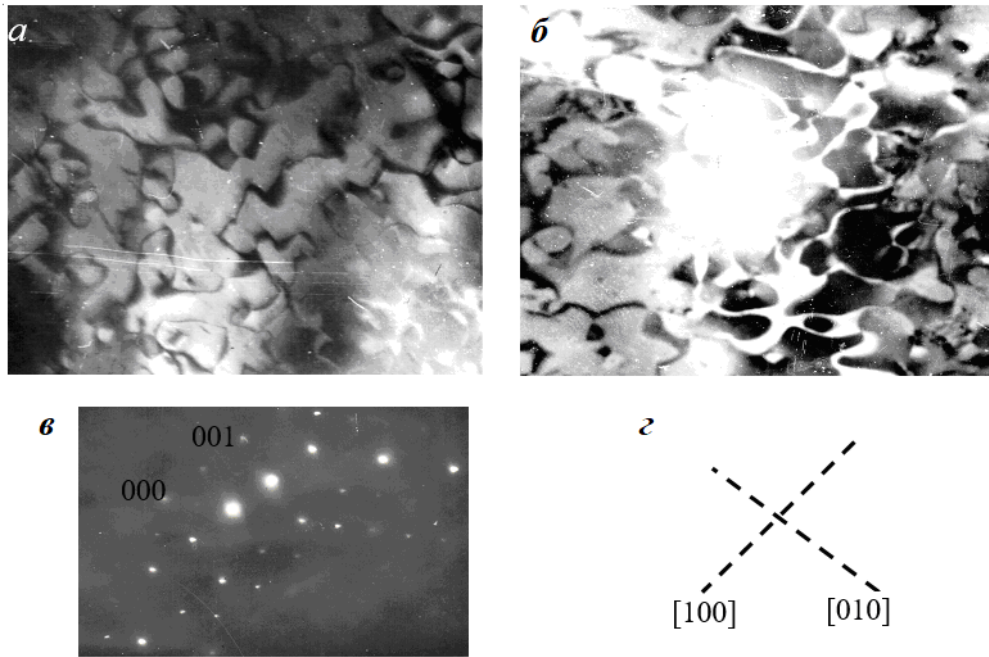


**Рис.4.** Темнопольные изображения в рефлексе (010) сплава Pd<sub>3</sub>Fe в упорядоченном состоянии после 120 часов отжига; а –  $T = 500^\circ\text{C}$ ; б –  $T = 600^\circ\text{C}$ ; в – микродифракционная картина с участка фольги с доменной структурой

**Fig.4.** Dark-field images in the (010) reflection of the Pd<sub>3</sub>Fe alloy in the ordered state after 120 hours of annealing; а –  $T = 500^\circ\text{C}$ ; б –  $T = 600^\circ\text{C}$ ; в – microdiffraction pattern from a section of foil with a domain structure

Изотермический отжиг при температуре 600 °С в течение 170 часов приводит к росту упорядоченных областей, т.е. происходит увеличение размера доменов, что приводит к образованию однофазного упорядоченного состоя-

ния. На рис.5 представлены электронно-микроскопические светлопольные и темнопольные изображения антифазных границ в сплаве при температуре отжига 600 °С в течение 170 часов.



**Рис.5.** Электронно-микроскопическое изображение антифазных границ в сплаве  $Pd_3Fe$  после изотермического отжига в течении 170 часов при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$ : *a* – светлопольное изображение; *б* – темнопольное изображение в рефлексе 001, *в* – микродифракционная картина с изображением участка с доменной структурой; *г* – схематическое изображение направлений  $[100]$  и  $[010]$  залеганий антифазных границ

**Fig.5.** Electron microscopic image of antiphase boundaries in the  $Pd_3Fe$  alloy after isothermal annealing for 170 hours at a temperature of  $600\text{ }^\circ\text{C}$ : *a* – bright-field image; *b* – dark-field image in reflection 001, *c* – microdiffraction pattern with an image of a region with a domain structure; *d* – schematic representation of the directions  $[100]$  and  $[010]$  of the occurrence of antiphase boundaries

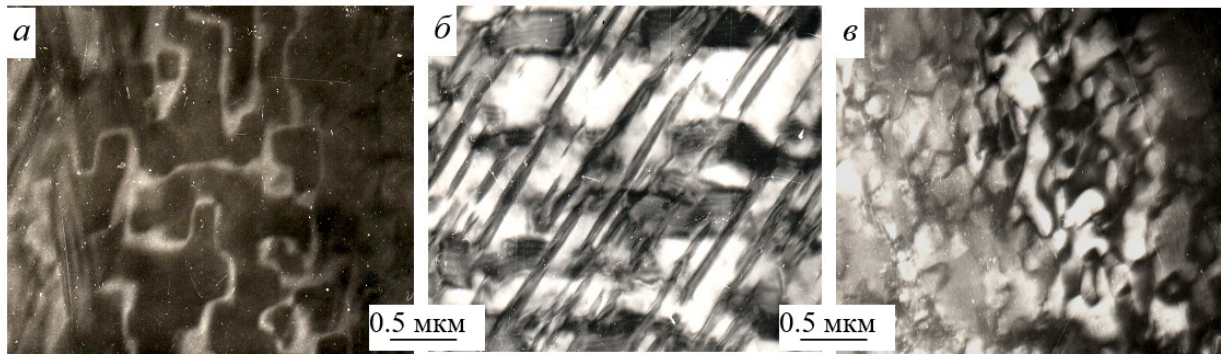
Из рисунка видно, что фон однородный с контрастом на антифазных границах, которые разделяют домены. Следует отметить, что форма АФД становится однородной. С ростом температуры отжига происходит изменение формы доменов от квадрата до неправильного четырехугольника, который имеет криволинейные стенки. В некоторых местах наблюдается отсутствие контраста на некоторых АФГ, что затрудняет наблюдения целостности картины. Наблюдается некоторая особенность в формировании АФГ, которая позволяет отличить термические АФГ от сдвиговых. При диффузионном росте АФГ происходит как бы «размытие» самой АФГ в приграничных областях. В связи с этим термические АФГ имеют конечную толщину до нескольких нанометров с пониженной степенью порядка и параметром решетки.

Следующее повышение времени отжига сплава приводит к некоторым морфологическим изменениям изображений доменной структуры. На рис.6 представлены характерные формы доменов в темнопольном изображении, которые были получены в сверхструктурных рефлексах при отжиге  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 350 часов. Из рисунка видно, что домены укрупняют-

ся, и некоторая форма их сохраняется и при этом происходит увеличение площади занятой доменной структурой (рис.6*a*). Также домены могут иметь форму пластин (рис.6*б*) и другие различные геометрические фигуры, например, квадрат (рис.6*в*). Используя формулу С.А. Салтыкова [24, 25], был рассчитан фактор формы  $K_\phi$  антифазных доменов:

$$K_\phi = \frac{(2\sqrt{\pi A})}{L} = \frac{(3,5\sqrt{A})}{L},$$

где  $A$  – периметр круга, который соответствует площади изображения АФД,  $L$  – периметр изображения АФД. В результате вычисления получили среднее значение фактора формы  $K_\phi$  равного 0,9, что близко к значению  $K_\phi = 0,88$  для квадрата. Расчет радиусов кривизны антифазных границ показало, что при увеличении часов отжига происходит уменьшение их радиуса. При 120 часах отжига радиус  $r = 120$  нм, а при отжиге в течение 350 часов – 65 нм. Размер доменов в сплаве при температуре отжига  $600$  градусов в зависимости от времени отжига приведены на рис.7.

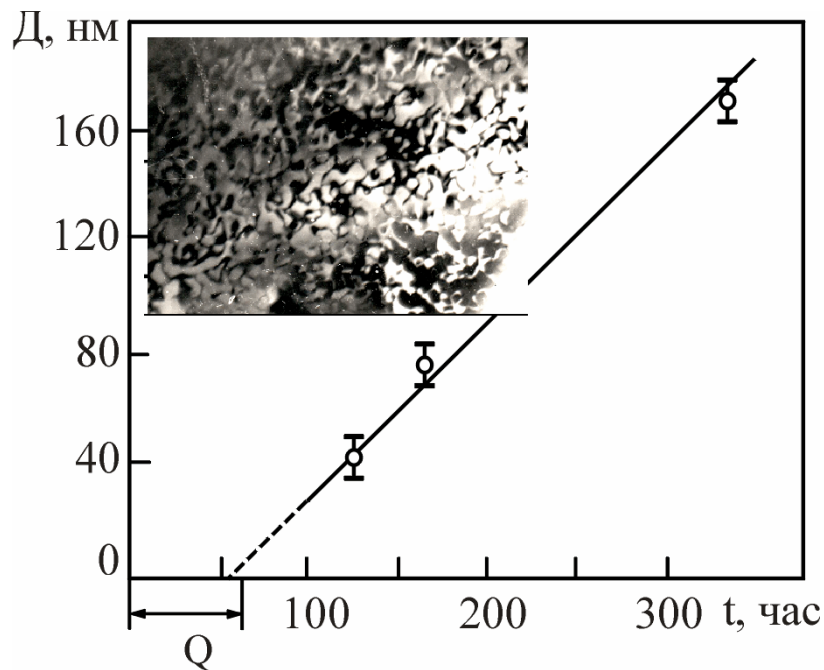


**Рис.6.** Темнопольные изображения различных конфигураций доменов и антифазных границ, наблюдаемых в сплаве  $\text{Pd}_3\text{Fe}$  после отжига при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 350 час

**Fig.6.** Dark-field images of various configurations of domains and antiphase boundaries observed in the  $\text{Pd}_3\text{Fe}$  alloy after annealing at a temperature of  $600\text{ }^\circ\text{C}$  for 350 hours

Анализ зависимости показывает, что при увеличении времени отжига размер доменов увеличился в 4 раза. Если на графике продолжить линию до пересечения с осью времени, то можно получить время, которое является инкубационным периодом зарождения упорядоченных областей в упорядоченном сплаве. На

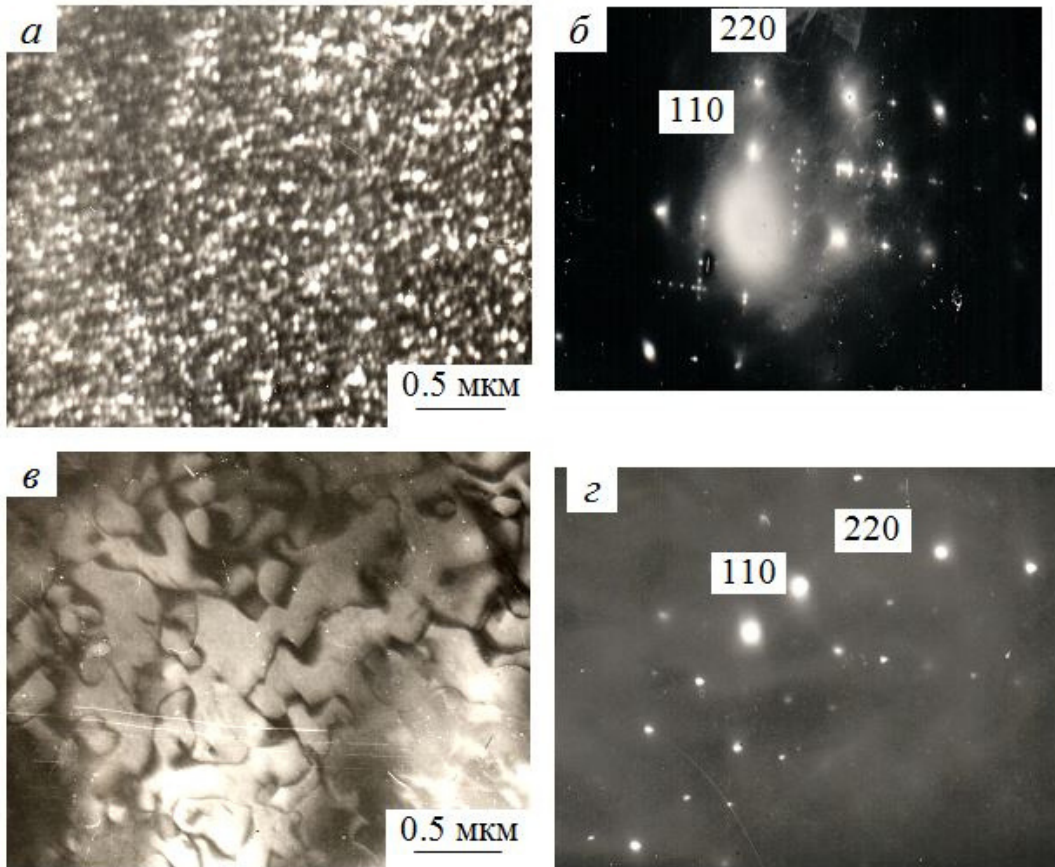
рис.8 представлены качественные электронно-микроскопические изображения антифазных доменов при временах отжига 120 и 350 часов и температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . На микрофотографиях на качественном уровне хорошо видны отличия в размерах и в формах доменов в зависимости от разных времен отжига.



**Рис.7.** Зависимость размера антифазных доменов в сплаве  $\text{Pd}_3\text{Fe}$  от времени отжига. Температура отжига  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Время  $t = Q$ , которое является инкубационным периодом зарождения упорядоченных областей. На вставке представлено электронно-микроскопическое изображение доменов после 170 часового отжига

**Fig.7.** Dependence of the size of antiphase domains in the  $\text{Pd}_3\text{Fe}$  alloy on the annealing time. Annealing temperature  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Time  $t = Q$ , which is the incubation period for the nucleation of ordered regions. The inset shows an electron microscopic image of domains after 170 h of annealing





**Рис.8.** Электронно-микроскопические изображения доменов (*a, в*) и их микродифракционные картины (*б, г*) при разных временах отжига: *a* – *t* = 120 часов, *в* – *t* = 350 часов. Температура отжига 600 °С

**Fig.8.** Electron microscopic images of domains (*a, c*) and their microdiffraction patterns (*b, d*) at different annealing times: *a* – *t* = 120 hours, *c* – *t* = 350 hours. Annealing temperature 600 °С

### Заключение

На основе экспериментальных исследований можно сделать следующие заключения. Ступенчатое охлаждение образцов создает благоприятные условия для формирования стабильной антифазной структуры. При медленном охлаждении образцов уменьшении скорости охлаждения хорошо влияет на приближение ансамбля АФД к квазиравновесному состоянию. АФГ имеет форму куба с неправильной призмой и числом граней равной 4. В сплаве после скорости охлаждения 10 часов в сутки число граней может достигать до 6. В сплаве в упорядоченном состоянии плотность дислокаций уменьшается с увеличением времени отжига. Это свидетельствует о том, что в упорядоченном сплаве большую часть материала занято доменной структурой. В разупорядоченном сплаве плотность дислокаций растет с увеличением времени отжига. Изменение плотности дислокаций происходит при всех исследованных степенях деформации. При одной степени

деформации как в упорядоченном, так и в разупорядоченном состояниях, плотность дислокаций выше в сплаве подвергнутого охлаждению от  $T = 600$  °С до 400 °С со скоростью 5 градусов в сутки. Антифазная доменная структура, которая формируется в сплаве при скорости охлаждения 10 градусов в сутки более однородная, чем в сплаве при скорости 5 град/сутки.

### Список литературы

1. Штремель М.А. Прочность сплавов (в 2-х частях). М.: МИСИС, 1999. 527 с.
2. Конева Н.А., Тришкина Л.И., Потекаев А.И., Козлов Э.В. Структурно-фазовые превращения в слабоустойчивых состояниях металлических систем при термосиловом воздействии. Томск: НТЛ, 2015. 344 с.
3. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Козлов Э.В., Кулагина В.В. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. Томск: НТЛ, 2004. 296 с.

4. Song X.-L., Zhang J.-M., Xu K.-W. Atomistic simulation of point defects in L1<sub>2</sub>-type Au<sub>3</sub>Cu ordered alloy // *J. Alloys and Compounds*. 2007. V. 436. P. 23–29.
5. Чаплыгин П.А., Старостенков М.Д., Чаплыгина А.А., Потекаев А.И. Особенности формирования антифазных доменов в сплаве NiAl при ступенчатом охлаждении // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2015. Т. 12, № 1. С. 72–78.
6. Козлов Э.В. Превращение порядок-беспорядок и устойчивость упорядоченного состояния // *Известия вузов. Сер. Физика*. 1976. № 8. С. 82–92.
7. Mikkola D., Sakkaï M., Poquette G. Size distributions of antiphase domains in Cu<sub>3</sub>Au // *Ordered alloys*. Bolton. 1970. P. 175–179.
8. Вакс В.Г. Кинетика упорядочений типа L1<sub>2</sub> и L1<sub>0</sub> в сплавах // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2003. Т. 78, № 3. С. 201–212.
9. Козлов Э.В., Дементьев В.М., Кормин Н.М., Штерн Д.М. Структуры и стабильность упорядоченных фаз. Томск: ТГУ, 1994. 247 с.
10. Potekaev A.I., Chaplygina A.A., Chaplygin P.A., Starostenkov M.D., Kulagina V.V., Klopotov A.A., Grinkevich L.S. The influence of grain size on low-stability pre-transitional structural-phase states of NiAl intermetallide // *Russian Physics Journal*. 2019. V. 62, N 3, P. 519–527.
11. Потекаев А.И., Чаплыгина А.А., Старостенков М.Д., Клопотов А.А., Кулагина В.В., Чаплыгин П.А., Марченко Е.С. Структурно-энергетические характеристики сплавов NiAl, имеющих отклонения от стехиометрического состава. Общие положения // *Известия АлтГУ. Физика. Часть 1*. 2020. № 4 (114). С. 22–29.
12. Потекаев А.И., Чаплыгина А.А., Старостенков М.Д., Клопотов А.А., Кулагина В.В. Структурно-энергетические характеристики сплавов NiAl, имеющих отклонения от стехиометрического состава // *Известия АлтГУ. Физика. Часть 2*. 2020. № 4 (114). С. 39–46.
13. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Кулагина В.В., Старостенков М.Д., Чаплыгина А.А. Особенности проявлений слабоустойчивых предпереходных состояний в упорядочивающихся сплавах CuZn и в интерметаллическом соединении AlNi // *Международный междисциплинарный научный конгресс "Фазовые переходы & Новые материалы" PT&NM–2020, Труды конгресса*. Ростов-на-Дону: Фонд науки и образования, 2020. С. 339–345.
14. Старенченко С.В., Козлов Э.В. Термические и периодические антифазные границы и их роль в фазовом переходе порядок-беспорядок // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2005. Т. 69, № 9. С. 1297–1301.
15. Перевалова О.Б., Конева Н.А., Коновалова Е. В., Козлов Э. В. Влияние атомного упорядочения на роль границ зерен в пластической деформации сплава Ni<sub>3</sub>Fe // *Известия РАН. Серия физическая*. 2017. Т. 81, № 3. С. 315–318.
16. Пантюхова О.Д., Старенченко С.В., Соловьев А.Н. и др. Разрушение и восстановление дальнего атомного порядка в сплавах со сверхструктурой L1<sub>2</sub> при пластической деформации. // *Известия ВУЗов. Физика*. 2017. Т. 60, № 6. С. 78–87.
17. Старенченко С.В., Замятина И.П., Старенченко В.А. Особенности состояния дальнего порядка деформированного прокаткой упорядоченного монокристалла Ni<sub>3</sub>Fe // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2004. Т. 1, № 2. С. 40–46.
18. Шарипов И.З., Мулюков Р.Р., Мулюков Х.Я. Влияние нанокристаллической структуры на процессы упорядочения сплава Ni<sub>3</sub>Mn // *Физика металлов и металловедение*. 2003. Т. 95, № 1. С. 47–51.
19. Соловьёва Ю.В., Соловьёв А.Н., Старенченко С.В., Старенченко В.А. Разрушение монокристаллов и локальное изменение дальнего порядка в процессе механических испытаний интерметаллида Ni<sub>3</sub>Ge // *Известия ВУЗов. Физика*. 2017. Т. 60, № 4. С. 28–33.
20. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. М: Наука, 1989. 248 с.
21. Тришкина Л.И., Потекаев А.И., Клопотов А.А. и др. Эволюция дислокационной субструктуры при деформации упорядоченного и разупорядоченного сплава Fe<sub>3</sub>Pd в области слабоустойчивых структурно-фазовых состояний // *Известия ВУЗов. Физика*. 2021. Т. 64, № 1. С. 90–97.
22. Ким И.Т., Тришкина Л.И., Кондратьева Н.М., Клопотов А.А. Особенности структурно-фазового состояния в системе Fe<sub>3</sub>Pd и дислокационная структура в упорядоченном и разупорядоченном сплаве FePd<sub>3</sub> // *Избранные доклады 64-й научно-технической конференции студентов и молодых ученых*. Томск. ТГАСУ, 2018. С. 387–389.

23. Тришкина Л.И., Клопотов А.А., Потехаев А.И., Марченко Е.С. Влияние упорядочения на эволюцию субдислокационной структуры при деформации в сплаве FePd<sub>3</sub> // Эволюция дефектных структур в конденсированных средах: сборник тезисов XVI Международной школы-семинара (ЭДС-2020) / Под ред. М. Д. Старостенкова. Барнаул: АлтГТУ, 2020. С. 34–35.

24. Тришкина Л.И., Черкасова Т.В., Попова Н.А. и др., Дислокационный ансамбль: скалярная плотность дислокаций и ее компоненты. Томск: ТГАСУ, 2019. 120 с.

25. Салтыков С.А. Стереометрическая металлургия. М.: Металлургия, 1970. 376 с.

### Информация об авторах

Л. И. Тришкина – доктор физико-математических наук, профессор Томского государственного архитектурно-строительного университета.

А. А. Клопотов – доктор физико-математических наук, профессор Томского государственного архитектурно-строительного университета.

Т. В. Черкасова – кандидат физико-математических наук, доцент Томского государственного архитектурно-строительного университета.

Ю. А. Абзаев – доктор физико-математических наук, профессор Томского государственного архитектурно-строительного университета.

В. А. Литвинова – кандидат технических наук, доцент Томского государственного архитектурно-строительного университета.

М. Д. Старостенков – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, профессор Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

transition structures in titanium nickelide. Tomsk: NTL. P. 296. (In Russ.).

4. Chaplygin, P. A., Starostenkov, M. D., Chaplygina, A. A. & Potekaev, A. I. (2015). Features of the formation of antiphase domains in the NiAl alloy during stepwise cooling. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 12(1), 72–78. (In Russ.).

5. Chaplygin, P. A., Starostenkov, M. D., Chaplygina, A. A. & Potekaev, A. I. (2015). Features of the formation of antiphase domains in the NiAl alloy during stepwise cooling. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 12(1), 72–78. (In Russ.).

6. Kozlov, E. V. (1976). Order-disorder transformation and the stability of an ordered state. *Izvestiya vuzov. Ser. Physics*, (8), 82–92. (In Russ.).

7. Mukkola, D., Sakkai, M. & Poquette, G. (1970). Size distributions of antiphase domains in Cu<sub>3</sub>Au. *Ordered alloys. Bolton*, 175–179.

8. Vaks, V. G. (2003). Kinetics of L1<sub>2</sub> and L1<sub>0</sub> type orderings in alloys. *Letters to the Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 78(3), 201–212. (In Russ.).

9. Kozlov, E. V., Dementiev, V. M., Kormin, N. M. & Stern, D. M. (1994). Structures and stability of ordered phases. Tomsk: TGU. P. 247. (In Russ.).

10. Potekaev, A. I., Chaplygina, A. A., Chaplygin, P. A., Starostenkov, M. D., Kulagina, V. V., Klopotov, A. A. & Grinkevich, L. S. (2019). The influence of grain size on low-stability pre-transitional structural-phase states of NiAl intermetallide. *Russian Physics Journal*, 62(3), 519–527. (In Russ.).

11. Potekaev, A. I., Chaplygina, A. A., Starostenkov, M. D., Klopotov, A. A., Kulagina, V. V., Chaplygin, P. A. & Marchenko, E. S. (2020). Structural and energy characteristics of NiAl alloys with deviations from the stoichiometric composition. *General provisions. Izvestia of AltSU. Physics*, Part 1, 14(114), 22–29. (In Russ.).

12. Potekaev, A. I., Chaplygina, A. A., Starostenkov, M. D., Klopotov, A. A. & Kulagina, V. V. (2020). Structural and energy characteristics of NiAl alloys with deviations from the stoichiometric composition. *Izvestiya AltGU. Physics*, Part 2, 4(114), 39–46. (In Russ.).

13. Potekaev, A. I., Klopotov, A. A., Kulagina, V. V., Starostenkov, M. D. & Chaplygina, A. A. (2020). Features of the manifestations of weakly stable pre-transition states in or-

### References

1. Shtremel, M. A. (1999). The strength of alloys. M.: MISIS. P. 527. (In Russ.).

2. Koneva, N. A., Trishkina, L. I., Potekaev, A. I. & Kozlov, E. V. (2015). Structural-phase transformations in weakly stable states of metal systems under thermal and force action. Tomsk: NTL. P. 344. (In Russ.).

3. Potekaev, A. I., Klopotov, A. A., Kozlov, E. V. & Kulagina, V. V. (2004). Weakly stable pre-

- dering CuZn alloys and in the AlNi intermetallic compound. International Interdisciplinary Scientific Congress "Phase Transitions & New Materials" PT&NM-2020, Proceedings of the Congress. Rostov-on-Don: Foundation for Science and Education. 339–345. (In Russ.).
14. Starenchenko, S. V. & Kozlov, E. V. (2005). Thermal and periodic antiphase boundaries and their role in the order-disorder phase transition. *Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Physical series*, 69(9), 1297–1301. (In Russ.).
15. Perevalova, O. B., Koneva, N. A., Konovalova, E. V. & Kozlov E. V. (2017). Influence of atomic ordering on the role of grain boundaries in plastic deformation of the Ni<sub>3</sub>Fe alloy. *Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Physical series*, 81(3), 315–318. (In Russ.).
16. Pantyukhova, O. D., Starenchenko, S. V. & Soloviev, A. N. (2017). Destruction and restoration of long-range atomic order in alloys with the L<sub>1</sub><sub>2</sub> superstructure during plastic deformation. *Proceedings of universities. Physics*, 60(6), 78–87. (In Russ.).
17. Starenchenko, S. V., Zamyatina, I. P. & Starenchenko, V. A. (2004). Peculiarities of the state of long-range order of an ordered Ni<sub>3</sub>Fe single crystal deformed by rolling. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(2), 40–46. (In Russ.).
18. Sharipov, I. Z., Mulyukov, R. R. & Mulyukov, X. Ya. (2003). Influence of the nanocrystalline structure on the processes of ordering of the Ni<sub>3</sub>Mn alloy. *Physics of metals and metallurgy*, 95(1), 47–51. (In Russ.).
19. Solovyova, Yu.V., Solovyov, A. N., Starenchenko, S. V. & Starenchenko V.A. (2017). Destruction of single crystals and local change in long-range order during mechanical testing of Ni<sub>3</sub>Ge intermetallic compound. *Izvestiya universities. Physics*, 60(4), 28–33. (In Russ.).
20. Matveeva, N. M. & Kozlov, E. V. (1989). Ordered phases in metallic systems. M: Science. P. 248. (In Russ.).
21. Trishkina, L. I., Potekaev, A. I. & Klopotov, A. A. (2021). Evolution of the dislocation substructure during deformation of the ordered and disordered Fe<sub>3</sub>Pd alloy in the region of low-stability structural-phase states. *Proceedings of universities. Physics*, 64(1), 90–97. (In Russ.).
22. Kim, I. T., Trishkina, L. I., Kondratieva, N. M. & Klopotov, A. A. (2018). Features of the structural-phase state in the Fe<sub>3</sub>Pd system and dislocation structure in ordered and disordered FePd<sub>3</sub> alloy. Selected reports of the 64<sup>th</sup> scientific and technical conference of students and young scientists. Tomsk. TGASU. 387–389. (In Russ.).
23. Trishkina, L. I., Klopotov A. A., Potekaev, A. I. & Marchenko, E. S. (2020). The influence of ordering on the evolution of the subdislocation structure during deformation in the FePd<sub>3</sub> alloy. Evolution of defect structures in condensed media: collection of abstracts of the XVI International School-Seminar (EDS-2020). Barnaul: AltSTU. 34–35. (In Russ.).
24. Trishkina, L. I., Cherkasova, T. V. & Popova, N. A. et al. (2019). Dislocation Ensemble: Scalar Dislocation Density and Its Components. Tomsk: TSUAB. 2019. P. 120. (In Russ.).
25. Saltykov, S. A. (1970). Stereometric metallography. M.: Metallurgy. P. 376. (In Russ.).

#### Information about the authors

L. I. Trishkina – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building.

A. A. Klopotov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building.

T. V. Cherkasova – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor, Tomsk State University of Architecture and Building.

Yu. A. Abzaev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building.

V. A. Litvinova – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, Tomsk State University of Architecture and Building.

M. D. Starostenkov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Chief Researcher, Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 17.01.2022; одобрена после рецензирования 27.01.2022; принята к публикации 08.02.2022.

The article was received by the editorial board on 17 Jan. 22; approved after reviewing 27 Jan. 22; accepted for publication 08 Feb. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 541.62+547.918+547.972

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.008

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ ДИСАХАРИДОВ D-ГЛЮКОПИРАНОЗЫ И L-РАМНОПИРАНОЗЫ****Сергей Геннадьевич Мамылов<sup>1†</sup>, Олег Иванович Ломовский<sup>2</sup>**<sup>1,2</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, 630128, Новосибирск, Россия<sup>1</sup> mamylov@solid.nsc.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-2858-0441><sup>2</sup> lomov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7043-1357>

**Аннотация.** Механохимическая активация природного сырья позволяет проводить извлечение ценных компонентов, например, флавоноидов. Названная обработка сырья с углеводами (сахарами) одновременно трансформирует малорастворимые соединения в водорастворимую форму. Флавоноид кверцетин интересен как перспективный антиоксидант, но обладает низкой растворимостью в воде. Для перевода его в растворимую форму в виде соединения с углеводом необходимо предварительно изучить стабильность различных соединений кверцетина и углеводов (сахаров). Используя аппарат молекулярной механики, проведено компьютерное моделирование соединений, образованных флавоноидом кверцетином и моносахаридами глюкозой и рамнозой. Учитывая реакционную способность углеводов, возникает вопрос о единственности реакции образования соединения кверцетина с углеводом и о возможности протекания параллельной реакции молекул углевода между собой. Методом компьютерного моделирования рассмотрены структуры дисахаридов, образующихся взаимодействием моносахаридов D-глюкопиранозы и L-рамнопиранозы. Изменение внутренней энергии моделируемых структур было выбрано количественным критерием для различных вариантов соединения углевода<sub>1</sub> и углевода<sub>2</sub>, его можно считать энергией связывания моносахаридов в дисахарид. Предпочтительным типом образующихся дисахаридных структур из моносахаридов является образование кислородной мостиковой связи между 1-, 4-, 6-гидроксигруппами D-глюкопиранозы и 1-, 2-, 4-гидроксигруппами L-рамнопиранозы. При образовании дисахаридов через вышеприведенные гидроксигруппы выделяются два типа продуктов. Реакция между моносахаридами через кислородные мостики остовных атомов углерода демонстрирует получаемые значения энергии системы -50-0 кДж/моль. Подобные величины энергии отмечаются при образовании энергетически выгодных гликозидов кверцетина. На этом основании сделан вывод, что процессы образования моделируемых гликозидов кверцетина и образования дисахаридов являются параллельными. Второй тип продуктов – образование гликозидов через первично-спиртовую гидроксигруппу атома углерода C6 глюкопиранозы. Связывание также энергетически выгодное, но в природных соединениях не является преобладающим. Мостиковое связывание через положение C6 в полисахаридных цепочках доминирует при образовании трехмерных структур.

**Ключевые слова:** моделирование энергии системы дисахаридов, D-глюкопираноза, L-рамнопираноза, гликозид кверцетина.

**Благодарности:** Моделирование структур дисахаридов проводилось в рамках ГосЗадания ИХТТМ СО РАН, проект FWUS-2021-0005; расчет энергии связи дисахаридов проводился в рамках проекта РФФ 21-13-00046.

**Для цитирования:** Мамылов С.Г., Ломовский О.И. Моделирование энергии системы дисахаридов D-глюкопиранозы и L-рамнопиранозы // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 1. С. 69–76. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.008.

Original article

**ENERGY SIMULATION OF THE DISACCHARIDE SYSTEM OF D-GLUCOPYRANOSE AND L-RHAMNOPYRANOSE****Sergey G. Mamylov<sup>1†</sup>, Oleg I. Lomovsky<sup>2</sup>**<sup>1,2</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Kutateladze Str., 18, Novosibirsk, 630128, Russia<sup>1</sup>mamylov@solid.nsc.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-2858-0441><sup>2</sup>lomov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7043-1357>

**Abstract.** Mechanochemical activation of natural raw materials allows the extraction of valuable components, for example, flavonoids. The named processing of raw materials with carbohydrates (sugars) simultaneously transforms poorly soluble compounds into a water-soluble form. The flavonoid quercetin is interesting as a promising antioxidant, but has low solubility in water. To convert it into a soluble carbohydrate form, it is necessary to first study the stability of various compounds of quercetin and carbohydrates (sugars). Using the apparatus of molecular mechanics, computer modeling of compounds formed by the flavonoid quercetin and the monosaccharides glucose and rhamnose was carried out. Taking into account the reactivity of carbohydrates, the question arises about the uniqueness of the reaction of the formation of a compound of quercetin with a carbohydrate and about the possibility of a concurrent reaction of carbohydrate molecules among themselves. The structures of disaccharides formed by the interaction of the monosaccharides D-glucopyranose and L-rhamnopyranose are considered by computer modeling. The change in the internal energy of the simulated structures was chosen as a quantitative criterion for variants of the compound of carbohydrate1 and carbohydrate2, it can be considered the binding energy of monosaccharides into disaccharide. The preferred type of disaccharide structures formed from monosaccharides is the formation of an oxygen bridging bond between the 1-, 4-, 6-hydroxygroups of D-glucopyranose and 1-, 2-, 4-hydroxygroups of L-rhamnopyranose. When disaccharides are formed through the above hydroxyl groups, two types of products are distinguished. The reaction between monosaccharides through the oxygen bridges of the backbone carbon atoms demonstrates the resulting energy values of the system -50-0 kJ/mol. Similar energy values are observed in the formation of energetically advantageous glycosides of quercetin. On this basis, it is concluded that the processes of formation of simulated quercetin glycosides and the formation of disaccharides are concurrent. The second type of products is the formation of glycosides through the primary alcohol hydroxyl group of the carbon atom C6 of glucopyranose. Binding is also energetically advantageous, but it is not predominant in natural compounds. Bridging through the C6 position in polysaccharide chains dominates the formation of three-dimensional structures.

**Keywords:** energy modeling of disaccharide system, D-glucopyranose, L-rhamnopyranose, quercetin glycoside.

**Acknowledgements:** The modeling of disaccharide structures was carried out within the framework of the State Assignment of the ISSCM SB RAS, project FWUS-2021-0005; the calculation of the binding energy of disaccharides was carried out within the framework of the RSF project 21-13-00046.

**For citation:** Mamylov, S. G. & Lomovsky, O. I. (2022). Energy simulation of the disaccharide system of D-glucopyranose and L-rhamnopyranose. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(19), 69–76. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.008.

**Введение**

Механохимическая активация (МА) природных моно-, олиго- и полисахаридов позволяет проводить ряд операций, недостижимых другими методами воздействия на природное растительное сырье. К таким методам можно отнести сухую экстракцию и образование гликозидов природных флавоноидов [1]. Взаимодействие реагентов в механохимическом реакторе не сопровождается значительным ростом температуры, при этом условия ударной нагрузки позволяют преодолеть активационный барьер реакции. Механохимическая активация

природного растительного сырья перспективна для применения в пищевой промышленности и кормопроизводстве [2].

Реакции механохимической экстракции растительного сырья обычно проводятся в присутствии щелочей [3] для получения экстрагированных фенольных соединений в щелочной водорастворимой форме. Такая обработка сопровождается щелочным гидролизом ряда полисахаридов, присутствующих в сырье [4]. В дальнейшем получаемые мономерные и олигомерные сахара могут принимать участие в других реакциях, в частности, реакциях гликозилирования. Известно также, что аморфизо-

ванная целлюлоза растительного сырья в присутствии воды может полимеризоваться, вплоть до восстановления кристаллической структуры целлюлозы [3].

Таким образом, присутствующие в растительном сырье углеводы могут принимать участие в ряде побочных превращений, изменяющих состав порошкового продукта. Изучение таких превращений обеспечит получение продукта с контролируемыми свойствами [5].

Ранее [6] моделировалось образование гликозидных структур кверцетина взаимодействием моносахарида и кверцетина. Учитывая заметную реакционную способность углеводов, стоит отметить, что наряду с образованием целевых продуктов (гликозидов кверцетина), в системе возможно образование соединений «моносахарид-моносахарид». При получении дисахаридов взаимодействием моносахаридов необходимо обеспечивать как направление реагирования, так и создание/сохранение структуры изомеров – регио- и стереоспецифичность. Возникает вопрос – можно ли получить все комбинации дисахаридов через гидроксильные группы (гидроксигруппы) моносахаридов без дополнительных защитных мер прямым взаимодействием, например, механохимическим активированием?

Одно из решений – моделирование энергии связывания образующихся структур. Количественный критерий при модельном исследовании – потенциальная энергия системы. При дальнейшем анализе можно оценить возможность и направление взаимодействия в различных условиях, например, при воздействии обработки.

Представляют интерес дисахариды, образованные взаимодействием глюкозы и рамнозы. Выбор моносахаридов обусловлен тем, что известен ряд природных дисахаридов, образованных этими моносахаридами. Поэтому прогностические результаты моделирования можно будет сравнить с реальным существованием рассматриваемых соединений.

Цель работы – модельное исследование потенциальной энергии системы дисахаридов, образованного из аномеров D-глюкопиранозы и L-рамнопиранозы, определение предпочтительно образующейся структуры.

### Модельный эксперимент

Рассматриваемые в настоящей работе дисахариды являются соединениями с числом атомов порядка пятидесяти. Проведение срав-

нительного исследования ряда соединений позволяет рассматривать изучаемые структуры дисахаридов методом молекулярной механики, что сокращает время работы компьютерной программы. Моделирование структур дисахаридов осуществлялось в программе Ghemical [7]. Проводились оптимизация геометрии и расчет потенциальной энергии. Использовался потенциал – GhFF (Ghemical). Более вероятное состояние имеет более низкое значение потенциальной энергии.

В создаваемой модели рассматриваются комбинации «моносахарид1-моносахарид2», где моносахариды представлены D-глюкопиранозой и L-рамнопиранозой. Образование дисахаридов можно описать как взаимодействие гидроксильных групп моносахаридов с образованием простой эфирной связи через кислородный атом гидроксильной группы и отщеплением одной молекулы воды. Все молекулы сахаров рассматриваются только в циклической пиранозной форме (конформация «кресло»), влияние других форм не учитывается. Глюкоза и рамноза в пиранозной форме рассматриваются в альфа ( $\alpha$ -) и бета ( $\beta$ -) аномерных модификациях.

### Результаты и обсуждение

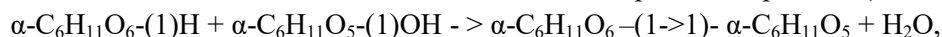
Рассматриваемые углеводы: D-глюкопираноза-брутто-формула  $C_6H_{12}O_6$ ,  $M = 180$  г/моль; L-рамнопираноза – брутто-формула  $C_6H_{12}O_5$ ,  $M = 164$  г/моль. D-глюкоза – наиболее термодинамически устойчивая гексоза [8], один из самых распространенных углеводов. Все значимые олиго- и полисахариды содержат в своем составе глюкопиранозную составляющую. L-рамнопираноза – важный компонент клеточных стенок некоторых бактерий. Шестичленные (пиранозные) циклы обоих углеводов существуют в форме двух  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров, в природе они находятся в сопоставимых количествах, за счет мутаротации в растворе между ними существует равновесие.  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеры рассматриваемых пираноз отличаются только положением гликозидного гидроксила при атоме C1; в  $\alpha$ -аномере он находится перпендикулярно плоскости цикла (аксиальное положение), в  $\beta$ -аномере лежит примерно в плоскости цикла. Вследствие этого, в  $\beta$ -D-глюкопиранозе все заместители экваториальны.

Для рассмотрения энергии структур введем условные обозначения:

возможны следующие комбинации дисахаридов  $aXg-aYg$ ,  $aXg-bYg$ ,  $bXg-bYg$ ,  $aXg-aYr$ ,  $aXg-bYr$ ,  $aXr-aYr$ ,  $aXr-bYr$ ,  $bXg-aYr$ ,  $bXg-bYr$ ,  $bXr-bYr$ ;

где:  $a(b)$  –  $\alpha$ -( $\beta$ -) аномер моносахарида;

$X, Y$  – место соединения, положение гидроксильной группы при  $X$  и  $Y$  атомах углерода



$$\text{при этом } \Delta E = E(aXg-aYg) + E(H_2O) - E(aXg) - E(aYg),$$

$$\text{или, для } \alpha, \alpha(1->1) \text{ связывания } \Delta E = E(a1g-a1g) + E(H_2O) - 2E(a1g),$$

где  $E$  – потенциальная энергия реагентов и продуктов,  $\Delta E$  – изменение потенциальной энергии системы, энергия связывания.

первого и второго моносахаридов, соответственно;

$g, r$  (glucose, rhamnose) – глюкопираноза и рамнопираноза.

Соответственно, формальная реакция образования дисахаридов из двух альфа-аномеров глюкопиранозы ( $\alpha$ -D-глюкопиранозил-(1->1)- $\alpha$ -D-глюкопиранозид, трегалоза) запишется как:

Структурная формула молекулы получающегося дисахаридов представлена на рис.1.

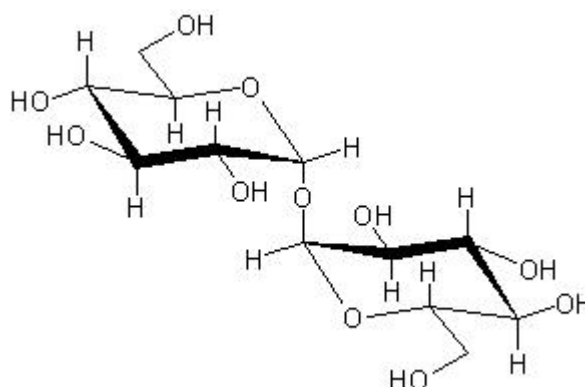


Рис.1. Структурная формула молекулы дисахаридов

Fig.1. Structural formula of a disaccharide molecule

Аналогичным образом можно записать реакции и энергии образования других дисахаридов.

В расчете учитываются только начальные и конечные молекулы. Поэтому рассматриваемые изменения потенциальной энергии (энергии связывания) представляют собой термодинамические параметры.

Рассматривая возможные комбинации моносахаридов, отметим следующее.

В случае дисахаридов, образованных одними и теми же моносахаридами, число серий ограничено тремя парами:  $aXg-aYg$ ,  $aXg-bYg$ ,  $bXg-bYg$  и  $aXr-aYr$ ,  $aXr-bYr$ ,  $bXr-bYr$ . Сочетание  $bXg-aYg$  ( $bXr-aYr$ ) равносильно сочетанию  $aXg-bYg$  ( $aXr-bYr$ ). Внутри приведенных серий количество возможных дисахаридов определяется числом гидроксильных групп исходного моносахарида: для глюкопиранозы – 5, для рамнопиранозы – 4. Для дисахаридов, образованного из двух глюкопиранозных колец, максимальное число сочетаний (дисахаридов) равно 25, для рамнопиранозных колец число соче-

таний ограничено 16. Если при этом дисахарид построен из одинаковых ( $\alpha$ - $\alpha$ ,  $\beta$ - $\beta$ ) аномеров, имеющих одинаковые энергии, то внутри серии число различающихся состояний дополнительно уменьшается.

При рассмотрении дисахаридов, образованных разными моносахаридами (глюкоза-рамноза) и их различающимися аномерами, количество серий 4. Внутри серии число сочетаний (дисахаридов) составляет 20.

Известны природные дисахариды, образованные комбинацией глюкопиранозных колец с разными точками соединения и разными аномерными составляющими. Среди них упомянем трегалозу (микоза, грибковый сахар,  $\alpha$ -D-глюкопиранозил-(1->1)- $\alpha$ -D-глюкопиранозид). Этот невосстанавливающий дисахарид образован комбинацией  $\alpha$ -D-глюкопиранозных колец, соединенных через гликозидные атомы углерода C1. Восстанавливающий дисахарид мальтоза (солодовый сахар,  $\alpha$ -D-глюкопиранозил-(1->4)- $\alpha$ ( $\beta$ -)-D-глюкопираноза) образован двумя D-глюкопиранозными кольцами, соединенными



гликозид-гликозной связью 1-4. Целлобиоза ( $\beta$ -D-глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ ( $\beta$ -)-D-глюкопираноза встречается в соке некоторых деревьев, привлекательна с точки зрения дальнейшего образования природного полимера целлюлозы). Структура молекулы целлобиозы отличается от структуры молекулы мальтозы сменой положения атома кислорода при атоме углерода C1 с аксиального ( $\alpha$ -) на экваториальное ( $\beta$ -).

Среди гетеродисахаридов (глюкоза-рамноза) упомянем рутинозу ( $\alpha$ -L-

рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-глюкопираноза). Для нее известно, что она получается гидролизом природного флавоноида рутина (софорина), а не синтезом из моносахаридов.

Среди всех рассмотренных серий дисахаридов, выделяются серии aXg-aYg (содержащая дисахарид трегалозу), aXg-bYg (мальтозу), bXg-bYg (целлобиозу), bXg-aYr (рутинозу). Для них приведены полученные моделированием значения энергии системы в Табл.1, 2.

**Таблица 1.** Энергия системы дисахаридов D-глюкопиранозы, кДж/моль: серия aXg-aYg – при образовании дисахаридов взаимодействуют  $\alpha$ - $\alpha$  аномеры; серия aXg-bYg –  $\alpha$ - $\beta$ -аномеры; серия bXg-bYg –  $\beta$ - $\beta$ -аномеры

**Table 1.** Energy of the D-glucopyranose disaccharide system, kJ/mol: aXg-aYg series –  $\alpha$ - $\alpha$  anomers interact during disaccharide formation; aXg-bYg series –  $\alpha$ - $\beta$ -anomers; bXg-bYg series –  $\beta$ - $\beta$ -anomers

серия aXg-aYg					
aXg\aYg	1g	2g	3g	4g	6g
1g	14,5	14,6	14,4	85,0	-69,2
2g		47,7	7,3	9,8	-42,3
3g			54,4	22,4	-40,2
4g				48,4	-43,9
6g					-80,1
серия aXg-bYg					
aXg\bYg	1g	2g	3g	4g	6g
1g	-1,3	29,1	-21,9	4,2	-65,0
2g	15,7	3,5	7,2	39,3	-13,0
3g	7,9	34,2	15,1	39,0	-34,8
4g	-18,1	67,6	7,7	1,4	-47,3
6g	-53,5	-11,7	10,4	-52,0	-83,8
серия bXg-bYg					
bXg\bYg	1g	2g	3g	4g	6g
1g	-40,1	6,5	-16,1	-21,0	-61,8
2g		19,4	49,2	4,3	-39,9
3g			101,5	40,3	-36,4
4g				-21,1	-29,6
6g					-70,8

**Таблица 2.** Энергия системы дисахаридов  $\beta$ -D-глюкопиранозы и  $\alpha$ -L-рамнопиранозы, серия bXg-aYr, кДж/моль

**Table 2.** Energy of the system of disaccharides  $\beta$ -D-glucopyranose and  $\alpha$ -L-rhamnopyranose, bXg-aYr series, kJ/mol

серия bXg-aYr				
bXg\aYr	1r	2r	3r	4r
1g	35,0	51,5	88,5	67,2
2g	127,6	128,9	87,5	88,7
3g	121,3	65,0	114,3	70,1
4g	63,0	46,2	106,9	132,3
6g	12,8	23,9	32,1	37,1

Можно разбить интервал значений  $\Delta E$  на три группы. К первой группе отнесем изменение энергии системы (реакции)  $\Delta E > 20$  кДж/моль, когда реакция образования дисахарида будет маловероятной. Во второй группе значение энергии связывания системы  $\Delta E$  находится в интервале 0-20 кДж/моль. Это позволяет проводить реакцию подбором условий (растворитель, температура и т.д.). Можно обозначить соединения этой группы разрешенными. Значения  $\Delta E < 0$  приводят к самопроизвольному протеканию реакции. Рассматриваемые дисахариды с такими значениями энергии связывания принадлежат к третьей группе.

В литературе, посвященной строению углеводов, чаще всего рассматриваются структуры природных дисахаридов, содержащих гликозидную связь. В нашей нотификации для таких структур одна из цифр X или Y будет иметь значение 1. Мы не ограничены рассмотрением только природных структур и можем рассматривать также маловероятные и разрешенные.

Анализируя результаты моделирования, отметим следующее.

Трегалоза (a1g-a1g, в нашей нотификации) принадлежит ко второй группе, изменение потенциальной энергии реакции  $\Delta E = 14$  кДж/моль. Как и в других сериях, трегалоза не является единственным разрешенным дисахаридом в группе. Бета-мальтоза (a1g-b4g),  $\Delta E = 4$  кДж/моль, также принадлежит ко второй группе. В наших условиях моделирования, альфа-мальтоза получилась маловероятной (первая группа),  $\Delta E = 84$  кДж/моль.

У дисахарида целлобиозы оба аномера принадлежат к третьей группе. Такой результат неплохо согласуется с положением о широком распространении полисахарида целлюлозы, как продукта дальнейшего роста цепи целлобиозы.

Результаты моделирования показывают, что самопроизвольное ( $\Delta E < 0$ ) протекание реакции при образовании дисахаридов из глюкозы и рамнозы маловероятно. Соединение b6g-a1r, которое можно рассматривать как рутинозу, обладает одним из полученных низких, но положительных,  $\Delta E > 0$ , значений (вторая группа). Последнее согласуется с положением, почему дисахарид рутинозу чаще получают не синтезом из моносахаридов, а гидролизом сложного гликозида рутина. Тем не менее, в этой серии есть не только разрешенные дисаха-

риды (вторая группа), но и комбинации третьей группы.

Таким образом, при моделировании дисахаридных структур можно выделить энергетически выгодные варианты связывания моносахаридов через 1-, 4-, 6- гидроксильные группы D-глюкопиранозы и 1-, 2-, 4-гидроксигрупп L-рамнопиранозы.

Остовная часть пиранозного кольца представлена, в том числе, атомами углерода C3 и C4. Наименее энергетически выгодные структуры – со связью через гидроксильную группу атома углерода C3 обоих моносахаридов. В межуглеводном взаимодействии и образовании олиго- и полисахаридов местоположение C4 глюкопиранозы играет важную роль – через него происходит образование линейной полимерной цепи целлюлозы. При этом образующийся дисахарид целлобиоза имеет определенную структуру, когда два моносахаридных остатка оказываются закрепленными в развернутом друг относительно друга положении. Вращательный переход этих колец в другие положения имеет высокой энергетический барьер, сравнимый с энергией разрыва связи «моносахарид-моносахарид» [9]. Из Табл.1 видно, что связывание моносахаридных остатков через гидроксильные группы остовой части выгодно для определенных комбинаций дисахаридов, значения энергии системы находятся в интервале -50-0 кДж/моль.

Обращает на себя внимание положение гидроксигруппы при атоме углерода C6 глюкопиранозы. Эта гидроксильная группировка является первично-спиртовой, для нее в органической химии отмечается высокая реакционная способность. Связывание через гидроксигруппу C6 также энергетически выгодно, но в природных соединениях не является преобладающим. Обычно, в олиго- и полисахаридах связь моносахаридных компонентов по положению 6 отмечается при образовании пространственных структур («сшивка» цепочек), например, крахмальных (амилопектин).

Ранее в [6] было проведено моделирование структур гликозидов кверцетина и рассматриваемых моносахаридов. Связывание «кверцетин-моносахарид» происходило через гидроксильные группы при атомах углерода 1, 6- D-глюкопиранозы и 1-, 2-, 4- L-рамнопиранозы. Точка связывания C4 глюкопиранозы в комплексах с кверцетином обладала малым значением энергии системы и, в рамках нынешней

работы, относилась ко второй группе вероятности реакции. Сам факт уменьшения вероятности взаимодействия можно объяснить большим объемом и усложнением структуры самой молекулы кверцетина по сравнению с моносахаридом.

Сравнивая значения энергии системы образующихся гликозидов кверцетина и дисахаридов, отметим следующее. Численные значения  $\Delta E$  системы при образовании разрешенных гликозидов кверцетина находятся в интервале -20-0 кДж/моль. При образовании дисахаридов из одинаковых мономерных остатков по маршруту взаимодействия остовного пиранозного кольца, изменение энергии системы имеет такой же порядок величины для  $\beta$ -D-глюкопиранозы и энергетически невыгодно для  $\alpha$ -аномера. Из этого следует, что прямое взаимодействие кверцетина с  $\beta$ -D-глюкопиранозой в условиях затрудненного равновесия альфа- и бета-аномеров, например при твердофазном механохимическом взаимодействии, может приводить как к образованию целевого продукта гликозида кверцетина, так и к появлению побочного продукта дисахарида  $\beta$ -пиранозы. Т.е., эти реакции могут быть параллельными.

### Выводы

1. Методом молекулярной механики проведено моделирование структур дисахаридов, образованных углеводами D-глюкопиранозой и L-рамнопиранозой.

2. По параметру «потенциальная энергия» определены наиболее вероятные структуры, которые могут образовываться при прямом взаимодействии моносахаридов. В этом случае изменение потенциальной энергии  $\Delta E < 0$ . Среди рассматриваемых структур такими дисахаридами являются, например, аномеры целлобиозы. Рассматриваемые изменения потенциальной энергии (энергии связывания) представляют собой термодинамические параметры.

3. Приведены сравнительные оценки реакционной способности различных положений гидроксигрупп углеводов: наиболее реакционноспособными являются 1-, 4-, 6-гидроксильные группы D-глюкопиранозы и 1-, 2-, 4-гидроксигрупп L-рамнопиранозы.

4. Сравнение энергий связывания в реакциях «кверцетин-глюкоза» и «глюкоза-глюкоза» позволяет сделать вывод о возможном параллельном протекании названных реакций в ус-

ловиях прямого реагирования, например, при механохимическом взаимодействии.

### Список литературы

1. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск: Академическое изд-во ГЕО, 2007. 232 с.
2. Lomovsky O., Lomovsky I. Mechanochemically assisted extraction, in Enhancing Extraction Processes in the Food Industry / Eds Lebovka N., Vorobiev E., Chemat F. London – NY. 2012. P. 361–385.
3. Lomovsky O.I., Lomovskiy I.O., Orlov D.V. Mechanochemical solid acid/base reactions for obtaining biologically active preparations and extracting plant materials // Green Chemistry Letters and Reviews. 2017. V. 10, N. 4. P. 171–185.
4. Дудкин В.С., Громов Н.А., Ведерников Р.Г., Каткевич, Черно Н.К.. Гемипеллюлозы. Рига: Зинатне, 1991. 488 с.
5. Orlov D.V., Lomovsky O.I., Lomovsky I.O. The first solid state glycosylation of quercetin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. 292. 012036.
6. Мамылов С.Г., Ломовский О.И. Моделирование энергии связывания в гликозидах кверцетина и аномера D-глюкопиранозы или L-рамнопиранозы // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27, С. 313–316.
7. Hassinen T., Peräkylä M. New energy terms for reduced protein models implemented in an Off-Lattice force field // J. Comput. Chem. NY. 2001. V. 22, Is. 12. P. 1229–1242.
8. Бочков А.Ф., Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Углеводы. М.: Наука, 1980. 176 с.
9. Мамылов С.Г. Моделирование энергии состояния целлобиозного звена. Механохимическое воздействие // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2020. Т. 17, №4. С. 443–448.

### Информация об авторах

С. Г. Мамылов – кандидат химических наук, научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

О. И. Ломовский – доктор химических наук, главный научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

## References

1. Korulkin, D. Yu., Abilov, Zh. A., Muzychkina, R. A. & Tolstikov, G. A. (2007). Natural flavonoids. Novosibirsk: Akademicheskoye izd-vo GEO. P. 232. (In Russ.).
2. Lomovsky, O. & Lomovsky, I. (2012). Mechanochemically assisted extraction, in Enhancing Extraction Processes in the Food Industry. Eds Lebovka N., Vorobiev E., Chemat F. London – NY. P. 361–385.
3. Lomovsky, O. I., Lomovskiy, I. O. & Orlov, D. V. (2017). Mechanochemical solid acid/base reactions for obtaining biologically active preparations and extracting plant materials. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 4(10), 171–185.
4. Dudkin, V. S. Gromov, N. A. Vedernikov, Katkevich, R. G. & Chernov, N. K. (1991). *Gemitsellyulozy*. Riga: Zinatne. P. 488. (In Russ.).
5. Orlov, D. V., Lomovsky, O. I. & Lomovsky, I. O. (2017). The first solid state glycosylation of quercetin. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 292, 012036.
6. Mamylov, S. G. & Lomovsky, O. I. (2019). Modeling the binding energy in glycosides of quercetin and the anomer of D-glucopyranose or L-rhamnopyranose. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, (27), 313–316. (In Russ.).
7. Hassinen, T. & Peräkylä, M. (2001). New energy terms for reduced protein models implemented in an off-lattice force field. *J. Comput. Chem. NY*, 12(22), 1229–1242.
8. Bochkov A.F., Afanasiev V.A., Zaikov G.E. (1980). Carbohydrates. M.: Nauka. P. 176. (In Russ.).
9. Mamylov, S. G. (2020). Simulation of the energy of the state of the cellobiose unit. Mechanochemical impact. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(17), 443–448. (In Russ.).

## Information about the authors

S. G. Mamylov – Candidate of Chemical Sciences, Researcher, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS.

O. I. Lomovsky – Doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 17.01.2022; одобрена после рецензирования 27.01.2022; принята к публикации 08.02.2022.

The article was received by the editorial board on 17 Jan. 22; approved after reviewing 27 Jan. 22; accepted for publication 08 Feb. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.3

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.009

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В ДВУМЕРНЫХ И ТРЕХМЕРНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

Александр Сергеевич Семенов<sup>1†</sup>, Мария Николаевна Семенова<sup>2</sup>,  
Юрий Владимирович Бебихов<sup>3</sup>, Максим Вилевич Хазимуллин<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Северо-Восточный федеральный университет, Политехнический институт (филиал) в Мирном, ул. Тихонова, 5/1, 678170, Мирный, Саха (Якутия), Россия

<sup>4</sup> Институт физики молекул и кристаллов, Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, пр. Октября, 151, 450054, Уфа, Россия

<sup>1</sup> sash-alex@yandex.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9940-3915>

<sup>2</sup> mariya\_semyonova86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7298-0226>

<sup>3</sup> bebikhov.yura@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8366-4819>

<sup>4</sup> maxim@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9713-7067>

**Аннотация.** В работе представлены результаты математического моделирования процессов молекулярной динамики в двумерных и трехмерных кристаллических структурах при помощи потенциала Леннарда-Джонса в пакете программ MatLab. В теоретической части описаны дифференциальные уравнения для моделирования, их начальные и граничные условия, а также разностная аппроксимация. В качестве метода моделирования выбран принцип молекулярно-динамического моделирования при помощи одного из парных потенциалов. В практической части смоделировано хаотическое движение (перемещение) атомов в двумерной и трехмерной кристаллических решетках. Показано распределение по расчетной ячейке и выход атомов за её пределы. Определено соотношение энергий связи в реальных металлах и расчетной модели. Определен потенциал взаимодействия, который получился положительным. Получены амплитудно-фазочастотные характеристики, прошедшие проверку на устойчивость.

**Ключевые слова:** математическое моделирование, молекулярная динамика, потенциал Леннарда-Джонса, пакет программ MatLab, кристаллическая решетка, металлы и упорядоченные сплавы, энергия взаимодействия.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00810, <https://rscf.ru/project/22-22-00810>.

---

**Для цитирования:** Семёнов А.С., Семёнова М.Н., Бебихов Ю.В., Хазимуллин М.В. Моделирование процессов молекулярной динамики в двумерных и трехмерных кристаллических структурах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 1. С. 77–84. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.009.

---

Original article

## SIMULATION OF MOLECULAR DYNAMICS PROCESSES IN 2D AND 3D CRYSTAL STRUCTURES

Alexander S. Semenov<sup>1†</sup>, Maria N. Semenova<sup>2</sup>, Yuriy V. Bebikhov<sup>3</sup>, Maksim V. Khazimullin<sup>4</sup><sup>1,2,3</sup> Mirny Polytechnic Institute (branch) of the North-Eastern Federal University, Tikhonova St., 5/1, Mirny, 678174, Russia<sup>4</sup> Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre of RAS, Pr. Oktyabrya, 151, Ufa, 450054, Russia<sup>1</sup> sash-alex@yandex.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-9940-3915><sup>2</sup> mariya\_semyonova86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7298-0226><sup>3</sup> bebikhov.yura@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8366-4819><sup>4</sup> maxim@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9713-7067>

**Abstract.** The paper provides the results of mathematical simulation of molecular dynamics processes in 2D and 3D crystal structures using the Lennard-Jones potential in the MatLab software package. The theoretical part describes the differential equations for simulation, their initial and boundary conditions, and the difference approximation. The molecular dynamics simulation principle technique using one of the paired potentials was chosen. In the practical part, the chaotic motion (migration) of atoms in 2D and 3D crystal lattices has been simulated. The distribution over the computational cell and the migration of atoms beyond its limits are shown. The dependence between the bound energies in real metals and the computational model has been determined. The potential of interaction has been determined, which turns out to be positive. The amplitude-phase-frequency characteristics are obtained, which have passed the stability test.

**Keywords:** mathematical modeling, molecular dynamics, Lennard-Jones potential, MatLab software package, crystal lattice, metals and ordered alloys, interaction energy.

**Acknowledgements:** The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-22-00810, <https://rscf.ru/en/project/22-22-00810>.

**For citation:** Semenov, A. S., Semenova, M. N., Bebikhov, Yu. V. & Khazimullin, M. V. (2022). Simulation of molecular dynamics processes in 2D and 3D crystal structures. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(19), 77–84. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.009.

## Введение

К настоящему моменту ведутся активные исследования в области молекулярно-динамического моделирования в рамках изучения нелинейной динамики кристаллических решеток с помощью линейных и нелинейных локализованных и делокализованных колебательных мод [1-3], среди которых можно выделить дискретные бризеры [4-6], способные объяснить, например, аномалию температурной зависимости теплоемкости урана [7]. В связи с большим количеством подобных экспериментов становится всё более актуальным поиск новых методов моделирования таких сложных систем, которым может стать математическое моделирование в среде MatLab [8], отличающееся быстродействием и небольшой ресурсозатратностью в вычислительном плане. Направление описанных результатов исследования находится в общем тренде приоритетов стратегии научно-технологического развития

РФ в области перехода к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, а также позволит получить ряд новых важных результатов актуальных для развития таких направлений как энергоэффективность и энергосбережение, входящих в приоритетные направления модернизации российской экономики.

В настоящей работе авторами впервые будет применен пакет программ MatLab для моделирования перемещения атомов в двумерной и трехмерной кристаллических решетках при помощи потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса. Также впервые будет определена зависимость энергии связи в исследуемых моделях и её сравнение с данными полученными авторами ранее для реальной ячейки ГПУ металла бериллия [Be], подтверждающими высокую точность моделирования с погрешностью не многим более 3%.

### Методы и методики моделирования

В основу метода молекулярной динамики положено модельное представление о молекулярной системе, являющейся многоатомной. В ней все атомы представлены материальными точками. В классическом случае их движение будет описываться уравнениями Ньютона [9, 10]. Эволюцию такой модели опишем системой дифференциальных уравнений движения:

$$\begin{cases} m_i \cdot \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_i + \vec{F}_i^{ext} \\ \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i \end{cases}, \quad (1)$$

где  $m_i, \vec{v}_i, \vec{r}_i$  – масса, скорость и радиус-вектор соответственно;  $\vec{F}_i$  – сила взаимодействия с остальными частицами;  $\vec{F}_i^{ext}$  – сила взаимодействия с внешними полями,  $i = 1 \dots N$ ;  $N$  – количество точечных частиц.

Зная координаты и скорости всех  $N$  частиц в начальный момент времени  $t = 0$ :  $(\vec{r}_i, \vec{v}_i)_{t=0}$ , можем произвести интегрирование системы уравнений (1).

Система (1) представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений, поэтому для ее решения требуются только начальные условия, граничные условия отсутствуют.

При молекулярно-динамическом моделировании (МДМ) необходимо рассчитать траектории огромного количества частиц, обеспечив как вычислительную эффективность, так и требования точности. Для этого применим алгоритм Верле в скоростной форме [11], формулируемый из условий известности всех величин на момент времени  $t_k$  с переходом к следующему моменту времени  $t_{k+1} = t_k + \Delta t$  по формулам:

$$\begin{cases} \vec{v}_*^{k+1/2} = \vec{v}^k \cdot (1 - \Delta t / 2) + \vec{a}^k \cdot \Delta t / 2 \\ \vec{r}^{k+1} = \vec{r}^k + \vec{v}_*^{k+1/2} \cdot \Delta t \\ \vec{a}^{k+1} = -grad(U^{k+1}) / m \\ \vec{v}^{k+1} = (\vec{v}_*^{k+1/2} + \vec{a}^k \cdot \Delta t / 2) / (1 + \Delta t / 2) \end{cases}, \quad (2)$$

где верхний индекс  $k$  – номер шага по времени;  $U$  – потенциальная энергия взаимодействия системы.

С помощью пакета программ MatLab было смоделировано поведение (хаотическое движение)  $N$ -го количества атомов в кристаллической решетке методом молекулярной динамики. Ранее авторы для подобных целей использовали непосредственно программы МД моделирования, к примеру, пакет LAMMPS [12-15]. Для реализации расчетов выбрали скоростную схему Верле. В общем виде формулы выглядят следующим образом:

$$\begin{cases} \vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}\Delta t + \vec{a}\Delta t^2 / 2 \\ \vec{v}(t + \Delta t / 2) = \vec{v} + \vec{a}\Delta t / 2 \\ \vec{a}(t) = -grad(U(\vec{r}(t))) / 2 \\ \vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t + \Delta t / 2) + \vec{a}\Delta t / 2 \end{cases}. \quad (3)$$

Здесь  $U$  – потенциал Леннарда-Джонса [16, 17], который был выбран из множества других парных потенциалов, как оптимально подходящий для условий нашей задачи:

$$U = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (4)$$

где  $\sigma$  – значение межатомного расстояния, при котором  $\varphi(\sigma) = 0$ ,  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы, расположенной на расстоянии  $\sigma\sqrt{2}$ .

Моделирование производилось в двумерном (2D) и трехмерном (3D) пространствах, поэтому градиент в третьей формуле принимался сначала по двум, а затем по трем направлениям. Преобразование потенциала  $U(\vec{r}(t))$  в  $U(x(t), y(t))$  и  $U(x(t), y(t), z(t))$  осуществлялось по формулам:

$$\begin{cases} \vec{r}_{2D} = x\vec{i} + y\vec{j} \\ \vec{r}_{3D} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k} \end{cases}. \quad (6)$$

В качестве исходных данных были выбраны 25 атомов с размером кристаллической решетки (ячейки)  $5 \times 5$  для 2D моделирования и 125 атомов с размером ячейки  $5 \times 5 \times 5$  для 3D моделирования. На рис.1а представлены двумерная и трехмерная расчетные кристаллические решетки с параметрами  $L, W, H, r$ . Характерный вид потенциала Леннарда-Джонса показан на рис.1б. Для ускорения расчётов будем обрывать потенциал на расстоянии  $r_c = 2,5 \cdot \sigma$ . Такой выбор обусловлен тем, что на этом расстоянии значение энергии взаимодействия составляет лишь  $\approx 0,0163$  от глубины ямы  $\varepsilon$ . Па-

параметры  $\varepsilon$  и  $\sigma$  можно найти через коэффициент Джоуля-Томсона, либо сравнивая экспериментальное значение коэффициента вязкости со

значением, полученным из формулы для потенциальной энергии. Для некоторых веществ они есть в книге [18].

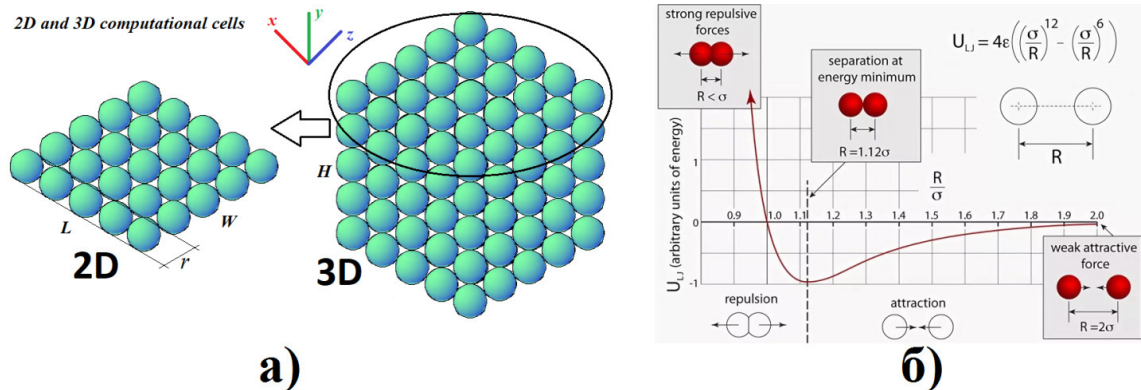


Рис.1. Структура расчетной ячейки для 2D и 3D моделирования (а). Характерный вид потенциала Леннарда-Джонса (б)

Fig.1. The structure of the computational cell for 2D and 3D modeling (a). Typical view of the Lennard-Jones potential (b)

### Результаты моделирования

Основными результатами моделирования являются: получение графической зависимости энергий связи между настоящей моделью и стандартными данными для ячейки ГПУ металла; получение устойчивых амплитудно-фазочастотных характеристик; выявление положительного значения потенциала Леннарда-Джонса и вычисление его выборочного среднего значения; выявление единичных случаев покидания атомами зоны расчетной ячейки в результате хаотического перемещения.

В идеальных условиях наличие межатомного взаимодействия делает невозможными не-

зависимые смещения отдельных атомов, и их коллективное движение приобретает характер колебательного процесса, распространяющегося в виде волн по кристаллу. В действительности колебания кристалла не являются строго гармоническими. Несмотря на малый энгармонизм, при слабых возбуждениях нормальные колебания кристалла оказываются связанными друг с другом. При сильном возбуждении смещения атомов не малы, и описывающие их уравнения становятся нелинейными. В таких условиях возможны движения, существенно отличающиеся от гармонических колебаний.

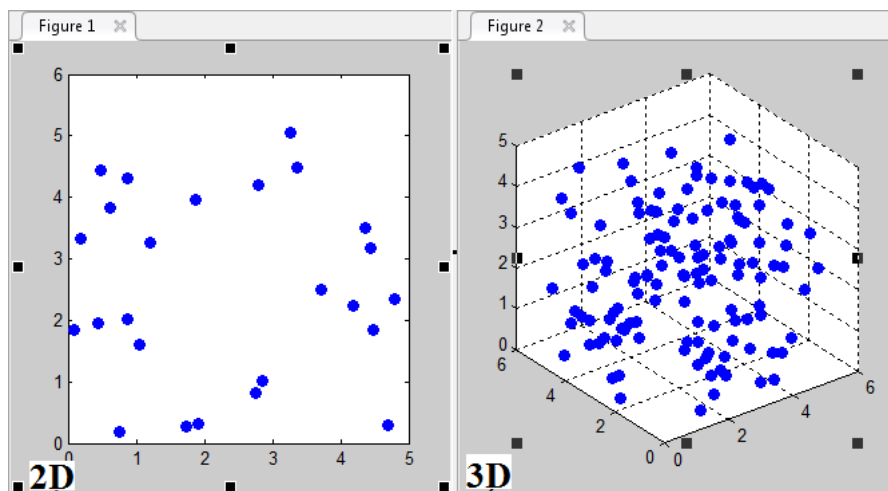


Рис.2. Двумерное (2D) и трехмерное (3D) распределение атомов в ячейке

Fig.2. Two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) distribution of atoms in a cell



На рис.2 изображено двумерное и трехмерное распределение атомов по расчетной ячейке. Видно, что перемещения не являются симметричными. Такое поведение может характеризоваться квазилокальными колебаниями – вид дефекта, охватывающего весь кристалл. В результате дефект может превратиться в квазичастицу – дефектон, свободно перемещающуюся

в кристалле. Согласно результатам моделирования такое перемещение может превышать пять межатомных расстояний, как авторами считалось ранее. Из множества экспериментов были выявлены такие (рис.3), в которых зона перемещения атомов выходит за пределы расчетной ячейки, как для двумерного (а) так и для трехмерного моделирования (б).

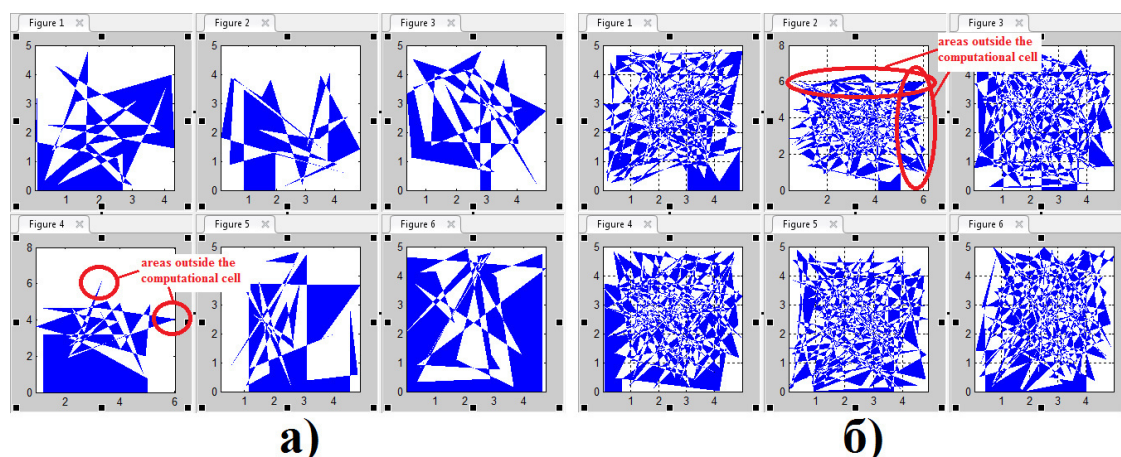


Рис.3. Выход атомов из расчетной ячейки для двумерного (а) и трехмерного (б) моделирования

Fig.3. Escape of atoms from the computational cell for two-dimensional (a) and three-dimensional (b) simulation

При сравнении энергий связи, полученных в результате моделирования, со стандартными данными для ГПУ металлов, мы увидели большую абсолютную и относительную погрешности при моделировании дальних взаимодействий. На рис.4 исследованы взаимодействия близлежащих атомов. По осям абсцисс и ординат откладываются квантили расчетного значе-

ния и смоделированного результата энергии связи для ГПУ металла. Так для ГПУ металла бериллия [Be], который авторы изучали в работе [19], погрешность моделирования составила немногим более 3%. Таким образом, мы подтвердили, что потенциал Леннарда-Джонса хорошо применим для парных близлежащих взаимодействий.

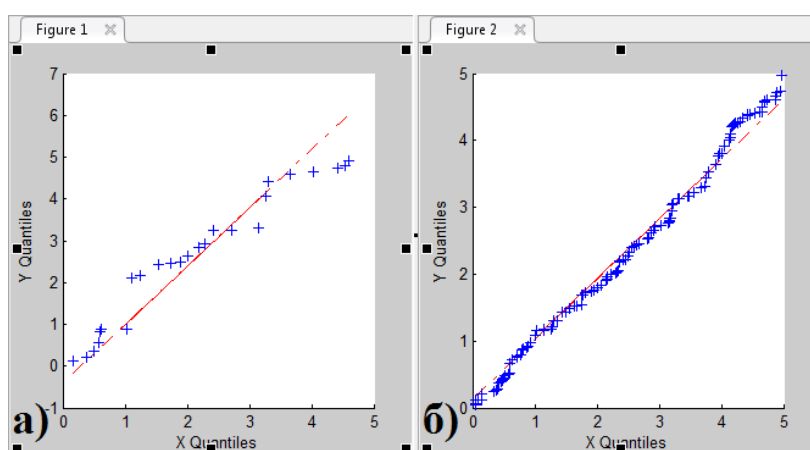


Рис.4. Сравнение энергий связи в результате математического моделирования в среде MatLab с данными компьютерного моделирования в пакете молекулярно-динамического моделирования LAMMPS для двумерного (а) и трехмерного (б) моделирования

Fig.4. Comparison of binding energies as a result of mathematical modeling in the MatLab environment with computer simulation data in the LAMMPS molecular dynamics modeling package for two-dimensional (a) and three-dimensional (b) modeling

В результате моделирования получили положительное значение потенциала, выборочное среднее значение которого определили по формуле:

$$\bar{U} = \frac{\sum_{i=1}^n U_i}{n} = 1,0978, \quad (6)$$

где  $n$  – объем выборки,  $U_i$  –  $i$ -й элемент выборки. 9 в физике кристаллов. Разработанная программа математического моделирования была апробирована в учебном процессе в курсах физики [20], а также получено свидетельство о государственной регистрации данной программы для ЭВМ [21].

### Заключение

В результате математического моделирования процессов молекулярной динамики в двумерных и трехмерных кристаллических структурах было выполнено: описание кристаллических решеток, систем уравнений движения, начальных и граничных условий, вычисление разностной аппроксимации, выбор методов и методик моделирования, выбор потенциала Леннарда-Джонса, представление его графической интерпретации; представление вычислительного алгоритма для математического моделирования, приведение результатов моделирования в среде MatLab, отображение кода программы с двумя циклами, представление численных и графических параметров и характеристик, проведение обсуждения результатов работы.

Основными результатами моделирования являются: двумерное и трехмерное распределение атомов по расчетной ячейке, доказывающее возможность перемещения свыше пяти межатомных расстояний; получение графической зависимости энергий связи между настоящей моделью и стандартными данными для ячейки ГПУ металла с погрешностью немногим более 3%.

### Список литературы

1. Семёнова М.Н., Семёнов А.С., Дмитриев С.В. Некоторые физические свойства делокализованных нелинейных колебательных мод в графене // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2019. Т. 16, № 4. С. 501–510.
2. Щербинин С.А., Семёнова М.Н., Семёнов А.С., Корзникова Е.А., Чечин Г.М., Дмитриев С.В. Динамика трехкомпонентной делока-

лизованной нелинейной колебательной моды в графене // *Физика твердого тела*. 2019. Т. 61, № 11. С. 2163–2168.

3. Ryabov D.S., Chechin G.M., Upadhyaya A., Korznikova E.A., Dubinko V.I., Dmitriev S.V. Delocalized nonlinear vibrational modes of triangular lattices // *Nonlinear Dynamics*. 2020. V. 102, N 4. P. 2793–2810.

4. Korznikova E.A., Morkina A.Y., Singh M., Krivtsov A.M., Kuzkin V.A., Gani V.A., Bebikhov Y.V., Dmitriev S.V. Effect of discrete breathers on macroscopic properties of the Fermi-Pasta-Ulam chain // *European Physical Journal B*. 2020. V. 93, N 7. P. 123.

5. Semenov A.S., Murzaev R.T., Bebikhov Yu.V., Kudreyko A.A., Dmitriev S.V. New types of one-dimensional discrete breathers in a two-dimensional lattice // *Письма о материалах*. 2020. Т. 10, № 2. С. 185–188.

6. Singh M., Morkina A.Y., Korznikova E.A., Dubinko V.I., Terentiev D.A., Xiong D., Naimark O.B., Gani V.A., Dmitriev S.V. Effect of Discrete Breathers on the Specific Heat of a Nonlinear Chain // *Journal of Nonlinear Science*. 2021. V. 31, N 1. P. 12.

7. Murzaev R.T., Babicheva R.I., Zhou K., Korznikova E.A., Fomin S.Y., Dubinko V.I., Dmitriev S.V. Discrete breathers in alpha-uranium // *European Physical Journal B*. 2016. V. 89, N 7. P. 168.

8. Semenova M., Vasileva A., Lukina G., Popova U. Solving differential equations by means of mathematical simulation in Simulink app of MatLab software package // *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2022. V. 180. P. 417–431.

9. Полетаев Г.М., Старостенков М.Д., Зоря И.В., Ильина М.А. Молекулярно-динамическое исследование миграции точечных дефектов в упорядоченном сплаве CuPt в условиях деформации // *Деформация и разрушение материалов*. 2019. № 3. С. 2–7.

10. Полетаев Г.М., Зоря И.В., Старостенков М.Д., Бибихов Ю.В., Ракитин Р.Ю. Исследование методом молекулярно-динамического моделирования скольжения краевой дислокации в никеле и серебре при наличии примесных атомов легких элементов // *Деформация и разрушение материалов*. 2019. № 7. С. 8–13.

11. Verlet L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules // *Physical Review*. 1967. V. 159. P. 98–103.

12. Krylova K.A., Korznikova E.A., Semenov A.S., Bachurin D.V., Dmitriev S.V. Linking tracks in mica crystals with phase transitions in a bistable

lattice // *European Physical Journal B*. 2020. V. 93, N 2. P. 23.

13. Мурзаев Р.Т., Семенов А.С., Потекаев А.И., Старостенков М.Д., Захаров П.В., Кулагина В.В., Дмитриев С.В. Пространственно локализованные колебания в слабоустойчивых состояниях металлических систем // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2021. Т. 64, № 2. С. 91–99.

14. Poletaev G.M., Bebikhov Yu.V., Semenov A.S., Starostenkov M.D. Self-diffusion in melts of Ni-Al and Ti-Al systems: molecular dynamics study // *Письма о материалах*. 2021. Т. 11, № 4. С. 438–441.

15. Bebikhov Y.V., Dmitriev S.V. Peierls-Nabarro potential for kinks in nonlinear chains // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2020. V. 1008(1). 012066.

16. Jones J.E. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas // *Proceedings of the Royal Society A*. 1924. V. 106. P. 463–477.

17. Sunagatova I.R., Subkhangulova A.M., Semenova M.N., Borisov D.I., Semenov A.S., Dmitriev S.V. Properties of one-dimensional nonlinear vibrational modes in triangular lattice with Lennard-Jones interactions // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2020. V. 1008. 012073.

18. Qian X.-S. *Physical mechanics* Moscow: Mir, 1965. 544 p.

19. Бачурина О.В., Мурзаев Р.Т., Семенов А.С., Корзникова Е.А., Дмитриев С.В. Свойства движущихся дискретных бризеров в бериллии // *Физика твердого тела*. 2018. Т. 60, № 5. С. 978–983.

20. Татаринев П.С., Яковлева В.Д., Ким Д.Ч., Егорова А.А., Корзникова Е.А., Семенов А.С. Сборник лабораторных работ по разделу «Механика» курса «Физика». М.: Издательство «Спутник», 2021. 175 с.

21. Семёнов А.С., Семёнова М.Н., Якушев И.А., Бебихов Ю.В. Программа математического моделирования физических процессов в металлах и упорядоченных сплавах. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2021615775 от 13.04.2021.

### Информация об авторах

А. С. Семёнов – кандидат физико-математических наук, доцент, директор Политехнического института (филиала) Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова в г. Мирном.

М. Н. Семёнова – кандидат физико-математических наук, доцент Политехнического института (филиала) Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова в г. Мирном.

Ю. В. Бебихов – кандидат физико-математических наук, доцент Политехнического института (филиала) Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова в г. Мирном.

М. В. Хазимуллин – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института физики молекул и кристаллов, Уфимского федерального исследовательского центра.

### References

1. Semenova, M. N., Semenov, A. S. & Dmitriev, S. V. (2019). Some physical properties of delocalized nonlinear vibrational modes in graphene. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 16(4), 501–510. (In Russ.).

2. Shcherbinin, S. A., Semenova, M. N., Semenov, A. S., Korznikova, E. A., Chechin, G. M. & Dmitriev, S. V. (2019). Dynamics of a three-component delocalized nonlinear vibrational mode in graphene. *Fizika tverdogo tela*, 61(11), 2163–2168. (In Russ.).

3. Ryabov, D. S., Chechin, G. M., Upadhyaya, A., Korznikova, E. A., Dubinko, V. I. & Dmitriev, S. V. (2020). Delocalized nonlinear vibrational modes of triangular lattices. *Nonlinear Dynamics*, 102(4), 2793–2810.

4. Korznikova, E. A., Morkina, A. Y., Singh, M., Krivtsov, A. M., Kuzkin, V. A., Gani, V. A. & Bebikhov, Y. V., Dmitriev S. V. (2020). Effect of discrete breathers on macroscopic properties of the Fermi-Pasta-Ulam chain. *European Physical Journal B*, 93(7), 123.

5. Semenov, A. S., Murzaev, R. T., Bebikhov, Yu. V., Kudreyko, A. A. & Dmitriev, S. V. (2020). New types of one-dimensional discrete breathers in a two-dimensional lattice. *Letters on Materials*, 10(2), 185–188.

6. Singh, M., Morkina, A. Y., Korznikova, E. A., Dubinko, V. I., Terentiev, D. A., Xiong, D., Naimark, O. B., Gani, V. A. & Dmitriev, S. V. (2021). Effect of Discrete Breathers on the Specific Heat of a Nonlinear Chain. *Journal of Nonlinear Science*, 31(1), 12.

7. Murzaev, R. T., Babicheva, R. I., Zhou, K., Korznikova, E. A., Fomin, S. Y., Dubinko, V. I. &

- Dmitriev, S. V. (2016). Discrete breathers in alpha-uranium. *European Physical Journal B*, 89(7), 168.
8. Semenova, M., Vasileva, A., Lukina, G. & Popova, U. (2022). Solving differential equations by means of mathematical simulation in Simulink app of MatLab software package. *Lecture Notes in Civil Engineering*, 180, 417–431.
9. Poletaev, G. M., Starostenkov, M. D., Zorya, I. V. & Ilyina, M. A. (2019). Molecular Dynamics Study of the Migration of Point Defects in an Ordered CuPt Alloy under Deformation. *Deformatsiya i razrusheniye materialov*, 3, 2–7. (In Russ.).
10. Poletaev, G. M., Zorya, I. V., Starostenkov, M. D., Bebikhov, Yu. V. & Rakitin, R. Yu. (2019). Investigation by molecular dynamics simulation of edge dislocation slip in nickel and silver in the presence of impurity atoms of light elements. *Deformatsiya i razrusheniye materialov*, 7, 8–13. (In Russ.).
11. Verlet, L. (1967). Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159, 98–103.
12. Krylova, K. A., Korznikova, E. A., Semenov, A. S., Bachurin, D. V. & Dmitriev, S. V. (2020). Linking tracks in mica crystals with phase transitions in a bistable lattice. *European Physical Journal B*, 93(2), 23.
13. Murzaev, R. T., Semenov, A. S., Potekaev, A. I., Starostenkov, M. D., Zakharov, P. V., Kulagina, V. V. & Dmitriev, S. V. (2021). Spatially Localized Oscillations in Weakly Stable States of Metallic Systems. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika*, 64(2), 91–99. (In Russ.).
14. Poletaev, G. M., Bebikhov, Yu. V., Semenov, A. S. & Starostenkov, M. D. (2021). Self-diffusion in melts of Ni-Al and Ti-Al systems: molecular dynamics study. *Letters on Materials*, 11(4), 438–441.
15. Bebikhov, Y. V. & Dmitriev, S. V. (2020). Peierls-Nabarro potential for kinks in nonlinear chains. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 1008(1), 012066.
16. Jones, J. E. (1924). On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. *Proceedings of the Royal Society A*, 106, 463–477.
17. Sunagatova, I. R., Subkhangulova, A. M., Semenova, M. N., Borisov, D. I., Semenov, A. S. & Dmitriev, S. V. (2020). Properties of one-dimensional nonlinear vibrational modes in triangular lattice with Lennard-Jones interactions. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 1008, 012073.
18. Qian, X.-S. (1965). Physical mechanics. Moscow: Mir. P. 544.
19. Bachurina, O. V., Murzaev, R. T., Semenov, A. S., Korznikova, E. A. & Dmitriev, S. V. (2018). Properties of moving discrete breathers in beryllium. *Fizika tverdogo tela*, 60(5), 978–983. (In Russ.).
20. Tatarinov, P. S., Yakovleva, V. D., Kim, D. Ch., Egorova, A. A., Korznikova, E. A. & Semenov, A. S. (2021). Collection of laboratory works on the section “Mechanics” of the course “Physics” (M.: Sputnik Publishing House). P. 175. (In Russ.).
21. Semyonov, A. S., Semyonova, M. N., Yakushev, I. A. & Bebikhov, Yu. V. Program for mathematical modeling of physical processes in metals and ordered alloys. Certificate of registration of the computer program No. 2021615775 dated 04.13.2021. (In Russ.).

#### Information about the authors

A. S. Semenov – Candidate of physical and mathematical sciences, Associate Professor, Director of the Polytechnic Institute (branch) Ammosov North-Eastern Federal University in Mirny.

M. N. Semenova – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Polytechnic Institute (branch) Ammosov North-Eastern Federal University in Mirny.

Yu. V. Bebikhov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Polytechnic Institute (branch) Ammosov North-Eastern Federal University in Mirny.

M. V. Khazimullin – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher of the Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Center.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 17.01.2022; одобрена после рецензирования 27.01.2022; принята к публикации 08.02.2022.

The article was received by the editorial board on 17 Jan. 22; approved after reviewing 27 Jan. 22; accepted for publication 08 Feb. 22.

Научная статья  
1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)  
УДК 539.37  
doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.010

## ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ НЕКОГЕРЕНТНЫХ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НА ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ ТЕЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Татьяна Андреевна Ковалевская<sup>1†</sup>, Ольга Ивановна Данейко<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, 634034, Томск, Россия

<sup>1</sup> takov47@mail.ru<sup>†</sup>

<sup>2</sup> olya\_dan@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-4566-2123>

**Аннотация.** В работе методом математического моделирования получена зависимость напряжения течения от температуры деформации дисперсно-упрочнённых кристаллических материалов с алюминиевой матрицей и некогерентными частицами упрочняющей фазы. Исследования проводились для материалов с тремя фиксированными значениями объёмной доли упрочняющей фазы ( $10^{-4}$ , 0.01, 0.1%) при двух размерах частиц (10 и 20 нм). Показано, что увеличение размеров некогерентных частиц при фиксированной объёмной доле упрочняющей фазы сопровождается уменьшением напряжения течения при всех температурах деформации. В материале с частицами размером 10 нм в составе дислокационной структуры присутствуют призматические дислокационные петли и матричные сдвигообразующие дислокации; при увеличении размера частиц до 20 нм в состав дислокационного ансамбля могут дополнительно входить дислокационные дипольные конфигурации. Выявлено, что сплав с меньшим содержанием упрочняющих частиц может проявлять более высокие прочностные свойства по сравнению со сплавом с более высоким содержанием упрочняющих некогерентных частиц, это определяется содержанием дислокационных диполей в материале с меньшей объёмной долей упрочняющей фазы.

**Ключевые слова:** дисперсно-упрочнённые материалы, наноразмерные частицы, математическое моделирование, напряжение течения, плотность дислокаций.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке госзадания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2020-0004.

**Для цитирования:** Ковалевская Т.А., Данейко О.И. Влияние наноразмерных некогерентных дисперсных частиц на температурное поведение напряжения течения кристаллических сплавов на основе алюминия // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 1. С. 85–92. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.010.

Original article

## INFLUENCE OF NANOSIZED INCOHERENT DISPERSED PARTICLES ON THE TEMPERATURE BEHAVIOR OF FLOW STRESS IN ALUMINUM-BASED CRYSTALLINE ALLOYS

Tatiana A. Kovalevskaya<sup>1†</sup>, Olga I. Daneyko<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya Sq., 2, Tomsk, 634034, Russia

<sup>1</sup> takov47@mail.ru<sup>†</sup>

<sup>2</sup> olya\_dan@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-4566-2123>

**Abstract.** In this work, the dependence of the flow stress on the deformation temperature of dispersion-strengthened crystalline materials with an aluminum matrix and incoherent particles of the hardening phase is obtained by mathematical modeling. The studies were carried out for materials with three fixed values of the volume

fraction of the hardening phase ( $10^{-4}$ , 0.01 and 0.1%) at two particle sizes (10 and 20 nm). It is shown that an increase in the size of incoherent particles at a fixed volume fraction of the hardening phase is accompanied by a decrease in the flow stress at all deformation temperatures. In a material with particles 10 nm in size, the dislocation structure contains prismatic dislocation loops and matrix shear-forming dislocations. As the particle size increases to 20 nm, the dislocation ensemble can additionally include dislocation dipole configurations. It has been found that an alloy with a lower content of strengthening particles can exhibit higher strength properties compared to an alloy with a higher content of strengthening incoherent particles. This is determined by the content of dislocation dipoles in the material with a lower volume fraction of the strengthening phase.

**Keywords:** plastic deformation, dispersion-hardened materials, nanoscale particles, mathematical model, flow stress, dislocation density.

**Acknowledgements:** The work has been conducted with the financial support of the Government Assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project No. FEMN-2020-0004).

**For citation:** Kovalevskaya, T. A. & Daneyko, O. I. (2022). Influence of nanosized incoherent dispersed particles on the temperature behavior of flow stress in aluminum-based crystalline alloys. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(19), 85–92. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.010.

## Введение

Использование композиционных материалов, состоящих из высокопрочных наполнителей (дисперсных фаз) и пластичных связующих (матриц), позволяет значительно повысить эксплуатационные характеристики и обеспечить требуемый уровень надежности и долговечности технологических устройств, применяемых в энергетике, химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Дисперсно-упрочненные материалы, в матрице которых распределены наноразмерные частицы, проявляют уникальные свойства по сравнению с традиционными сплавами [1-3]. Дисперсные частицы наполнителя упрочняют материал за счет сопротивления движению дислокаций при нагружении, что затрудняет пластическую деформацию. Упрочняющие частицы в соответствии с теорией Орована препятствуют движению дислокаций и тем самым способствуют повышению всех прочностных и деформационных свойств [4-6].

Дисперсно-упрочненные материалы на основе алюминия обладают повышенными прочностными характеристиками и жаропрочностью, что является решающим фактором для применения их в авиастроении и космической промышленности. В настоящее время чрезвычайно актуальным является исследование влияния нанодисперсных упрочняющих частиц на свойства алюминиевых сплавов, что является основой для создания новых материалов с уникальными свойствами. Прочностные характеристики дисперсно-упрочненных материалов определяются формой, размером частиц, а также расстоянием между ними [7-9]. Варьирование состава матрицы, раз-

мера частиц и их объемной доли позволяет получить материалы, обладающие требуемыми свойствами [10-12].

В статье [13] методом молекулярной динамики проведено исследование влияния примесных атомов на диффузию по границам зерен. Показано, что примесные атомы сильнее деформируют кристаллическую решетку, в связи с чем создают дополнительный свободный объем вдоль границ зерен, что приводит к росту диффузионной проницаемости. Моделирование зарождения дислокационных петель на поверхности цилиндрических пор в ГЦК-кристалле при внешнем воздействии проведено в работе [14]. Результаты исследований показали, что при создании сдвиговой деформации на поверхности поры начинают зарождаться дислокационные петли. Повышение температуры приводит к схлопыванию пор под воздействием ударных волн. Исследование характеристик дислокационных субструктур монокристаллов проведено в работе [15]. Авторами выявлены последовательности видоизменения дислокационных субструктур по мере удаления от поверхности образца внутрь кристалла. В работе [16] теоретически проанализировано влияние точечных дефектов на величину деформирующего напряжения при высокоскоростной деформации наноматериалов. Численные оценки показывают, что это влияние может быть весьма существенным при высокой концентрации примеси.

В данной работе методом математического моделирования исследуется влияние наноразмерных некогерентных дисперсных частиц на формирование прочностных свойств кристаллических сплавов на алюминиевой основе в зави-

симости от температуры деформации. Для исследования использовалась математическая модель пластической деформации дисперсно-упрочнённых материалов с ГЦК-матрицей и некогерентными недеформируемыми сферическими частицами [17].

### Математическая модель пластической деформации

Физическая модель формирования прочностных свойств дисперсно-упрочнённых кристаллических материалов, разработанная в рамках концепции упрочнения и отдыха [18], позволяет анализировать влияние на дефектную структуру и напряжение течения как внутренних исходных параметров материала (свойств и размеров частиц, их объёмной доли), так и внешних воздействий – температуры, скорости деформации.

Ранее [19, 20] была детально исследована дефектная структура, которая формируется в таких материалах при изменении температуры деформации, проведён детальный анализ эволюции в процессе деформации дислокационной подсистемы: матричных (сдвигообразующих) дислокаций, плотность которых обозначена  $\rho_m$ , призматических петель вакансионного и межузельного типа (плотность которых обозначена  $\rho_p^v$  и  $\rho_p^i$  соответственно), дипольных дислокационных конфигураций вакансионного и межузельного типа (плотность  $\rho_d^v$  и  $\rho_d^i$  соответственно) в зависимости от температуры.

Система уравнений модели пластической деформации дисперсно-упрочнённых материалов, описывающая эволюцию составляющих дислокационной структуры, записана в виде:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_m}{da} &= (1 - \omega_s P_{as}) \frac{F}{Db} - \frac{2b}{\dot{a}} ((1 - \omega_s) \rho_m^2 \min(r_a, \rho_m^{-1/2}) (c_{2v} Q_{2v} + c_{1v} Q_{1v} + c_i Q_i) + \\ &+ \alpha \sqrt{\rho} (\rho_p^v (c_{1v} Q_{1v} + c_{2v} Q_{2v}) + \rho_p^i c_i Q_i) + \frac{1}{r_a} (\rho_d^i c_i Q_i + \rho_d^v (c_{1v} Q_{1v} + c_{2v} Q_{2v}))), \\ \frac{d\rho_p^i}{da} &= \frac{\langle \chi \rangle \delta}{2\Lambda_p^2 b} - \frac{2\alpha}{\dot{a}} \sqrt{\rho} \rho_p^i b (2c_{2v} Q_{2v} + c_i Q_i + 2c_{1v} Q_{1v}), \\ \frac{d\rho_p^v}{da} &= \frac{\langle \chi \rangle \delta}{2\Lambda_p^2 b} - \frac{2\alpha}{\dot{a}} \sqrt{\rho} \rho_p^v b (c_{2v} Q_{2v} + 2c_i Q_i + c_{1v} Q_{1v}), \\ \frac{d\rho_d^v}{da} &= \frac{1}{\Lambda_p b} - \frac{2b}{\dot{a} r_a} \rho_d^v (c_{2v} Q_{2v} + c_i Q_i + c_{1v} Q_{1v}), \\ \frac{d\rho_d^i}{da} &= \frac{1}{\Lambda_p b} - \frac{2b}{\dot{a} r_a} \rho_d^i (c_{2v} Q_{2v} + c_i Q_i + c_{1v} Q_{1v}), \\ \frac{dc_i}{da} &= q \frac{\tau_{dyn}}{G} - \frac{c_i}{\dot{a}} [((1 - \omega_s) \rho_m + \rho_p + \rho_d) b^2 Q_i + Q_{1v} c_{1v} + Q_{2v} c_{2v} + Q_i (c_{1v} + c_{2v})], \\ \frac{dc_{1v}}{da} &= \frac{q \tau_{dyn}}{6G} - \frac{1}{\dot{a}} [(((1 - \omega_s) \rho_m + \rho_p + \rho_d) b^2 + c_i + c_{1v}) Q_{1v} c_{1v} + Q_i c_i c_{1v} - (Q_{2v} + Q_i) c_i c_{2v}], \\ \frac{dc_{2v}}{da} &= \frac{5q \tau_{dyn}}{6G} - \frac{1}{\dot{a}} [(((1 - \omega_s) \rho_m + \rho_p + \rho_d) b^2 + c_i) Q_{2v} c_{2v} + Q_i c_i c_{2v} - Q_{1v} c_{1v}^2], \\ \dot{a} &= \frac{8}{\pi} \frac{v_D B \beta_r^{1/2}}{\xi^{1/6} F (1 - \beta_r)} \frac{\tau^3 (((1 - \beta_r) \rho_m + \rho_p + \rho_d) (\tau - \tau_a))^{1/3}}{G^{4/3} b^{1/3} (\tau^2 - G^2 b^2 \xi \beta_r \rho_m) \rho_m^{1/2}} \exp\left[-\frac{0,2Gb^3 - (\tau - \tau_a)\Lambda b^2}{kT}\right]. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $a$  – деформация сдвига;  $\dot{a}$  – скорость деформации,  $F$  – параметр, определяемый формой дислокационных петель и их распределением в зоне сдвига;  $\omega_s$  – доля винтовых дислокаций;  $P_{as}$  – вероятность аннигиляции винтовых дислокаций;  $r_a$  – критический радиус захвата,  $\tau_{dyn}$  – напряжение, избыточное над статическим сопротивлением движению дислока-

ций;  $Q_j$  – кинетический коэффициент;  $v_D$  – частота Дебая;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура деформирования;  $\langle \chi \rangle$  – средняя величина параметра, характеризующего геометрию дислокаций на частицах;  $q$  – параметр, определяющий интенсивность генерации точечных дефектов;  $\rho$  – суммарная плотность дислокаций,  $\xi$  – множитель Смоллмэна,  $\rho_p$  – плотность призматических дислокационных

петель,  $\rho_d$  – плотность дислокаций в дипольных конфигурациях;  $\Lambda$  – длина свободного дислокационного сегмента;  $\beta_r$  – доля реагирующих дислокаций леса. Атермическая составляющая сопротивления движению дислокаций  $\tau_a$  в дисперсно-упрочнённом сплаве с некогерентными частицами обусловлена напряжением трения  $\tau_f$ , взаимодействием с реагирующими дислокациями леса  $\tau_d$  и напряжением обхода частиц  $\tau_{Or}$ :  $\tau_a = \tau_f + \tau_d + \tau_{Or}$ .

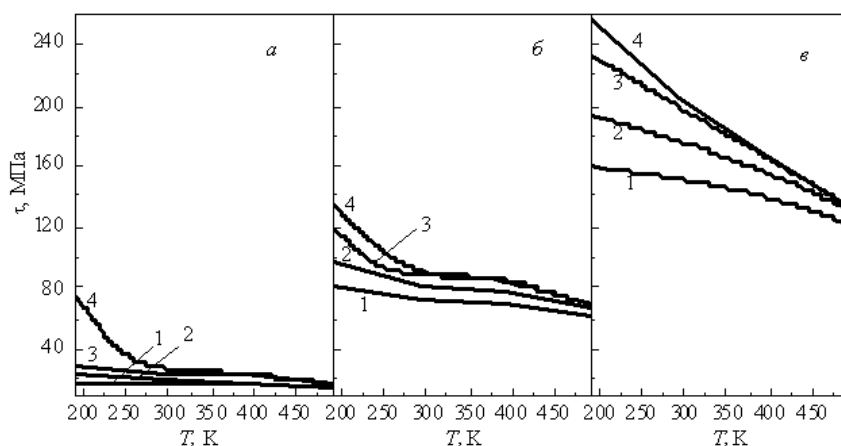
Начальная плотность сдвигообразующих дислокаций задавалась соответствующей состоянию недеформированного кристалла, при этом предполагалось отсутствие дислокационных призматических петель и дислокаций в дипольных конфигурациях. Начальная концентрация точечных дефектов соответствовала концентрации термодинамически равновесных точечных дефектов при данной температуре. Расчёты проводились при трёх объёмных долях упрочняющей фазы ( $f_1 = 10^{-4}$  %,  $f_2 = 0,01$  %,  $f_3 = 0,1$  %) при вариации размеров частиц  $\delta$  ( $\delta_1 = 10$  нм,  $\delta_2 = 20$  нм). Скорость деформации задавалась равной  $10^{-3}$  с $^{-1}$ .

Решение системы уравнений численными методами позволило получить зависимости плотностей всех линейных и точечных дефектов от степени деформации, а также кривые течения  $\tau(a)$  в температурном диапазоне от 193 до 493 К.

## Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлена температурная зависимость напряжения течения  $\tau(T)$  дисперсно-упрочнённого материала с некогерентными частицами размером  $\delta = 10$  нм при трёх значениях объёмной доли упрочняющей фазы. В материалах с большей объёмной долей упрочняющей фазы наблюдаются более высокие прочностные свойства (рис.1).

На рис.1 представлена температурная зависимость напряжения течения  $\tau(T)$  дисперсно-упрочнённого материала с некогерентными частицами размером  $\delta = 10$  нм при трёх значениях объёмной доли упрочняющей фазы. В материалах с большей объёмной долей упрочняющей фазы наблюдаются более высокие прочностные свойства (рис.1).



**Рис.1.** Температурная зависимость напряжения течения в дисперсно-упрочнённом материале на основе алюминия. Размер упрочняющих частиц 10 нм, расстояние между частицами: а)  $\Lambda_p = 1000$  нм; б)  $\Lambda_p = 200$  нм; в)  $\Lambda_p = 100$  нм. Степень деформации: кр. 1 – 0.05; кр. 2 – 0.1; кр. 3 – 0.2; кр. 4 – 0.3

**Fig.1.** Temperature dependence of the flow stress in a dispersion-strengthened material based on aluminum.

The size of the strengthening particles is 10 nm, the distance between the particles is: а)  $\Lambda_p = 1000$  nm; б)  $\Lambda_p = 200$  nm; в)  $\Lambda_p = 100$  nm. Degree of deformation: curve 1 – 0.05; curve 2 – 0.1; curve 3 – 0.2; curve 4 – 0.3

В материале с малой объёмной долей упрочняющих частиц при малых степенях деформации наблюдается слабая температурная зависимость напряжения течения (рис.1а, кривые 1-3). Это свидетельствует о слабо текущих аннигиляционных процессах, что связано с небольшим количеством деформационных точечных дефектов. Однако при увеличении степени деформации до  $a = 0,3$  при температуре 193 К наблюдается резкое возрастание напряжения течения (рис.1а, кривая 4). Это обусловлено достижением в материале критической плотности

дислокаций [18], при которой в состав дислокационного ансамбля добавляются дипольные конфигурации, которые резко увеличивают плотность дислокаций и напряжение течения дисперсно-упрочнённого материала.

При увеличении объёмной доли упрочняющих частиц (рис.1б) поведение кривых температурной зависимости напряжения течения заметно изменяется. Кривые  $\tau(T)$  при всех степенях деформации разделяются на 3 части: с сильной температурной зависимостью, затем слабой, и снова с сильной (рис.1б). При низких



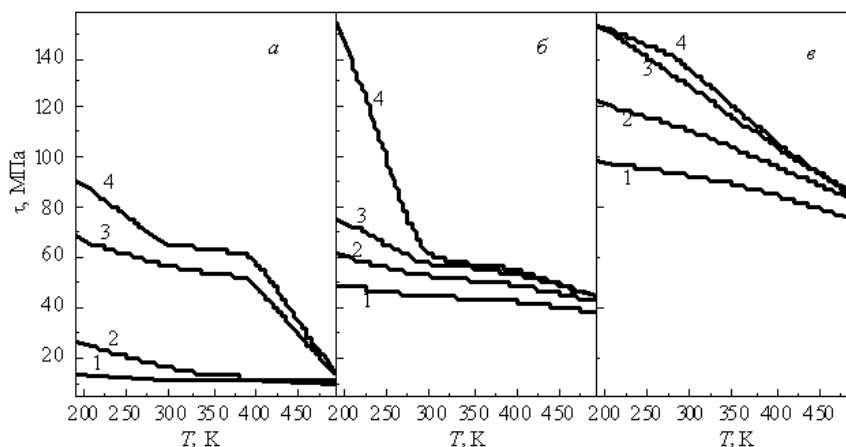
температурах (меньше 300 К) наблюдается резкое падение механических свойств материала при увеличении температуры, что свидетельствует об усилении аннигиляционных процессов при появлении большего количества деформационных точечных дефектов (в алюминиевой матрице уже при комнатной температуре). Кроме того, при более высоких температурах не достигается критическая плотность дислокаций, и не образуются дипольные конфигурации, что способствует значительно более низкой плотности дислокаций и напряжению течения материала при данной температуре.

При высоких температурах (более 400 К) заметная температурная зависимость напряжения течения обусловлена усилением аннигиляционных процессов за счёт термодинамически равновесных точечных дефектов. Температурно-независимая область на кривых  $\tau(T)$  обусловлена балансом между процессами генерации и аннигиляции дислокаций различного типа (рис.1б). При высокой температуре напряжение течения изменяется слабо в процессе деформации (рис.1а,б,в). Это характерно для материалов с разными масштабными характеристиками упрочняющей фазы (рис.1,2).

Увеличение объёмной доли упрочняющих некогерентных частиц в материале за счёт уменьшения расстояния между частицами при-

водит к возрастанию напряжения течения (рис.1в). При этом в составе дислокационной подсистемы отсутствуют дислокационные дипольные конфигурации. То есть существенное упрочнение (увеличение механических свойств) материала обеспечивают призматические петли и сдвигообразующие матричные дислокации. Температурная зависимость  $\tau(T)$  при всех исследуемых значениях степеней деформации монотонно уменьшается при увеличении температуры (рис.1в).

Возрастание размеров наночастиц при одной и той же объёмной доле упрочняющей фазы прогнозирует уменьшение механических свойств (напряжения течения) материала (сравнить рис.1б и рис.2б). Исключение составляет кривая 4 (рис.2б): при низкой температуре деформации напряжение течения возрастает выше значения  $\tau = 150$  МПа при степени деформации  $a = 0.3$ , что соответствует материалу с большей объёмной долей упрочняющей фазы (рис.2б,в). Это явление связано с появлением в составе дислокационной подсистемы помимо призматических петель и матричных дислокаций ещё и дипольных дислокационных конфигураций, что создаёт дополнительные препятствия движению матричных сдвигообразующих дислокаций и повышает напряжение течения.



**Рис.2.** Температурная зависимость напряжения течения в дисперсно-упрочнённом материале на основе алюминия. Размер упрочняющих частиц 20 нм, расстояние между частицами: а)  $\Lambda_p = 2000$  нм; б)  $\Lambda_p = 400$  нм; в)  $\Lambda_p = 200$  нм. Степень деформации: кр. 1 – 0.05; кр. 2 – 0.1; кр. 3 – 0.2; кр. 4 – 0.3

**Fig.2.** Temperature dependence of the flow stress in a dispersion-strengthened material based on aluminum.

The size of the strengthening particles is 20 nm, the distance between the particles: a)  $\Lambda_p = 2000$  nm; б)  $\Lambda_p = 400$  nm; в)  $\Lambda_p = 200$  nm. Degree of deformation: curve 1 – 0.05; curve 2 – 0.1; curve 3 – 0.2; curve 4 – 0.3

Увеличение размера наночастиц в 2 раза в материалах с малой объёмной долей упрочняющей фазы (рис.1а, рис.2а) вносит заметное изменение в количественное поведение  $\tau(T)$ .

При степенях деформации  $a = 0.2-0.3$  напряжение течения достигает значений, характерных для материала с большей объёмной долей упрочняющей фазы (рис.2а, кривые 3, 4). То есть

сплав с меньшей объёмной долей упрочняющих частиц может обеспечивать уровень механических свойств как сплав с более высокими значениями объёмной доли упрочняющей фазы (рис.2,б). Это явление вновь объясняется появлением в составе дислокационной подсистемы дополнительно дипольных структур.

### Выводы

В работе посредством математического моделирования с учётом генерации, аннигиляции и релаксационного роста плотностей составляющих дислокационной подсистемы получена зависимость напряжения течения от температуры деформации дисперсно-упрочнённых кристаллических материалов с алюминиевой матрицей и некогерентными частицами упрочняющей фазы. Численные исследования проводились в рамках трёх фиксированных значений объёмной доли упрочняющей фазы и двух размерах частиц.

В материале с мелкими частицами (10 нм) в составе дислокационной структуры при трёх исследованных объёмных долях упрочняющих некогерентных частиц присутствуют призматические дислокационные петли и матричные сдвигобразующие дислокации, которые в основном обеспечивают прочностные свойства. При малой объёмной доле упрочняющей фазы в материале с частицами размером 20 нм в составе дислокационной структуры при больших деформациях ( $a = 0,3$ ) могут дополнительно входить дипольные конфигурации, что увеличивает прочностные свойства материала.

Для материалов с небольшой объёмной долей упрочняющей фазы ( $10^{-4}$ , 0.01%) исследование выявило три стадии температурной зависимости напряжения течения: стадия при низкой температуре (193–293 К) с достаточно заметным уменьшением  $\tau(T)$ ; температурно-независимая стадия при средних температурах (293–393 К) и стадия при высоких температурах (393–493 К), где вновь наблюдается уменьшение напряжения течения с ростом температуры.

Моделирование прогнозирует монотонное уменьшение  $\tau(T)$  в сплавах с более высокой объёмной долей упрочняющей фазы (0.1%).

Увеличение размеров некогерентных частиц при фиксированной объёмной доле упрочняющей фазы сопровождается уменьшением напряжения течения при всех температурах деформации.

При малой объёмной доле упрочняющей фазы математическое моделирование выявляет

в сплаве с размером частиц 20 нм возрастание напряжения течения до величин, характерных для материалов с более высокими значениями объёмных долей упрочняющих частиц. Сплав с меньшим содержанием частиц при определённых условиях может проявлять более высокие прочностные свойства по сравнению со сплавом с более высоким содержанием упрочняющих некогерентных частиц.

### Список литературы

1. Зоря И.В., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Взаимодействие примесных атомов С, N, O с вакансиями и вакансионными кластерами в Ni, Ag, Al // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. Т. 17, № 2. 2020. С. 148–154.
2. Matvienko O., Daneyko O., Kovalevskaya T. Mathematical modeling of plastic deformation of a tube from dispersion-hardened aluminum alloy in an inhomogeneous temperature field // *Crystals*. – 2020. – V. 10. – No. 12. – P. 1–18.
3. Matvienko O., Daneyko O., Kovalevskaya T., Khrustalyov A., Zhukov I., Vorozhtsov A. Investigation of stresses induced due to the mismatch of the coefficients of thermal expansion of the matrix and the strengthening particle in aluminum-based composites // *Metals*. 2021. V. 11, N 2. P. 1–20.
4. Orowan E. Discussion on internal stresses. In: *Symposium on internal stresses in metals and alloys*. Institute of Metals: London, 1948. P. 451–453.
5. Эшби М.Ф. О напряжении Орована // *Физика прочности и пластичности*. 1972. С. 88–108.
6. Хирш П.Б., Хэмпфри Ф.Дж. Пластическая деформация двухфазных сплавов, содержащих малые недеформируемые частицы // *Физика прочности и пластичности*. 1972. С. 158–186.
7. Ковалевская Т.А., Колупаева С.Н., Данейко О.И., Семёнов М.Е., Кулаева Н.А. Математическое моделирование процессов деформационного упрочнения гетерофазных материалов с наноразмерными упрочняющими частицами // *Деформация и разрушение материалов*. 2010. № 12. С. 5–9.
8. Матвиенко О.В., Данейко О.И., Ковалевская Т.А. Напряженно-деформируемое состояние нагруженной трубы из сплава, упрочнённого некогерентными наночастицами // *Изв. вузов. Физика*. 2017. Т. 60, № 4. С.7–13.
9. Матвиенко О.В., Данейко О.И., Ковалевская Т.А. Напряженное состояние стенок трубы

из дисперсно-упрочненного алюминия под действием внешнего и внутреннего давления // Изв. вузов. Физика. 2019. Т. 62, № 10 (742). С. 50–57.

10. Данейко О.И., Ковалевская Т.А., Матвиенко О.В. Влияние наноразмерных некогерентных частиц на прочностную термическую стабильность лёгких сплавов на основе алюминия // Изв. вузов. Физика. 2018. Т. 61, № 7 (727). С. 40–46.

11. Matvienko O., Daneyko O., Kovalevskaya T. Mathematical modeling of nanodispersed hardening of fcc materials // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.). 2018. V. 31, N 12. P. 1297–1304.

12. Данейко О.И., Ковалевская Т.А., Шалыгина Т.А., Симоненко В.Г. Влияние некогерентных наноразмерных частиц на аннигиляцию дислокаций в гетерофазных алюмоматричных кристаллических сплавах // Изв. вузов. Физика. 2021. Т. 64, № 10(767). С. 98–103.

13. Зоря И.В., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Влияние примесных атомов углерода и кислорода на диффузию по границам наклона <110> в никеле и серебре // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2020. Т. 17, № 1. С. 45–51.

14. Липунов В.Н., Старостенков М.Д., Маркидонов А.В. и др. Моделирование зарождения дислокационных петель на поверхности цилиндрических пор в ГЦК кристалле при внешнем воздействии // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2020. Т. 17, № 4. С. 437–442.

15. Алферова Е.А., Лычагин Д.В. Взаимосвязь структурных элементов деформационного рельефа и дислокационной субструктуры в [1-1] монокристаллах никеля // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2018. Т. 15, № 2. С. 222–228.

16. Малашенко В.В., Малашенко Т.И. Влияние точечных дефектов на величину деформирующего напряжения нанокристаллических материалов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т. 11, № 4. С. 433–436.

17. Данейко О.И., Ковалевская Т.А. Влияние температуры на механические свойства дисперсно-упрочнённых кристаллических материалов с некогерентными наноразмерными частицами // Изв. вузов. Физика. 2018. Т. 61, № 9 (729). С. 120–127.

18. Ковалевская Т.А., Виноградова И.В., Попов Л.Е. Математическое моделирование пластической деформации гетерофазных сплавов. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1992. 168 с.

19. Ковалевская Т.А., Данейко О.И. Влияние масштабных характеристик упрочняющей фазы на формирование зоны пластического сдвига в гетерофазных сплавах с дисперсными некогерентными частицами // Изв. вузов. Физика. 2019. Т. 62, № 12 (744). С. 81–87.

20. Ковалевская Т.А., Данейко О.И., Шалыгина Т.А. Влияние размеров упрочняющих некогерентных частиц на формирование дефектной структуры и прочностных свойств дисперсно-упрочнённых сплавов на алюминиевой основе // Изв. вузов. Физика. 2020. Т. 63, № 4 (748). С. 139–143.

### Информация об авторах

Т. А. Ковалевская – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета.

О. И. Данейко – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета.

### References

1. Zorya, I. V., Poletaev, G. M. & Starostenkov, M. D. (2020). Interaction of impurity atoms C, N, O with vacancies and vacancy clusters in Ni, Ag, Al. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(17), 148–154. (In Russ.).

2. Matvienko, O., Daneyko, O. & Kovalevskaya, T. (2020). Mathematical modeling of plastic deformation of a tube from dispersion-hardened aluminum alloy in an inhomogeneous temperature field. *Crystals*, 10(12), 1–18.

3. Matvienko, O., Daneyko, O., Kovalevskaya, T., Khrustalyov, A., Zhukov, I. & Vorozhtsov, A. (2021). Investigation of stresses induced due to the mismatch of the coefficients of thermal expansion of the matrix and the strengthening particle in aluminum-based composites. *Metals*, 11(2), 1–20.

4. Orowan, E. (1948). Discussion on internal stresses. In: Symposium on internal stresses in metals and alloys. Institute of Metals: London, P. 451–453.

5. Ashby, M. F. (1972). On the Orowan stress. *Physics of strength and plasticity*, 88–108. (In Russ.).

6. Hirsch, P. B. & Humphrey, F. J. (1972). Plastic deformation of two-phase alloys containing

small non-deformable particles. *Physics of strength and plasticity*, 158–186. (In Russ.)

7. Kovalevskaya, T. A., Kolupaeva, S. N., Daneyko, O. I., Semenov, M. E. & Kulaeva, N. A. (2010). Mathematical modeling of the processes of strain hardening of heterophase materials with nanosized hardening particles. *Deformation and destruction of materials*, 12, 5–9. (In Russ.).

8. Matvienko, O. V., Daneyko, O. I. & Kovalevskaya, T. A. (2017). Stress-strain state of pipe made of copper-based alloy strengthened with incoherent nanoparticles. *Russian Physics Journal*, (60), 562–569.

9. Matvienko, O. V., Daneyko, O. I. & Kovalevskaya, T. A. (2019). Elastoplastic deformation of dispersion-hardened aluminum tube under external and internal pressure. *Russian Physics Journal*, 62, 720–728.

10. Daneyko, O. I., Kovalevskaya, T. A. & Matvienko, O. V. (2018). The influence of incoherent nanoparticles on thermal stability of aluminum alloys. *Russian Physics Journal*, 61(7), 1229–1235.

11. Matvienko, O., Daneyko, O. & Kovalevskaya, T. (2018). Mathematical modeling of nanodispersed hardening of fcc materials. *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, 31(12), 1297–1304.

12. Daneyko, O. I., Kovalevskaya, T. A., Shalygina, T. A. & Simonenko, V. G. (2022). Influence of Nanosized Incoherent Particles on Dislocation Annihilation in Heterophase Aluminum-Matrix Crystalline Alloys. *Russian Physics Journal*, 64, 1893–1898.

13. Zorya, I. V., Poletaev, G. M. & Starostenkov, M. D. (2020). Influence of impurity carbon and oxygen atoms on diffusion along  $\langle 110 \rangle$  slope boundaries in nickel and silver. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 17(1), 45–51. (In Russ.).

14. Lipunov, V. N., Starostenkov, M. D. & Markidonov, A. V. (2020). Simulation of the origin of dislocation loops on the surface of cylindrical pores in an fcc crystal under external action. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 17(4), 437–442. (In Russ.).

15. Alferova, E. A. & Lychagin, D. V. (2018). Relationship between structural elements of deformation relief and dislocation substructure in [1-1-1] nickel single crystals. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 15(2), 222–228. (In Russ.).

16. Malashenko, V. V. & Malashenko, T. I. (2014). Influence of point defects on the magnitude of the deforming stress of nanocrystalline materials. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 11(4), 433–436. (In Russ.).

17. Daneyko, O. I. & Kovalevskaya, T. A. (2019). Temperature effect on stress-strain properties of dispersion-hardened crystalline materials with incoherent nanoparticles. *Russian Physics Journal*, 61(9), 1687–1694.

18. Kovalevskaya, T. A., Vinogradova, I. V. & Popov, L. E. (1992). Mathematical Modeling of Plastic Deformation in Heterophase Alloys, TSU, Tomsk, Russia. P. 234. (In Russ.).

19. Kovalevskaya, T. A. & Daneyko, O. I. (2020). The influence of scale parameters of strengthening phase on plastic shear zone in heterophase alloys with incoherent nanoparticles. *Russian Physics Journal*, 62(12), 2247–2254.

20. Kovalevskaya, T. A., Daneyko, O. I. & Shalygina, T. A. (2020). The Influence of Incoherent Particle Size on Defect Structure and Strength Properties of Disperse-hardened Aluminum Alloys. *Russian Physics Journal*, 63(4), 688–692.

### Information about the authors

*T. A. Kovalevskaya – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Professor of Department of Physic, chemistry and theoretical mechanic, Tomsk State University of Architecture and Building.*

*O. I. Daneyko – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant professor, Assistant professor of Department of Physic, chemistry and theoretical mechanic, Tomsk State University of Architecture and Building.*

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 10.01.2022; одобрена после рецензирования 24.01.2022; принята к публикации 07.02.2022.

The article was received by the editorial board on 10 Jan. 22; approved after reviewing 24 Jan. 22; accepted for publication 07 Feb. 22.

## РАЗДЕЛ 2. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 669-1

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.011

### ПРИМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИЙНОГО ПОДХОДА ДЛЯ ОЦЕНКИ ДОЛИ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НА ШТАМПУЕМОСТЬ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Екатерина Александровна Носова<sup>1†</sup>, Александр Петрович Амосов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Самарский университет, Московское шоссе, 34, 443086, Самара, Россия

<sup>2</sup> Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, 443100, Самара, Россия

<sup>†</sup> eanosova@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5490-3235>

<sup>2</sup> mvm@samgtu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1994-5672>

**Аннотация.** Проведён анализ микроструктуры технического алюминия марки АД0 и алюминиевых сплавов АМг2, АМг5, АМг6, АМг10 в отожжённом состоянии: размер зерна и его неоднородность, фазовый состав, кристаллографическая текстура. Предложен метод оценки доли, вносимой различными элементами структуры, на структурную энтропию. С помощью диаграмм Парето выявлены факторы, оказывающие наибольшее влияние на структурную энтропию. Установлено, что доля кристаллографической текстуры вносит наибольший вклад в общую структурную энтропию сплава, а размер зерна - наименьшую. В свою очередь, химический состав оказывает влияние на все показатели структуры, включая фазовый состав, размер зерна, кристаллографическую текстуру. По мере увеличения содержания легирующих элементов доля кристаллографической текстуры в суммарной структурной энтропии уменьшается, но не оказывается ниже 50% в сплаве с максимальным содержанием магния АМг10. Показатели штампуемости сплавов с ростом содержания легирующих элементов ведут себя по-разному: предельный коэффициент вытяжки изменяется незначительно, как и структурная энтропия, вносимая кристаллографической текстурой. Минимальный радиус гибки повышается, также, как энтропия смешивания и фазового состава. Тем самым, отдельные элементы структуры оказывают различное влияние на технологические свойства листовых алюминиевых сплавов.

**Ключевые слова:** алюминиевые сплавы, отожжённое состояние, размер зерна, энтропия смешивания, структурная энтропия, кристаллографическая текстура, текстурная энтропия, предельный коэффициент вытяжки, минимальный радиус гибки, диаграммы Парето.

---

**Для цитирования:** Носова Е.А., Амосов А.П. Применение энтропийного подхода для оценки доли влияния структурных особенностей на штампуемость алюминиевых сплавов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19. № 1. С. 93–105. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.011.

---

Original article

**APPLYING OF ENTROPY APPROACH FOR ESTIMATION OF STRUCTURAL FEATURES QUANTATIVE EFFECT ON STAMP ABILITY OF ALUMINUM ALLOYS****Ekaterina A. Nosova<sup>1†</sup>, Alexander P. Amosov<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Samara University, Moskovskoye shosse, 34, Samara, 443086, Russia<sup>2</sup> Samara State Technical University, Samara, 244, Molodogvardeyskaya Str., Samara, 443100, Russia<sup>†</sup> eanosova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5490-3235><sup>2</sup> mvm@samgtu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1994-5672>

**Abstract.** Analysis of commercial aluminum and aluminum alloys Al-2Mg mass%, Al-5Mg mass% Al-6Mg mass%, Al-10Mg mass% microstructure in annealed state is provided: grain size and its unevenness, phase composition, crystallographic texture. Method is proposed for estimation of the part which different structure features involve into the common structural entropy. The most important structural factors for the structural entropy are found via Pareto diagrams. Crystallographic texture involves the greatest effect on the common structural entropy of the alloys, but the grain size has the minimal effect. In terms, chemical composition effects on all structural features: phase composition, grain size, and crystallographic texture. While alloying element quantity and content increases, part of crystallographic texture in common structural entropy decreases, but the minimal value does not become less than 50% in the alloy with maximum Mg content 10 mass.%. The alloys' indexes of stamp ability change differently with increasing of alloying elements content^ limited stretching coefficient changes lightly also structural entropy form crystallographic texture. Minimal bending radius rises like mixing entropy and phase composition entropy. Therefore, every structural feature play the different role in technology properties of sheet aluminum alloys.

**Keywords:** aluminum alloys, annealed state, grain size, mixing entropy, structural entropy, crystallographic texture, textural entropy, limited stretching coefficient, minimal bending radius, Pareto diagram.

**For citation:** Nosova, E. A. & Amosova, A. P. (2022). Applying of entropy approach for estimation of structural features quantative effect on stamp ability of aluminum alloys. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(19), 93–105. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.011.

**Введение**

Обеспечение высоких требований и свойств в алюминиевых сплавах в настоящее время реализуется за счёт подбора определённого химического состава сплавов [1-3], в том числе получения высокоэнтروпийных составов [4], экономного легирования редкоземельными элементами и модифицирования [2], пластической деформации [5], термической обработки [6], комплексного воздействия перечисленных приёмов [7, 8], а также воздействия на материалы высокоэнергетическими потоками [9, 10]. Выявление эффекта от проводимых мероприятий выполняется с помощью анализа изменения служебных свойств [11], в том числе механических [12], и изменения различных структурных элементов, таких как размер зерна [13-15], трансформации упрочняющих фаз [16-18], кристаллографической текстуры [19, 20]. Для исследования структурных особенностей применяются различные методики и приборы, увеличения в десятки и сотни тысяч крат, оценивает-

ся взаимная связь перечисленных структурных особенностей с твёрдостью, микротвёрдостью, удельным электросопротивлением, пределом прочности, пределом текучести, относительным удлинением [21, 22], коэффициентом трения, коэффициентом износа, скоростью коррозии и прочими [23, 24]. Несмотря на детальное изучение микроструктуры и свойств в целом, в публикациях не раскрывается факт эффективности реализуемых приёмов, т.е. насколько действенным было применение той или иной обработки. Это понятно, т.к. сложно сопоставить между собой влияние структурных элементов, имеющих различную размерность и порядок значений. Например, размер зерна, измеряемый микрометрами или нанометрами сложно сопоставить по влиянию с кристаллографической текстурой, оцениваемой с помощью полюсной плотности определённых кристаллографических ориентировок. Однако многие исследователи обращают своё внимание на структурную энтропию материалов, связывая в основном это слово с получением эквиволяр-

ной, или близкой к ней, концентрации компонентов в сплавах [4, 25-28].

В настоящее время термин энтропии применяется как для технических, материаловедческих, так и для социально-экономических систем для оценки их степени порядка. Для расчёта энтропии применяются формулы [4, 29]:

$$\Delta S = -R \sum_{i=1}^{i=n} X_i \cdot \ln(X_i), \quad (1)$$

$$\text{или } \Delta S = -R \int_{i=1}^{i=n} X_i \cdot \ln(X_i), \quad (2)$$

где  $n$  – количество вариаций или типичных представителей системы (например, количество компонентов сплава),  $X$  – доля, вносимая типичным представителем системы, в общую энтропию (например, концентрация  $i$ -го компонента),  $R = 8,31$  Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная.

Формула (1) применяется при дискретном распределении долей, формула (2) – при непрерывном распределении. Например, дискретным распределением долей обладает химический и фазовый составы сплавов, кристаллографическая текстура, а непрерывным распределением может обладать размер зерна.

При наличии в структуре сплавов упрочняющих фаз, энтропию можно рассчитать, зная количество каждой фазы, аналогично расчёту, сделанному для концентрации компонентов. Как показывают результаты [4, 30], для сплава определённого химического состава фазовый состав может изменяться, в связи с чем изменяется и уровень структурной энтропии.

Крупнозернистая структура с небольшим количеством зёрен в единице площади или объёма будет обладать меньшим уровнем энтропии, в то время как мелкозернистая структура будет создавать больший уровень энтропии. Касаемо кристаллографической текстуры, то большое число кристаллографических ориентировок в рекристаллизованном металле приводит к большему уровню структурной энтропии, по сравнению с нагартованным, в котором кристаллографические плоскости имеют преимущественную ориентировку и создают более упорядоченную структуру или, по-другому, с низким уровнем энтропии.

Благодаря принципу суперпозиции, энтропия, вносимая различными элементами структуры, будет в сумме составлять общую структурную энтропию.

Для объективной оценки общей структурной энтропии материалов применяются различные методы, такие как калориметрический

или метод обобщённых реологических моделей. В основу этого метода заложено предположение, что структурные преобразования в материалах приводят к изменению распределения внутренних напряжений, которое отражается на кривой растяжения [29].

Выбор алюминиевых сплавов системы Al-Mg в качестве объектов исследования связан с тем, что указанные листовые деформируемые сплавы широко используются для получения деталей и узлов в различных отраслях машиностроения: транспортном машиностроении, судостроении, ракетостроении, автомобилестроении и других [13, 31]. Высокое содержание магния в сплавах приводит к повышению прочности и снижению пластичности, но не однозначно влияет на штампуемость. Например, однофазная структура в техническом алюминии и сплавах AMg, и AMg2 приводит к налипанию металла на штамп, что требует применения смазки. При высоком содержании магния 5-6% по массе и более штампуемость снижается из-за присутствия значительного количества упрочняющих частиц.

В предлагаемом исследовании проведена оценка доли структурных особенностей в листах из технического алюминия и сплавов AMg2, AMg5, AMg6, AMg10 в общей структурной энтропии, выявлено их влияние на свойства материалов на примере штампуемости.

### Методика и материалы

При проведении исследований применялись листовые образцы из технического алюминия, а также алюминиевых сплавов АД0, AMg2, AMg5, AMg6, AMg10, поставляемые по химическому составу согласно ГОСТ 4784 и механическим свойствам согласно ГОСТ 21631. Все сплавы исследовались в отожжённом состоянии. Режимы отжига выбирались на основании традиционных рекомендаций термической обработки [32-34].

Для оценки доли, вносимой различными элементами структуры (химического состава, количества фаз, размера зерна, разнородности, кристаллографической текстуры) в общую структурную энтропию, использовались следующие расчётные формулы, в которых универсальная газовая постоянная  $R$  не берётся в расчёт для наглядности и сохранения нулевой размерности долей энтропии. Кроме того, этот коэффициент одинаковый для всех расчётных формул, поэтому его присутствие не отразится

на доле, вносимой каждой структурной особенностью.

Энтропия химического состава:

$\Delta S_{\text{хим.сост}} = \sum (c_z \cdot \ln(c_z))$ , где  $c$  – атомная концентрация элементов сплава, включая основу (алюминий),  $z$  – количество элементов;

Энтропия фазового состава:

$\Delta S_{\text{фаз.сост}} = \sum (f_z \cdot \ln(f_z))$ , где  $f$  – атомная концентрация фаз, рассчитанная с учётом диаграмм состояния;

Энтропия, вносимая размером зерна:

$\Delta S_{\text{разм.зерна}} = \sum (n_z \cdot \ln(n_z))$ , где  $n$  – количество зёрен в пределах  $1 \text{ мм}^2$ . За основу была выбрана шкала размера зёрен согласно ГОСТ 5692 (зарубежный стандарт – ASTM Test Methods E 112).

Согласно этой методике структура считается упорядоченной, если на  $1 \text{ мм}^2$  приходится 1 зерно, в этом случае структура считается крупнозернистой и ей присваивается минимальный балл -3. Процедура расчёта структурной энтропии, вносимой размером зерна, требует нормировки. В таблице 1 показано соответствие балла и размера зерна, структурной энтропии, вносимой разнотернистостью. Зёрненную микроструктуру оценивали на лицевой стороне образцов.

Энтропия, вносимая разнотернистостью, или разнотернистость оценивалась одновременно с проведением оценки зёрненной структуры.

Таблица 1. Значения балла, размера зерна и структурной энтропии от размера зерна

Table 1. Value of the grain number, grain size and structural entropy from grain size

Номер Зерна $G$	Средняя площадь сечения зерна, мм	Число зёрен $N$ на площади $1 \text{ мм}^2$			Средний диаметр зерна, мм	$N \cdot \ln N$	Нормировка
		минимальное	среднее	максимальное			
-3	1	0,75	1	1,5	1	0	0
-2	0,5	1,5	2	3	0,707	1,38	$8,98 \cdot 10^{-7}$
-1	0,25	3	4	6	0,5	5,54	$3,59 \cdot 10^{-6}$
0	0,125	6	8	12	0,353	16,6	$1,08 \cdot 10^{-5}$
1	$6,25 \cdot 10^{-2}$	12	16	24	0,25	44,3	$2,87 \cdot 10^{-5}$
2	$3,12 \cdot 10^{-2}$	24	32	48	0,177	111	$7,18 \cdot 10^{-5}$
3	$1,56 \cdot 10^{-2}$	48	64	96	0,125	266	$1,72 \cdot 10^{-4}$
4	$7,81 \cdot 10^{-3}$	96	128	192	$8,8 \cdot 10^{-2}$	621	$4,02 \cdot 10^{-4}$
5	$3,9 \cdot 10^{-3}$	192	256	384	$6,2 \cdot 10^{-2}$	1419	$9,19 \cdot 10^{-4}$
6	$1,95 \cdot 10^{-3}$	384	512	768	$4,4 \cdot 10^{-2}$	3194	$2,07 \cdot 10^{-3}$
7	$9,8 \cdot 10^{-4}$	768	1024	1536	$3,1 \cdot 10^{-2}$	7098	$4,60 \cdot 10^{-3}$
8	$4,9 \cdot 10^{-4}$	1536	2048	3072	$2,2 \cdot 10^{-2}$	15615	$1,01 \cdot 10^{-2}$
9	$2,44 \cdot 10^{-4}$	3072	4096	6144	$1,5 \cdot 10^{-2}$	34070	$2,21 \cdot 10^{-2}$
10	$1,22 \cdot 10^{-4}$	6144	8192	12288	$1,1 \cdot 10^{-2}$	73820	$4,78 \cdot 10^{-2}$
11	$6,1 \cdot 10^{-5}$	12288	16384	24576	$7,9 \cdot 10^{-3}$	158990	0,103
12	$3 \cdot 10^{-5}$	24576	32768	49152	$5,6 \cdot 10^{-3}$	3406100	0,220
13	$1,5 \cdot 10^{-5}$	49152	65536	98304	$3,9 \cdot 10^{-3}$	7268200	0,471
14	$8 \cdot 10^{-6}$	98304	131072	196608	$2,7 \cdot 10^{-3}$	15444900	1

Сама методика заключалась в анализе не менее 10 полей изображений, для каждого поля оценивался размер зерна одним из методов, рекомендованных стандартом. Далее для полученного массива данных размера зерна определяли максимальную вероятность  $H$ , соответствующий этой вероятности размер зерна  $d$  и стандартное отклонение  $B$ . Разнотернистость определяли по формуле  $\Delta S_{\text{разм.зерна}} = \frac{B}{H \cdot d}$ , в

этом случае дробь  $B/d$  означает относительный разброс значений размера зерна. Чем меньше это значение, тем однороднее структура.

Оценку текстурной энтропии проводили с помощью рентгеноструктурного анализа по изменению полюсной плотности всех регистрируемых пиков. Текстурную энтропию рассчитывали по формуле:  $\Delta S_{\text{текст.}} = \sum_{n=1}^{n=m} P \cdot \ln(P)$ , где  $P$  – относительная полюсная плотность  $n$ -й плоско-



сти,  $m$  – количество пиков (кристаллографических плоскостей) на дифрактограмме. При наличии информации по кристаллографической текстуре в виде полюсной плотности типов текстуры (Госса, меди, латуни, бестекстурной и др.) для расчёта текстурной энтропии можно применять ту же формулу  $\Delta S_{\text{текст.}} = \sum_{n=1}^{n=m} P \cdot \ln(P)$ , где  $P$  – полюсная плотность типа текстуры,  $n$  – количество типов текстур.

Энтропия химического и фазового состава не требует проведения процедуры нормировки, поскольку содержание элементов в сплаве, как и фазовый состав (или количество фаз в сплаве) не превышает 100 % или 1 (единицы). Нормировка необходима для сравнения влияния величин, имеющих различный порядок значений и различные единицы измерения. Показатели энтропии размера зерна и кристаллографической текстуры проходили нормировку, т.е. были отнесены к максимально возможному значению, определяемому согласно данным справочников, норматива или результатов эксперимента.

Для сопоставления полученных расчётных данных с общим уровнем структурной энтропии проводилась оценка структурной энтропии по диаграммам растяжения. Для этого в формулу (2) в качестве аргумента  $X_i$  подставляли аппроксимирующую функцию, найденную для кривой растяжения образцов, полученную в координатах  $\sigma_i - \varepsilon_i$ , где  $\sigma_i$  – истинные напряжения, МПа,  $\varepsilon_i$  – истинные (логарифмические) деформации.

Для полученной кривой, называемой кривой упрочнения, подбирали функцию вида  $\sigma = \sigma_0 + \alpha \cdot \varepsilon^\beta$ , т.к. такая аппроксимация даёт более широкие возможности для структурного анализа [29]. Для выполнения условия нормировки структурной энтропии и обеспечения её нулевой размерности, аппроксимированные функции относили к модулю Юнга, как наиболее высоким значениям напряжений, достижимым в металлах. Наиболее подробно методика расчёта структурной энтропии изложена в работах [35, 36].

Построение диаграмм Парето часто используется в экономике для выбора наиболее выгодных условий для получения необходимых результатов. В них заложена закономерность

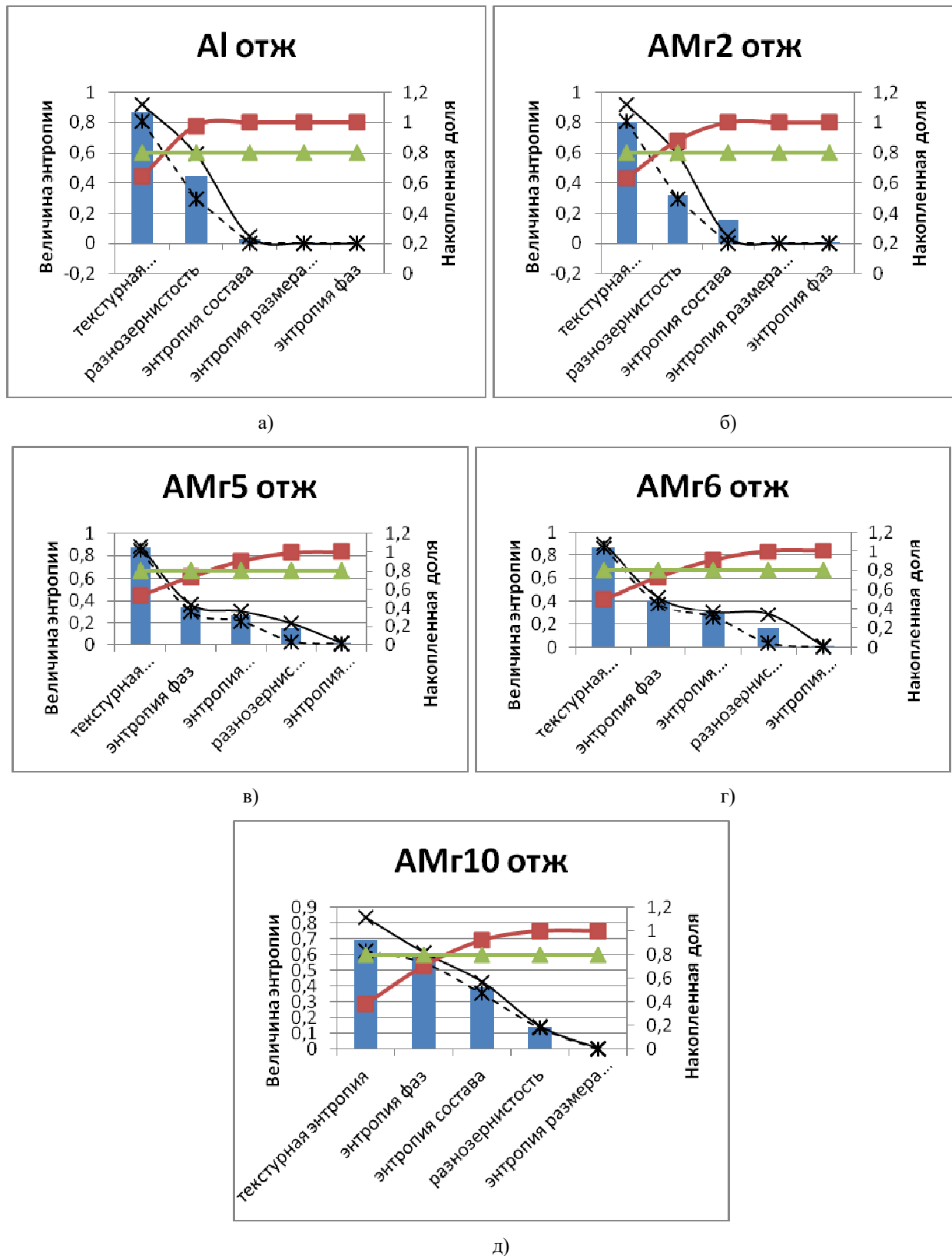
80/20 или принцип Парето, выявленный в 1897 году итальянским экономистом Парето, согласно которому 20 % усилий дают 80 % результата. В представленном исследовании этот подход позволил выявить факторы структуры, оказывающие наибольшее влияние на структурную энтропию. Для этого анализа в качестве факторов влияния использовались значения структурной энтропии по каждому фактору влияния (химический и фазовый составы, размер зерна и разнотекстурность, кристаллографическая текстура) в нормированном виде.

Оценку штампуемости проводили с помощью показателя предельного коэффициента вытяжки ( $K_{\text{ПР}}$ ) и минимального радиуса гибки ( $R_{\text{min}}$ ).

## Результаты и обсуждение

На рис.1 представлены диаграммы влияния структурных особенностей алюминиевых сплавов в порядке убывания уровня энтропии, вносимой этими структурными особенностями, а на рис.2 – круговые диаграммы, построенные по средним значениям структурной энтропии каждой особенности структуры. Из рис.1а видно, что для технически чистого алюминия наибольшее влияние на структуру оказывает энтропия кристаллографической текстуры (текстурная энтропия), разнотекстурность и энтропия смешивания (химического состава). Причём ключевой особенностью структуры, составляющей 80% от весовой доли всех факторов, является кристаллографическая текстура. Очевидно, что незначительное содержание примесей не оказывает существенного влияния на энтропию химического и фазового состава, а крупнотекстурная структура, характерная для чистого алюминия, имеет низкие показатели структурной энтропии.

Легирование алюминия магнием в количестве около 2 % (сплав АМг2) приводит к появлению слагаемых энтропии химического состава, однако энтропия фаз и размера зерна остаётся на очень низком уровне, т.к. содержание магния около 2 % по массе находится в пределах растворимости магния в алюминии, согласно равновесной диаграмме состояния Al-Mg [30].



**Рис.1.** Диаграмма Парето структурной энтропии листов из технического алюминия и алюминиевых сплавов AMg2, AMg5, AMg6 и AMg10

**Fig.1.** Pareto diagram of structural entropy of commercial aluminum and aluminum alloys Al-2Mg mass %, Al-5Mg mass %, Al-6Mg mass %, Al-10Mg mass %

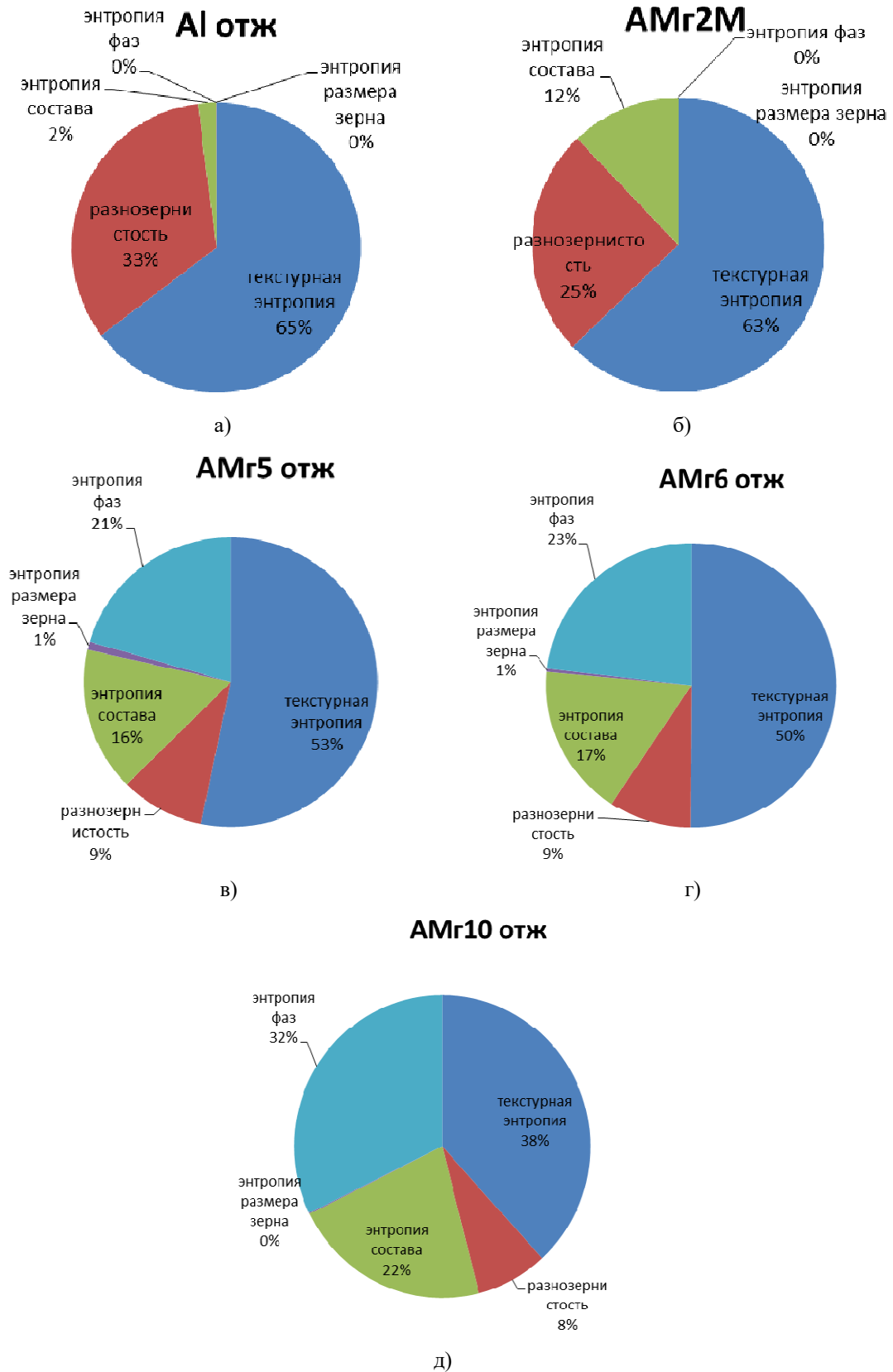
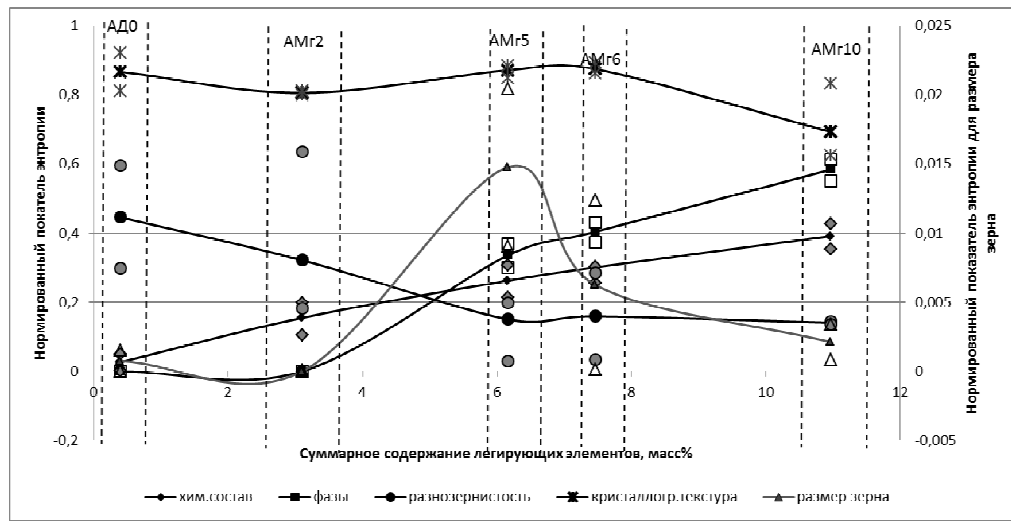


Рис.2. Весовые доли структур в общей структурной энтропии листов из алюминиевых сплавов в отожжённом состоянии

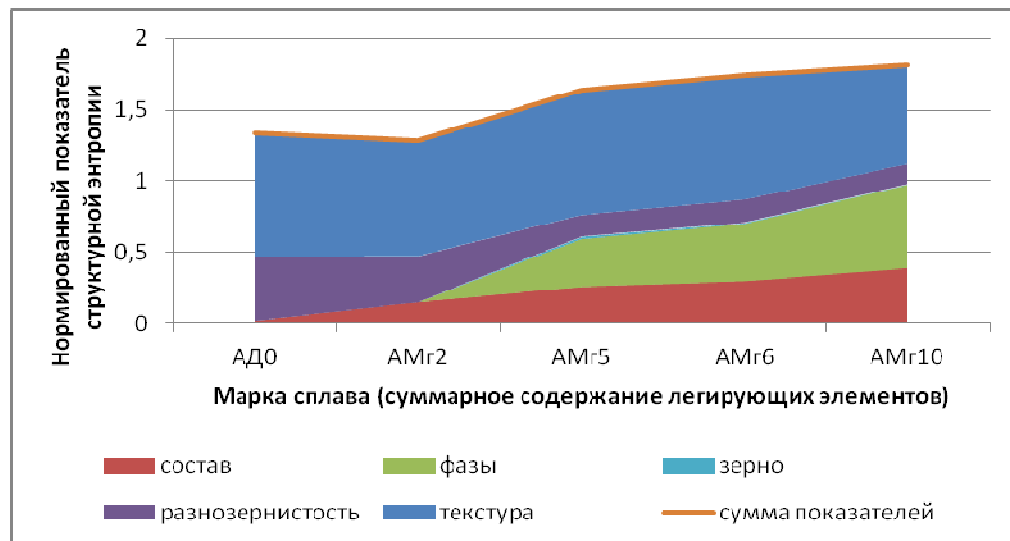
Fig.2. Part of structural features in the common structural entropy of commercial aluminum and aluminum alloys Al-2Mg mass %, Al-5Mg mass %, Al-6Mg mass %, Al-10Mg mass %

По мере добавления легирующих элементов (рис.1) в сплавах АМг5, АМг6 и АМг10 возрастает влияние фаз и энтропия размера зерна. При этом влияние разнотерности снижается, т.к. размер зерна становится более

однородным. В сплавах АМг5, АМг6 и АМг10 в отожжённом состоянии ключевыми факторами структуры, также, как и в техническом алюминии и низколегированном сплаве АМг2, являются текстурная энтропия и энтропия фаз.



а)



б)

**Рис.3.** Изменение доли структур в общей структурной энтропии листов из технического алюминия и алюминиевых сплавов АМг2, АМг5, АМг6 и АМг10 в зависимости от суммарного содержания легирующих элементов: а) точечная диаграмма, б) диаграмма с накоплением

**Fig.3.** Part of the every structural entropy in the common structural entropy of commercial aluminum and aluminum alloys Al-2Mg mass %, Al-5Mg mass % Al-6Mg mass %, Al-10Mg mass % for different alloying element content: a) point diagram, b) yield diagram

Обобщённые диаграммы зависимости структурной энтропии от суммарного содержания легирующих элементов (рис.3) в сплавах в отожжённом состоянии показывают, что легирование приводит к плавному росту энтропии смешивания (химического состава); энтропия фазового состава начинает изменяться только при достижении предельной растворимости

магния, которая составляет около 2% [30]. Точечная диаграмма (рис.3а) позволяет детально провести анализ изменения энтропии каждой структуры, а диаграмма с накоплением (рис.3б) – провести анализ изменения доли влияния каждого слагаемого в их сумме.

Из рис.3б видно, что с повышением содержания магния в сплавах плавно увеличивается

энтропия химического и фазового составов, снижается энтропия разнотерности, слабо изменяется текстурная энтропия, но она занимает наибольшую долю влияния из всех рассмотренных структурных особенностей, а влияние размера зерна практически не наблюдается.

На точечной диаграмме (рис.3а) для сплавов АМг5 и АМг6 наблюдается повышение структурной энтропии от размера зерна. Это связано с тем, что размер зерна зависит не только от количества легирующих элементов, но и других факторов, таких как размер зерна исходной структуры, степень холодной деформации и температура нагрева при отжиге [37]. В связи с этим, размер зерна в сплаве АМг5 мог

оказаться меньше, а энтропия от влияния этой структурной особенности – выше по причине не равных условий получения размера зерна. Однако, если обратить внимание на масштаб шкалы показателей энтропии от размера зерна, то она отличается от шкалы для анализа остальных структурных особенностей на 3 порядка. Это означает, что доля, вносимая размером зерна в общую структурную энтропию, ничтожно мала по сравнению с другими факторами. Вероятно, что при измельчении зёрненной структуры до микронного и нанометрового диапазона этот фактор будет приводить к увеличению структурной энтропии и доли влияния размера зерна на свойства материала.

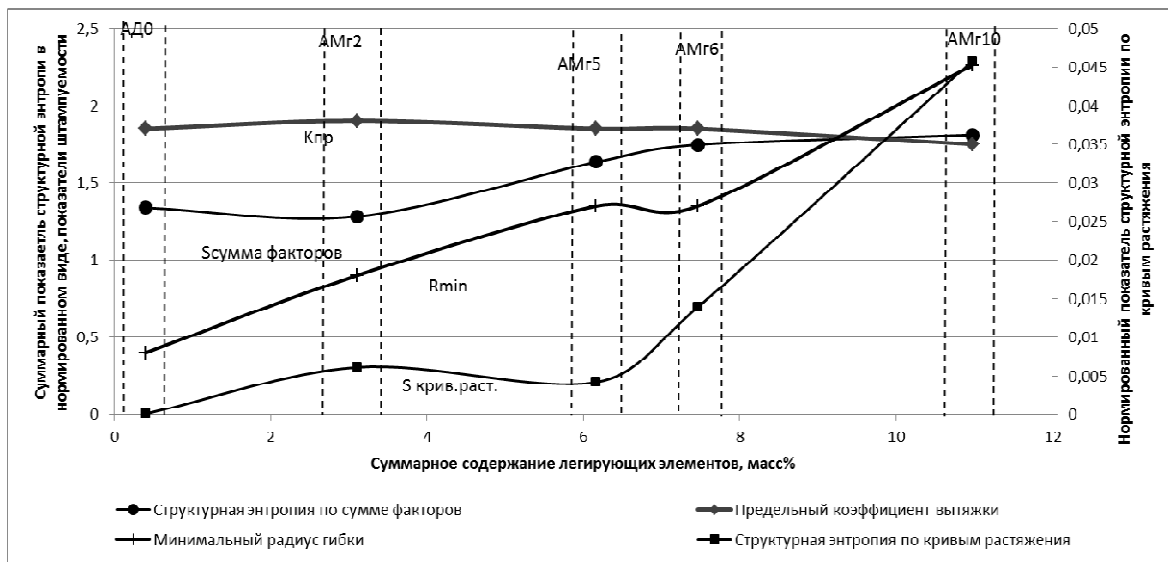


Рис.4. Изменение структурной энтропии и показателей штампуемости листов из технического алюминия и алюминиевых сплавов АМг2, АМг5, АМг6 и АМг10 в зависимости от суммарного содержания легирующих элементов

Fig.4. Structural entropy chart and stamp ability indexes via common alloying element content of sheets of commercial aluminum and aluminum alloys Al-2Mg mass %, Al-5Mg mass %, Al-6Mg mass %, Al-10Mg mass %

Вызывает интерес соответствие между собой результатов расчёта структурной энтропии, рассчитанной по различным методикам: на основании аппроксимации кривых растяжения и на основании учёта различных структурных факторов, показанное на рис.4.

Из рис.4 видно, что характер изменения энтропии, значения которой получены по разным методикам, совпадает. Наблюдаются различия в порядке значений структурной энтропии, рассчитанной по кривым растяжения, которые на 3 порядка ниже, чем полученные в результате суммирования факторов. Обратим внимание, что обе зависимости построены по значениям в нормированном виде и не имеют размерности,

т.е. представлены без умножения на универсальную газовую постоянную. Различия в значениях могут быть связаны с тем, методика расчёта структурной энтропии по кривым растяжения образцов требует проведения аппроксимации, которая имеет расхождения с экспериментальными точками реальной кривой. Кроме того, нормирование показателей напряжений на кривой растяжения выполнено путём деления напряжений на модуль Юнга, по предположению авторов [29] максимально достижимые значения напряжений в металле, а этот показатель на несколько порядков превышает предел прочности.

В качестве примера влияния структуры на свойства листов можно провести сравнение изменений структурной энтропии и характеристик штампуемости (предельного коэффициента вытяжки и минимального радиуса гибки) в зависимости от суммарного содержания легирующих элементов (рис.4). Из рис.4 видно, что энтропия, вносимая кристаллографической текстурой, и предельный коэффициент вытяжки изменяются единообразно с ростом степени легирования: предельный коэффициент вытяжки меняется слабо, как и уровень текстурной энтропии. Минимальный радиус гибки увеличивается с ростом степени легирования, как и энтропия химического и фазового составов.

### Выводы

Увеличение суммарного содержания легирующих элементов в листовых образцах из алюминиевых сплавов системы Al-Mg от 0 до 11 масс. % приводит к повышению структурной энтропии, вносимой фазовым составом, и понижению структурной энтропии, вносимой кристаллографической текстурой, размером зерна и разноразмерностью. Наибольшую долю в структурной энтропии сплавов занимает текстурная энтропия, которая составляет от 38 % в сплаве AMg10 до 63 % в техническом алюминии. Размер зерна в сплавах с типичной для алюминиевых сплавов поликристаллической структурой вносит наименьший вклад в общую структурную энтропию, не превышая в ней 1%.

Значения структурной энтропии в нормированном виде, рассчитанные с помощью двух подходов, различаются на 3 порядка, однако характер их зависимости от содержания легирующих элементов имеет похожий характер.

Показатели штампуемости сплавов АД0, AMg2, AMg5, AMg6, AMg10 зависят от различных структурных особенностей: предельный коэффициент вытяжки изменяется незначительно, как и структурная энтропия, вносимая кристаллографической текстурой. Минимальный радиус гибки повышается, также, как энтропия смешивания и фазового состава. Т.е. отдельные элементы структуры оказывают различное влияние на технологические свойства листовых алюминиевых сплавов.

### Список литературы

1. Zhong H., Rometsch P.A. et al. The influence of Mg/Si ratio and Cu content on the stretch

formability of 6xxx aluminium alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 651. P. 688–697.

2. Baranov V.N., Sidelnikov S.B. et al. Investigation of mechanical properties of cold-rolled, annealed and welded semi-finished products from the test alloys of Al-Mg system, economically alloyed with scandium // IOP Conf. Ser.: Mat. Sci.Eng. 2018. P. 012015.

3. Cheng Ch.-Y., Yang Y.-Ch. et al. Physical metallurgy of concentrated solid solutions from low-entropy to high-entropy alloys // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2017. N 21. P. 299–311.

4. Bouquerel J., Diawara B. et al. Investigations of the microstructural response to a cold forging process of the 6082-T6 alloy // Mater. Des. 2015. N 68. P. 245–258.

5. Moy Ch.K.S., Weiss M. et al. Influence of heat treatment on the microstructure, texture and formability of 2024 aluminium alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 552. P. 48–60.

6. Engler O., Schäfer C. and Myhr R. Effect of natural ageing and pre-straining on strength and anisotropy in aluminium alloy AA 6016 // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 639. P. 65–74.

7. Беспалов В.М., Сидельников С.Б. и другие. Исследование влияния параметров процесса совмещенного литья и прокатки-прессования на структуру и свойства деформированных полупрокатов из сплавов системы Al-Zr с различным содержанием легирующих элементов // Производство проката. 2019. № 3. С. 21–28.

8. Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. и другие. Исследование структуры и свойств высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNi после электронно-пучковой обработки // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2021. Т. 18, № 2. С. 154–164.

9. Ivanov Y.F., Leonov A.A. et al. Changes in surface structure and mechanical characteristics of Al-5 wt%Si alloy after irradiation by electron beam // Materials Letters. 2020. V. 275. P. 128105.

10. Калашников И.Е. Болотова Л.К. и другие. Антифрикционный композиционный материал на основе сплава системы Al-Sn // Физика и химия обработки материалов. 2020. № 2. С. 65–71.

11. Wenyu M., Wang B. et al. Influence of solution heat treatment on mechanical response and fracture behaviour of aluminium alloy sheets: An experimental study // Mater. Des. 2015. V. 88. P. 1119–1126.

12. Patlan V., Vinogradov A. et al. Overview of fatigue properties of fine grain 5056 Al-Mg alloy processed by equal-channel angular pressing // *Mat. Sci. Eng. A.* 2001. V. 300, N 1-2. P. 171–182.
13. Hmida R. Ben, Thibaud S. et al. Influence of the initial grain size in single point incremental forming process for thin sheets metal and microparts: Experimental investigations // *Mat. Des.* 2013. V. 45. P. 155–165.
14. Donatus U., Thompson G.E. et al. Features in aluminium alloy grains and their effects on anodizing and corrosion // *Surf. Coat. Technol.* 2015. V. 277. P. 91–98.
15. Pedersen K.O., Westermann I. et al. Influence of microstructure on work-hardening and ductile fracture of aluminium alloys // *Mater. Des.* 2015. V. 70. P. 31–44.
16. Zhao Q., Holmedal B. Influence of dispersoids on grain subdivision and texture evolution in aluminium alloys during cold rolling // *Trans. Non-ferrous Met. Soc. China.* 2014. V. 24. P.2072–2078.
17. Bryukhovetsky V.V., Poyda V.P. et al. Phase transformations and structural changes in the course of the high-temperature superplastic deformation of aluminum alloys // *Phys. Met. Metallography.* 2010. V. 110, N 6. P. 614–623.
18. Engler O. Texture and anisotropy in the Al-Mg alloy AA 5005–Part I: Texture evolution during rolling and recrystallization // *Mater. Sci. Eng. A.* 2014. V. 618. P. 654–662
19. Engler O. Texture control by thermomechanical processing of AA6XXX Al-Mg-Si sheet alloys for automotive applications—a review // *Mater. Sci. Eng. A.* 2002. V. 336, Iss. 1–2. P. 249–262.
20. Shan D., Zhen L. Aging behavior and microstructure evolution in the processing of aluminum alloys // *Microstructure Evolution in Metal Forming Processes.* 2012. V. 10. P. 267–297.
21. Bobruk E.V., Safargalina Z.A. et al. The effect of ultrafine-grained states on superplastic behavior of Al-Mg-Si alloy // *Mater. Lett.* 2019. V. 25515. Article 126503.
22. Syryamkin R.S., Gorbunov Y.A. et al. Investigation into the influence of the degree of grinding of the ingot grain structure of the 6063 alloy on its plasticity, extruding parameters, and properties of extruded profiles // *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2019. V. 60, N 1. P. 35–40.
23. Janssen P.J.M., de Keijser Th. H. et al. An experimental assessment of grain size effects in the uniaxial straining of thin Al sheet with a few grains across the thickness // *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. V. 419. P. 238–248.
24. Asadikiya M., Zhang Y. et al. Design of ternary high-entropy aluminum alloys (HEAls) // *J. Alloys and Compounds.* 2022. V. 891. P. 161836.
25. Abere M.J., Ziade E. et al. A predictive analytical model of thermal conductivity for aluminum/transition metal high-entropy alloys // *Scripta Materialia.* 2022. V. 208. P. 114330.
26. Xu H., Li Z. et al. Aluminum and titanium alloyed non-equiatomic Co-Fe-Ni medium-entropy alloy with ultra high strength and hardness // *Mat. Sci. Eng.: A.* 2021. V. 817. P. 141297.
27. Sathyanarayana Raju CH.V., Venugopal D. et al. Effect of aluminum addition on the properties of CoCuFeNiTi high entropy alloys // *Materials Today: Proceedings.* 2018. V. 5, Is. 13, Part 3. P. 26823–26828.
28. Колбасников Н.Г., Кондратьев С.Ю. Структура. Энтропия. Фазовые превращения и свойства металлов. СПб.: СПбГПУ, 2006. 363 с.
29. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 640 с.
30. Wang H., Geng H. et al. Multiple strengthening mechanisms in high strength ultrafine-grained Al-Mg alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2020. V. 771. P. 138613.
31. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Материаловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: учебник для вузов – 3-е изд., перераб. и доп. М.: МИСИС, 1999. 410 с.
32. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов (с прил. атласа макро- и микроструктур). М: Металлургия, 1970. 364 с.
33. Туманов А.Т. Авиационные материалы. Т.4. Алюминиевые и бериллиевые сплавы: Справочник. М.: Металлургия, 1958. 528 с.
34. Носова Е.А. Исследование энтропии кристаллографической текстуры листовых алюминиевых сплавов после деформации и термической обработки // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* 2019. Т. 16, № 2. С. 269–274.
35. Носова Е.А. Применение энтропийного подхода для анализа стадий старения сплава Д16 // *МиТОМ.* 2020. № 6(780). С. 22–26.
36. Рогельберг И.Л., Шпичинецкий Е.С. Диаграммы рекристаллизации металлов и сплавов: справочник. М.:ГНТИЛЧЦМ, 1950. 280 с.

### Информация об авторах

Е. А. Носова – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Технология металлов и авиационное материаловедение» Самарского национального исследовательского университета.

А. П. Амосов – Заслуженный деятель науки РФ доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета.

### References

- Zhong, H. & Rometsch, P. A. et al. (2016). The influence of Mg/Si ratio and Cu content on the stretch formability of 6xxx aluminium alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, (651), 688–697.
- Baranov, V. N. & Sidelnikov, S. B. et al. (2018). Investigation of mechanical properties of cold-rolled, annealed and welded semi-finished products from the test alloys of Al-Mg system, economically alloyed with scandium. *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. Eng.*, 012015.
- Cheng, Ch.-Y. & Yang, Y.-Ch. et al. (2017). Physical metallurgy of concentrated solid solutions from low-entropy to high-entropy alloys. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, (21), 299–311.
- Bouquerel, J. & Diawara, B. et al. (2015). Investigations of the microstructural response to a cold forging process of the 6082-T6 alloy. *Mater. Des.*, (68), 245–258.
- Moy, Ch. K. S. & Weiss M. et al. (2012). Influence of heat treatment on the microstructure, texture and formability of 2024 aluminium alloy. *Mater. Sci. Eng. A*, (552), 48–60.
- Engler, O., Schäfer, C. & Myhr R. (2015). Effect of natural ageing and pre-straining on strength and anisotropy in aluminium alloy AA 6016. *Mater. Sci. Eng. A*, (639), 65–74.
- Bespalov, V. M. & Sidelnikov S. B. et al. (2019). Research of combined casting and rolling-extrusion effect on structure and properties of worked semi-products of alloys of Al-Zr. *Rolling production*, 3, 21–28. (In Russ.).
- Ivanov, U. F. & Gromov V.E. et al. (2021). Research of structure and properties of high-entropy alloy AlCoCrFeNi after electron-beam treatment. *Fundamental problems of modern material science*. 2(18), 154–164. (In Russ.).
- Ivanov, Y. F. & Leonov, A. A. et al. (2020). Changes in surface structure and mechanical characteristics of Al–5 wt%Si alloy after irradiation by electron beam. *Materials Letters*, (275), 128105. (In Russ.).
- Kalashnikov, I. E. & Bolotova, L. K. et al. (2020). Antifriction composite material based on an alloy of the Al-Sn system. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2, 65–71. (In Russ.).
- Wenyu, M. & Wang, B. et al. (2015). Influence of solution heat treatment on mechanical response and fracture behaviour of aluminium alloy sheets: An experimental study. *Mater. Des.*, (88), 1119–1126.
- Patlan, V. & Vinogradov, A. et al. (2001). Overview of fatigue properties of fine grain 5056 Al-Mg alloy processed by equal-channel angular pressing. *Mat. Sci. Eng. A*, 1-2(300), 171–182.
- Hmida, R. Ben & Thibaud, S. et al. (2013). Influence of the initial grain size in single point incremental forming process for thin sheets metal and microparts: Experimental investigations. *Mat. Des.*, (45), 155–165.
- Donatus, U. & Thompson, G. E. et al. (2015). Features in aluminium alloy grains and their effects on anodizing and corrosion. *Surf. Coat. Technol*, (277), 91–98.
- Pedersen, K. O. & Westermann, I. et al. (2015). Influence of microstructure on work-hardening and ductile fracture of aluminium alloys. *Mater. Des.*, (70), 31–44.
- Zhao, Q. & Holmedal, B. (2014). Influence of dispersoids on grain subdivision and texture evolution in aluminium alloys during cold rolling. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, (24), 2072–2078.
- Bryukhovetsky, V. V. & Poyda, V. P. et al. (2010). Phase transformations and structural changes in the course of the high-temperature superplastic deformation of aluminum alloys. *Phys. Met. Metallography*, 6(110), 614–623.
- Engler, O. (2014). Texture and anisotropy in the Al–Mg alloy AA 5005–Part I: Texture evolution during rolling and recrystallization. *Mater. Sci. Eng. A*, (618), 654–662.
- Engler, O. (2002). Texture control by thermomechanical processing of AA6XXX Al–Mg–Si sheet alloys for automotive applications—a review. *Mater. Sci. Eng. A*, 1-2(336), 249–262.
- Shan, D. & Zhen, L. (2012). Aging behavior and microstructure evolution in the processing of aluminum alloys. *Microstructure Evolution in Metal Forming Processes*, (10), 267–297.



21. Bobruk, E. V. & Safargalina, Z. A. et al. (2019). The effect of ultrafine-grained states on superplastic behavior of Al-Mg-Si alloy. *Mater. Lett.*, (25515), 126503.
22. Syryamkin, R. S. & Gorbunov, Y. A. et al. (2019). Investigation into the influence of the degree of grinding of the ingot grain structure of the 6063 alloy on its plasticity, extruding parameters, and properties of extruded profiles. *Rus. J. Non-Ferr. Met.*, 1(60), 35–40.
23. Janssen, P. J. M. & de Keijser, Th. H. et al. (2006). An experimental assessment of grain size effects in the uniaxial straining of thin Al sheet with a few grains across the thickness. *Mater. Sci. Eng. A*, (419), 238–248.
24. Asadikiya, M. & Zhang, Y. et al. (2022). Design of ternary high-entropy aluminum alloys (HEAs). *J. Alloys and Compounds*, (891), 161836.
25. Abere, M. J. & Ziade, E. et al. (2022). A predictive analytical model of thermal conductivity for aluminum/transition metal high-entropy alloys. *Scripta Materialia*, (208), 114330.
26. Xu, H. & Li, Z. et al. (2021). Aluminum and titanium alloyed non-equiatom Co-Fe-Ni medium-entropy alloy with ultra high strength and hardness. *Mat. Sci. Eng. A*, (817), 141297.
27. Sathyanarayana Raju, C. H. V. & Venugopal, D. et al. (2018). Effect of aluminum addition on the properties of CoCuFeNiTi high entropy alloys. *Materials Today: Proceedings*, 13(5), Part 3, 26823–26828.
28. Kolbasnikov, N. G. & Kondratyev, S. Yu. (2006). Structure. Entropy. Phase transformations and properties of metals. SPb: SPbSPU. P. 363. (In Russ.).
29. Mondolfo, L. F. (1979). Structure and properties of aluminum alloys. M: Metallurgy. P. 640. (In Russ.).
30. Wang, H. & Geng, H. et al. (2020). Multiple strengthening mechanisms in high strength ultrafine-grained Al-Mg alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, (771), 138613.
31. Kolachev, B. A., Elagin, V. I. & Livanov, V. A. (1999). Materials science and heat treatment of non-ferrous metals and alloys: textbook for universities. M: MISIS. P. 410. (In Russ.).
32. Maltsev, M. V. (1970). Metallography of industrial non-ferrous metals and alloys (with an appendix of an atlas of macro- and microstructures). M: Metallurgy, P. 364. (In Russ.).
33. Tumanov, A. T. (1958). Aviation materials. V.4. Aluminum and beryllium alloys: Reference book. M: Metallurgy. P. 528. (In Russ.).
34. Nosova, E. A. (2019). Investigation of the entropy of the crystallographic texture of sheet aluminum alloys after deformation and heat treatment. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(16), 269–274. (In Russ.).
35. Nosova, E. A. (2020). Application of the entropy approach for the analysis of aging stages of alloy D16. *MiTOM*, 6(780), 22–26. (In Russ.).
36. Rogelberg, I. L. & Shpichinetskiy, E. S. (1950). Recrystallization diagrams of metals and alloys: reference book. M: GNTILCHTSM. P. 280. (In Russ.).

#### Information about the authors

E. A. Nosova – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor of the Department of Metal Technology and Aviation Material Science, Samara National Research University.

A. P. Amosov – Honored Scientist of Russian Federation, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Metal Science, Powder Metallurgy and Nanomaterials, Samara State Technical University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 30.12.2021; одобрена после рецензирования 12.01.2022; принята к публикации 20.01.2022.

The article was received by the editorial board on 30 Dec. 21; approved after reviewing 12 Jan. 22; accepted for publication 20 Jan. 22.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 621.791:621.771

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.012

## **ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ АМг6 И В95 НА ИХ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА**

**Михаил Николаевич Зенин<sup>1</sup>, Алексей Михайлович Гурьев<sup>2</sup>, Сергей Геннадьевич Иванов<sup>3†</sup>,  
Михаил Алексеевич Гурьев<sup>4</sup>, Евгения Владимировна Черных<sup>5</sup>**

<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

<sup>2</sup> Уханьский текстильный университет, ул. ФангЖи, 1, 430073, Ухань, КНР

<sup>1</sup> mikhail.zenin.96@mail.ru

<sup>2</sup> gurievam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877>

<sup>3</sup> serg225582@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249>

<sup>4</sup> gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787>

<sup>5</sup> jane\_5@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1128-8471>

**Аннотация.** Широкое использование в современном машиностроении конструкционных алюминиевых сплавов АМг6 и В95 привело к выявлению такой проблемы, как неоптимальная структура коммерческих полуфабрикатов из этих сплавов. Традиционные виды термической обработки не всегда позволяют достичь исправления структуры и получения высокого комплекса эксплуатационных свойств. Наиболее часто встречающимися дефектами структуры коммерческих полуфабрикатов из алюминиевых сплавов, содержащих магний и цинк, является полосчатость, образованная упрочняющей интерметаллидной фазой MgZn<sub>2</sub>. Методами оптической микроскопии высокого разрешения исследована структура магниевых алюминиевых сплавов при различных режимах термической обработки, заключающейся в длительном гомогенизационном отжиге. Исследования проводили на образцах из сплавов АМг6 и В95. Для термообработки использовали камеру печи типа СНОЛ, оборудованную ПИД-регулятором, образцы загружали в предварительно разогретую до температуры 500 °С печь и выдерживали в ней в течение 8 и 16 ч. По завершении выдержки, образцы извлекали из печи и охлаждали на спокойном воздухе. Измерение твердости производили на исходных образцах, образцах после термообработки и спустя 14 суток после термообработки. Исследования показали, что увеличение времени высокотемпературной выдержки при 500 °С для обоих сплавов приводит к растворению интерметаллидных частиц. В результате происходящих структурно-фазовых превращений при дальнейшем охлаждении и последующем естественном старении, интерметаллидная фаза вновь выделяется из твердого раствора, как показали измерения твердости, произведенные на исходных образцах, затем после высокотемпературного отжига и в последующем – после естественного старения в течение 14 суток.

**Ключевые слова:** алюминиевые сплавы, микроструктура, термообработка, твердость.

**Благодарности:** Исследования выполнены в Центре коллективного пользования АлтГТУ.

---

**Для цитирования:** Зенин М.Н., Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Черных Е.В. Влияние высокотемпературного отжига алюминиевых сплавов АМг6 и В95 на их структурно-фазовое состояние и прочностные свойства // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022. Т. 19, № 1. С. 106–114. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.012.

---

Original article

## INFLUENCE OF HIGH-TEMPERATURE ANNEALING OF ALUMINUM ALLOYS AMg6 AND V95 ON THEIR STRUCTURAL-PHASE STATE AND STRENGTH PROPERTIES

Mikhail N. Zenin<sup>1</sup>, Alexey M. Guryev<sup>2</sup>, Sergey G. Ivanov<sup>3†</sup>, Mikhail A. Guryev<sup>4</sup>,  
Evgeniya V. Chernykh<sup>5</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia

<sup>2</sup> Wuhan Textile University, FangZhi Road, 1, Wuhan, 430073, China

<sup>1</sup> mikhail.zenin.96@mail.ru

<sup>2</sup> guriavam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877>

<sup>3</sup> serg225582@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249>

<sup>4</sup> gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787>

<sup>5</sup> jane\_5@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1128-8471>

**Abstract.** The widespread use of structural aluminum alloys AMg6 and B95 in modern mechanical engineering has led to the identification of such a problem as the non-optimal structure of commercial semi-finished products from these alloys. Traditional types of heat treatment do not always make it possible to correct the structure and obtain a high complex of operational properties. The most common structural defects in commercial semi-finished aluminum alloys containing magnesium and zinc are banding formed by the strengthening intermetallic phase MgZn<sub>2</sub>. The structure of magnesium-aluminum alloys has been studied by high-resolution optical microscopy under various heat treatment modes, which include long-term homogenization annealing. The studies were carried out on samples of AMg6 and V95 alloys. For heat treatment, a chamber furnace of the SNOL type equipped with a PID controller was used; the samples were loaded into a furnace preheated to a temperature of 500 °C and kept in it for 8 and 16 hours. After the exposure was completed, the samples were removed from the furnace and cooled in still air. The hardness was measured on the original samples, samples after heat treatment and 14 days after heat treatment. Studies have shown that an increase in the time of high-temperature holding at 500 °C for both alloys leads to the dissolution of intermetallic particles. As a result of the ongoing structural-phase transformations during further cooling and subsequent natural aging, the intermetallic phase again precipitates from the solid solution, as shown by hardness measurements made on the original samples, then after high-temperature annealing and subsequently after natural aging for 14 days.

**Keywords:** aluminum alloys, microstructure, heat treatment, hardness.

**Acknowledgements:** The studies were carried out at the Center for Collective Use of AltSTU.

**For citation:** Zenin, M. N., Guryev, A. M., Ivanov, S. G., Guryev, M. A. & Chernykh E. V. (2022). Influence of high-temperature annealing of aluminum alloys AMg6 and V95 on their structural-phase state and strength properties. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(19), 106–114. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.012.

### Введение

Современное машиностроение широко использует конструкционные алюминиевые сплавы, такие как AMg6, B95 и т.п., однако структура коммерческих полуфабрикатов из этих сплавов далека от оптимальной, что влечёт за собой снижение комплекса механических свойств готовых изделий, изготовленных из этих полуфабрикатов. Традиционные виды термической обработки не всегда позволяют достичь исправления структуры и получения высокого комплекса эксплуатационных свойств. Наиболее часто встречающимися дефектами структуры коммерческих полуфабрикатов из алюминиевых сплавов, содержащих

магний и цинк, является полосчатость, образованная упрочняющей интерметаллидной фазой MgZn<sub>2</sub>. В настоящей работе методами оптической микроскопии высокого разрешения исследована структура магниевых алюминиевых сплавов при различных режимах термической обработки, заключающейся в длительном гомогенизационном отжиге.

### Методика

Исследования проводили на образцах из сплавов AMg6 и B95 с размерами 15x15x4 мм. Для термообработки использовали камерную печь типа СНОЛ, оборудованную ПИД-регулятором «Термодат 14–Е5», образцы за-

гружали в предварительно разогретую до температуры 500 °С печь и выдерживали в ней в течение 8 и 16 ч. По завершении выдержки, образцы извлекали из печи и охлаждали на спокойном воздухе. Измерение твердости производили на исходных образцах и образцах после термообработки на полуавтоматическом микротвердомере МН-6 при нагрузке на индентор 100 г. Измерение твердости производили на образцах до термообработки, непосредственно после термообработки и спустя 14 суток после термообработки. Металлографические исследования проводили при помощи программно-аппаратного комплекса «Тиксомет ПРО», имеющего в своем составе оптический микроскоп Carl Zeiss Axio Observer Z1m. Для металлографических исследований образцы заливали в эпоксидный компаунд, после чего производили шлифовку и полировку на автоматическом шлифовально-полировальном станке «DIGIPREP». Травление приготовленных шлифов осуществляли в реактиве Кролла (смесь 4 % водных растворов плавиковой и азотной кислот в соотношении 50:50 %). При металлографических исследованиях изучали микроструктуру, размеры, форму и характер распределения интерметаллидных фаз в алюминиевых сплавах [1-8].

### Результаты и обсуждение

Растворимость магния в твердом алюминии меняется от ~17 масс. % при 500 °С до 1,59 масс. % при 10 °С [1]. По мере охлаждения сплава с температуры 500 °С, магний частично остается в твердом растворе, образуя пересыщенный твердый раствор и частично выделяется в виде интерметаллидных фаз типа  $Al_3Mg_2$ ,  $Al_{12}Mg_{17}$ ,  $Mg_3Al_4$  и др. Растворение магния в алюминии вызывает увеличение параметра решетки алюминия, причем каждый процент магния увеличивает параметр решетки на 0,0052 Å.

В сплавах системы Al – Mg – Zn магний с цинком образует двойные и тройные интерметаллидные фазы типа  $MgZn_2$ ,  $(Al_2Mg_3Zn)$ , обеспечивающие высокие прочностные свойства этих сплавов при старении [9-11].

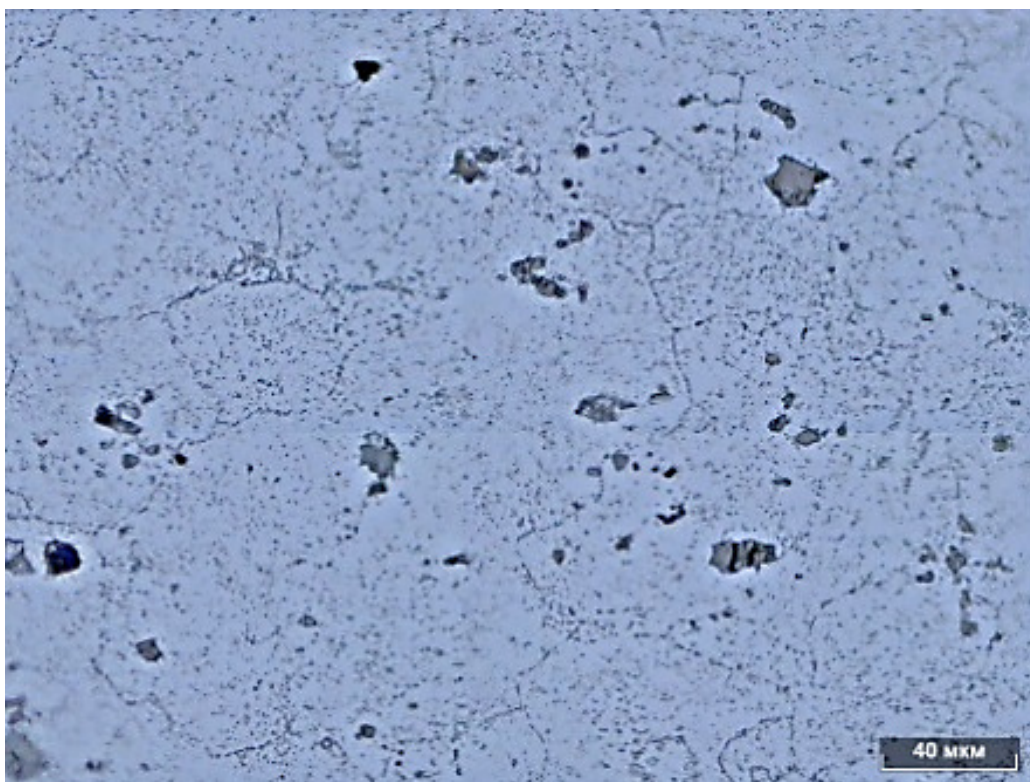
Сплавы, содержащие до 7 масс. % Mg, дают незначительное упрочнение при термообра-

ботке. Вследствие этого сплавы АМг упрочняют с помощью пластической деформации и используют в нагартованном (АМгН – 80% наклепа) и полунагартованном (АМгП – 40% наклепа) состояниях.

Повышение содержания магния в сплавах АМг приводит к увеличению количества интерметаллидных фаз, преимущественно фазы  $Al_3Mg_2$ . При этом временное сопротивление сплавов АМг повышается от 110 МПа (АМг1) до 430 МПа (АМг6) при соответствующем снижении относительного удлинения с 28 до 16 %. Легирование магнием, кроме того, вызывает склонность к окислению во время плавки, разливки и кристаллизации, что, в свою очередь, приводит к появлению оксидных пленок и включений и, соответственно, снижению механических свойств.

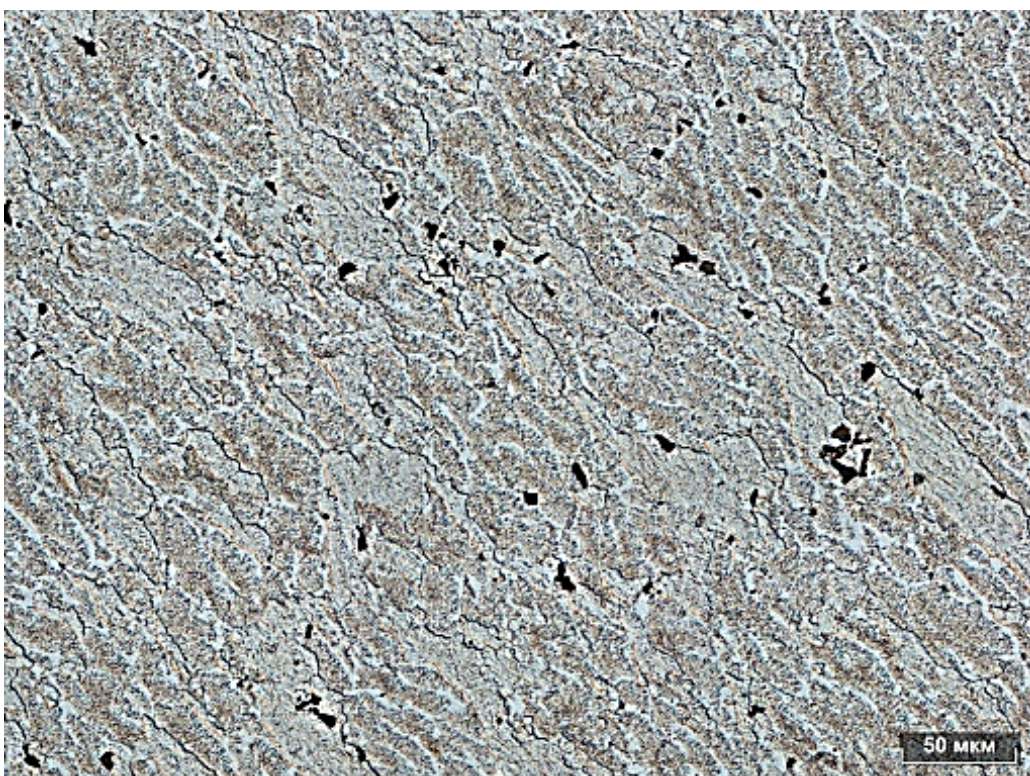
Высокопрочные алюминиевые сплавы типа В95 отличаются высоким временным сопротивлением (600-700 МПа) и периодом текучести. Высокопрочные сплавы принадлежат к системе Al – Zn – Mg – Cu. Цинк и медь, увеличивая неустойчивость твердого раствора, ускоряют его распад, усиливая эффект старения сплава. Цинк, магний и медь образуют фазы, обладающие переменной растворимостью в алюминии:  $M(MgZn_2)$ ,  $S(CuMgAl_2)$ ,  $T(Mg_3Zn_3Al_2)$ . При температуре 480 °С и выше, эти фазы переходят в твердый раствор, который может быть зафиксирован закалкой с образованием пересыщенного твердого раствора. При старении происходит распад пересыщенного твердого раствора с образованием тонкодисперсных частиц метастабильных M, T и S фаз, вызывающих упрочнение сплавов типа В95 [9-15].

Микроструктуры сплавов АМг6 и В95 в состоянии поставки, представлены на рис.1 и рис.2. Микроструктуры образцов сплава АМг6 после 8 и 16 ч. отжига и естественного старения в течение 14 суток представлены на рис.3 и рис.4 соответственно. Аналогично на рис.5 и рис.6 представлены фотографии микроструктур сплава В95 после отжига при 500 °С в течение соответственно 8 и 16 ч. и естественного старения в течение 14 суток.



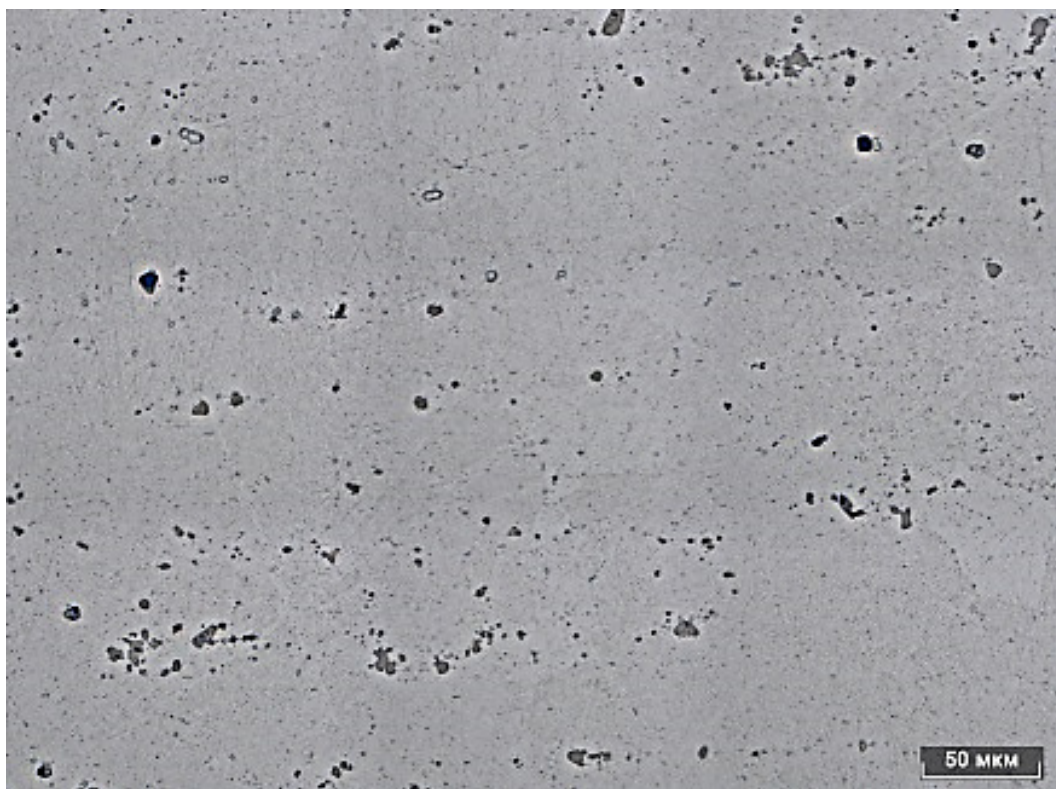
**Рис.1.** Микроструктура сплава АМг6 в состоянии поставки

**Fig.1.** Microstructure of AMg6 alloy as delivered



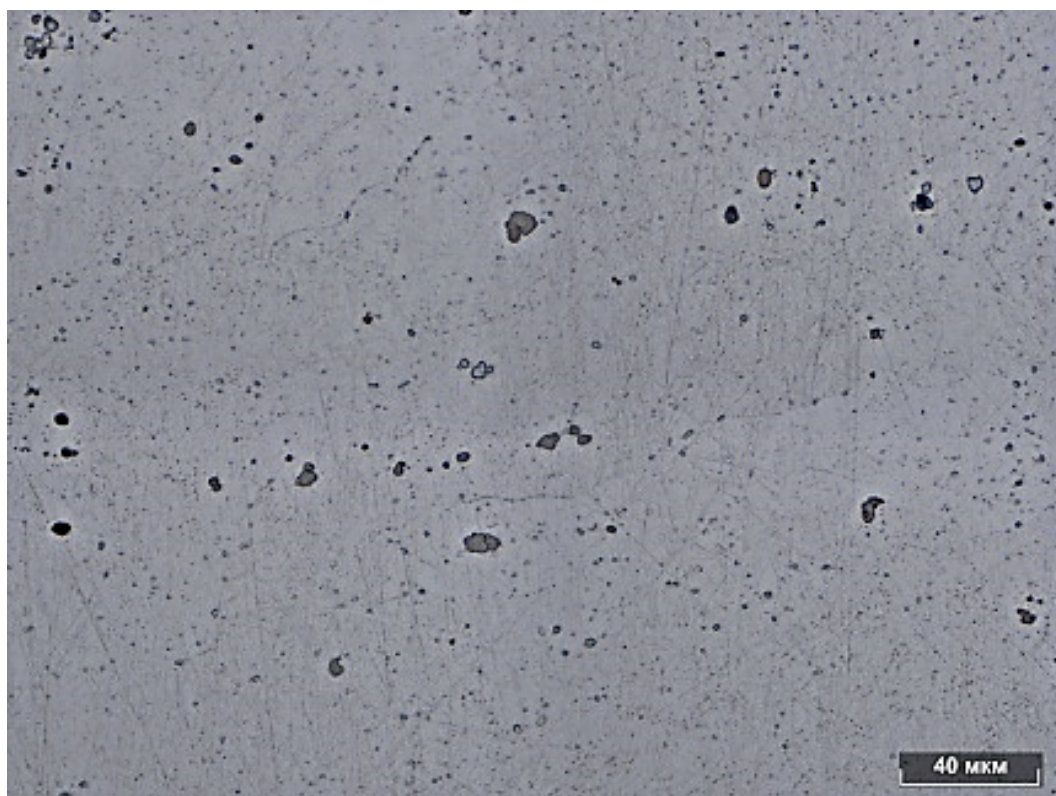
**Рис.2.** Микроструктура сплава В95 в состоянии поставки

**Fig.2.** Microstructure of V95 alloy as delivered



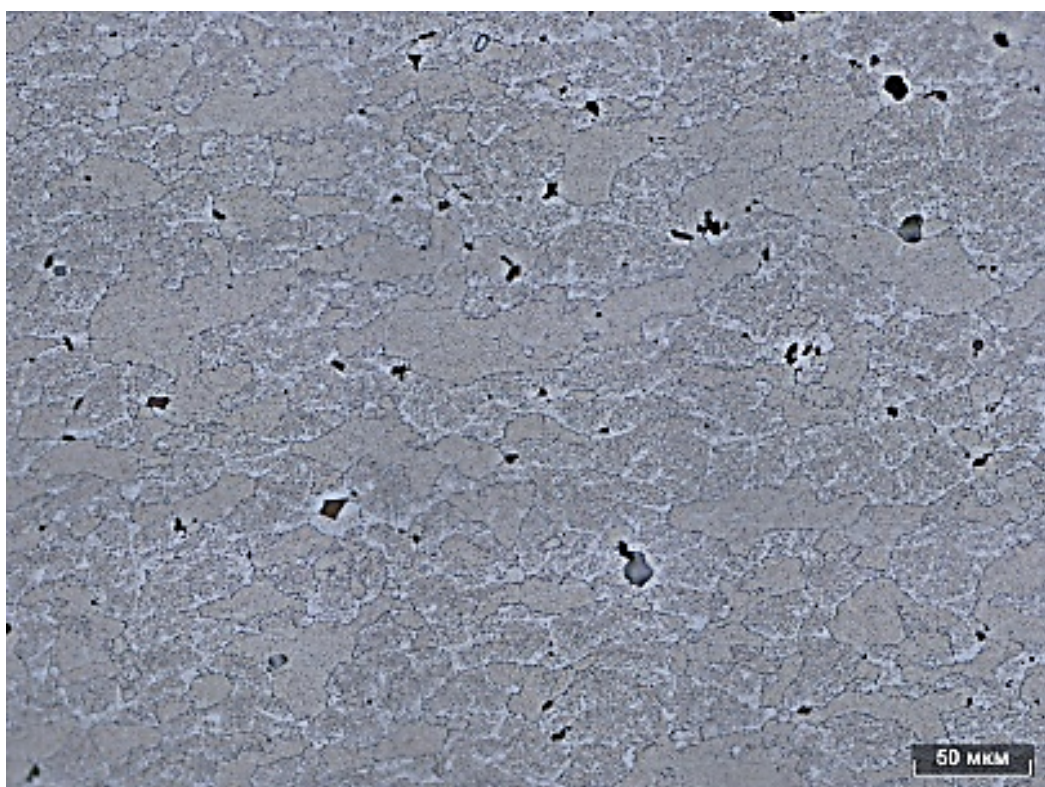
**Рис.3.** Микроструктура сплава АМг6 после 8 ч. отжига при 500 °С

**Fig.3.** Microstructure of the AMg6 alloy after 8 h. of annealing at 500 °С



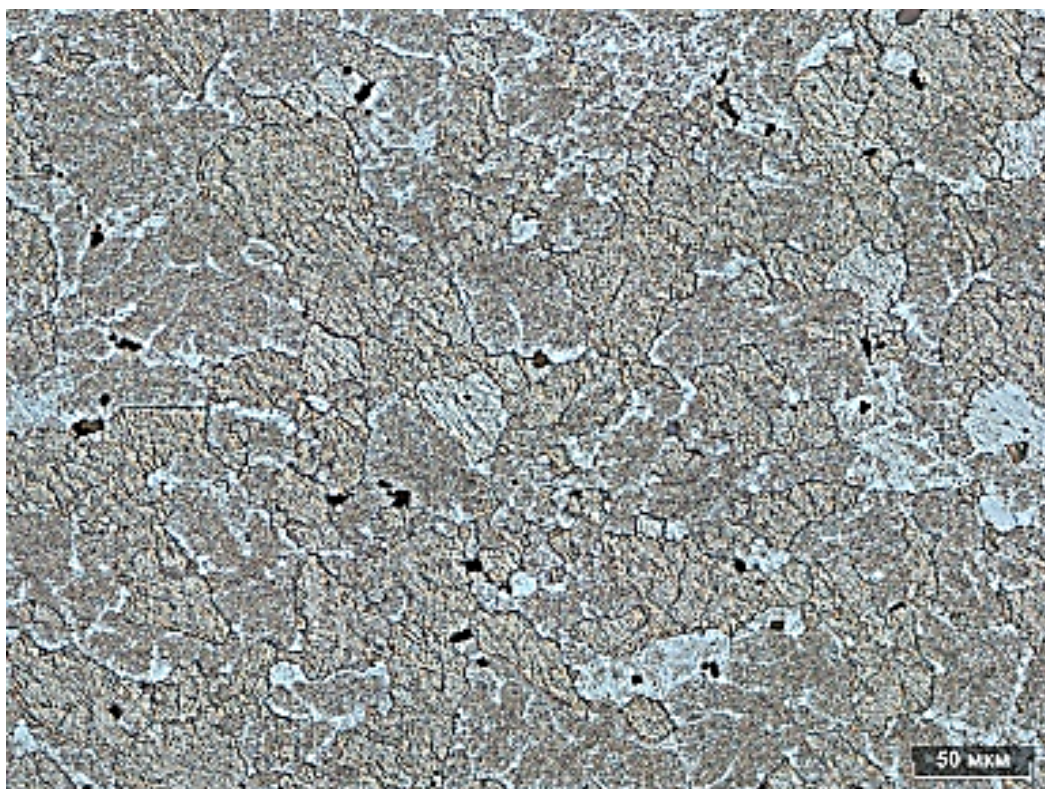
**Рис.4.** Микроструктура АМг6 после 16 ч. отжига при 500 °С

**Fig.4.** Microstructure of AMg6 after 16 h. of annealing at 500 °С



**Рис.5.** Микроструктура сплава В95 после 8 ч. отжига при 500 °С

**Fig.5.** Microstructure of V95 alloy after 8 h. of annealing at 500 °С



**Рис.6.** Микроструктура В95 после 16 ч. отжига при 500 °С

**Fig.6.** Microstructure of V95 after 16 h. of annealing at 500 °С

Анализируя рис.1-6, можно отметить, что увеличение времени высокотемпературной выдержки при 500 °С для обоих сплавов, приводит к растворению интерметаллидных частиц, о чем свидетельствует уменьшение их размеров. При этом в результате происходящих структурно-фазовых превращений при дальнейшем

охлаждении и последующем естественном старении, интерметаллидная фаза вновь выделяется из твердого раствора. Измерения твердости, произведенные на исходных образцах, затем после высокотемпературного отжига и в последующем – после естественного старения в течение 14 суток представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Результаты определения твердости сплавов В95 и АМг6, термообработанных по различным режимам

**Table 1.** Results of determining the hardness of V95 and AMg6 alloys heat-treated in different modes

Марка сплава	Твердость, HV <sub>0,1</sub>				
	Исходные	Отжиг 8 ч.		Отжиг 16 ч.	
		Без старения	Старение 14 сут	Без старения	Старение 14 сут.
АМг6	97,5	84,7	96,9	75,5	82,9
В95	199,5	110,4	145,5	102,3	149,1

### Выводы

Анализируя данные микроструктурных исследований и результаты определения твердости, приведенные в таблице 1, можно прийти к следующим выводам:

1. Увеличение продолжительности высокотемпературной выдержки при отжиге закономерно приводит к увеличению степени растворения интерметаллидных частиц и их переходу в твердый раствор, о чем свидетельствует снижение показателей твердости, измеренной непосредственно после термообработки.

2. Снижение твердости после термообработки происходит как на сплавах системы Al-Mg, так и на сплавах системы Al-Mg-Zn-Cu, при этом относительная величина снижения в большей степени коррелирует с временем высокотемпературной выдержки.

Высокотемпературный отжиг алюминиевых сплавов АМг6 и В95 приводит к растворению интерметаллидных включений, а последующее старение приводит к увеличению числа выделений интерметаллидной фазы наряду с уменьшением их размеров.

### Список литературы

1. Иванов С.Г., Гурьев М.А., Гурьев А.М., Романенко В.В. Фазовый анализ боридных комплексных диффузионных слоев на углеродистых сталях при помощи цветного травления // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2020. Т. 17, № 1. С. 74–77.

2. Kazakov A.A., Ryaboshuk S.V., Lyubochko D.A., Chigintsev L.S. Research on the origin of nonmetallic inclusions in high-strength low-alloy steel using automated feature analysis // *Microsc. Microanal.* 2015. V. 21. P. 1755–1756.

3. Vander Voort G.F., Pakhomova O., Kazakov A. Evaluation of normal versus non-normal grain size distributions // *Mater. Perform. Character.* 2016. V. 5. P. 521–534.

4. ASM Handbook, Volume 9: Metallography and Microstructures. 2004. P. 493–512.

5. Kazakov A., Kiselev D. Industrial application of thixomet image analyzer for quantitative description of steel and alloy's microstructure // *Metallogr. Microstruct. Anal.* 2016. V. 5. P. 294–301.

6. Vander Voort G.F. Computer-aided microstructural analysis of specialty steels // *Materials characterization*. 1991. V. 27, N 4. P. 241–260.

7. Kazakov A.A., Kiselev D.V., Kazakova E.I. Methodological features of micro-structural heterogeneity estimation by the thickness of steel plates // *Chernye Metally*. 2021. N 7. P. 65–75.

8. Kazakov A., Kovalev P., Ryaboshuk S. Metallurgical expertise as the base for determination of nature of defects in metal products // *CIS Iron Steel Rev.* 2007. V. 1–2. P. 7.

9. Алюминиевые сплавы. Металловедение алюминия и его сплавов. Справочное руководство. Изд-во «Металлургия», 1971. 352 с.

10. Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф. и др. *Материаловедение: учебник для высших технических учебных заведений / под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. 2-е изд., испр. и доп. М.: Машиностроение, 1986. 384 с.*



11. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. 2-е изд. Изд-во «Металлургия», 1970. 364 с.

12. Буделовский Д.И., Петрович С.Ю., Липин В.А., Боричева И.К., Андреева В.Д., Шахмин А.Л. Особенности микроструктуры быстроохлажденных чешуек из сплавов системы Al-Mg-Zr-X // Технология легких сплавов. 2016. № 3. С. 53–57.

13. Калиниченко А.С., Калиниченко В.А., Нисс В.С., Григорьев С.В. Стабильность микроструктуры быстрозакаленных алюминиевых сплавов // Литьё и металлургия. 2014. Т. 74, № 1. С. 93–96.

14. Осинцев О.Е., Конкевич В.Ю. Высокопрочные быстрозакристаллизованные алюминиевые сплавы систем Al-Zn-Mg и Al-Zn-Mg-Cu // Технология легких сплавов. 2010. № 1. С. 157–163.

15. Цукров С.Л. Параметры отжига рулонов из алюминиевых сплавов // Технология легких сплавов. 2016. № 1. С. 68–73.

#### Информация об авторах

М. Н. Зенин – инженер Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

А. М. Гурьев – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, профессор Уханьского текстильного университета.

С. Г. Иванов – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, доцент, заведующий лабораторией микроскопии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

М. А. Гурьев – кандидат технических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Е. В. Черных – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

#### References

1. Ivanov, S. G., Guryev, M. A., Guryev, A. M. & Romanenko, V. V. (2020). Phase analysis of boride complex diffusion layers on carbon steels using color etching. *Fundamental'nye problemy*

*sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 17(1), 74–77. (In Russ.).

2. Kazakov, A. A., Ryaboshuk, S. V., Lyubochko, D. A. & Chigintsev, L. S. (2015). Research on the origin of nonmetallic inclusions in high-strength low-alloy steel using automated feature analysis. *Microsc. Microanal.*, 21, 1755–1756.

3. Vander Voort, G. F., Pakhomova, O. & Kazakov, A. (2016). Evaluation of normal versus non-normal grain size distributions. *Mater. Perform. Character.*, 5, 521–534.

4. (2004). ASM Handbook, Volume 9: Metallography and Microstructures. P. 493–512.

5. Kazakov, A. & Kiselev, D. (2016). Industrial application of thixomet image analyzer for quantitative description of steel and alloy's microstructure. *Metallogr. Microstruct. Anal.*, 5, 294–301.

6. Vander Voort, G. (1991). Computer-aided microstructural analysis of specialty steels. *Materials characterization*, 4(27), 241–260.

7. Kazakov, A. A., Kiselev, D. V. & Kazakova, E. I. (2021). Methodological features of micro-structural heterogeneity estimation by the thickness of steel plates. *Chernye Metally*, (7), 65–75.

8. Kazakov, A., Kovalev, P. & Ryaboshuk, S. (2007). Metallurgical expertise as the base for determination of nature of defects in metal products. *CIS Iron Steel Rev.*, (1-2), 7.

9. (1971). Aluminum alloys. Metal science of aluminum and its alloys. *Spravochnoye rukovodstvo*. Izd-vo «Metallurgiya». P. 352. (In Russ.).

10. Arzamasov, B. N., Sidorin, I. I. & Kosolapov, G. F. et al. (1986). Materials science: a textbook for higher technical educational institutions / pod obshch. red. B. N. Arzamasova. 2-ye izd., ispr. i dop. M.: Mashinostroyeniye. P. 384.

11. Maltsev, M. V. (1970). Metallography of industrial non-ferrous metals and alloys. 2-ye izd. Izd-vo «Metallurgiya». P. 364.

12. Budelovsky, D. I., Petrovich, S. Yu., Lipin, V. A., Boricheva, I. K., Andreeva, V. D. & Shakhmin, A. L. (2016). Features of the microstructure of rapidly cooled flakes from alloys of the Al-Mg-Zr-X system. *Tekhnologiya legkikh spлавov*, 3, 53–57. (In Russ.).

13. Kalinichenko, A. S., Kalinichenko, V. A., Niss, V. S. & Grigoriev, S. V. (2014). Stability of the microstructure of rapidly hardened aluminum

alloys. *Lit'yo i metallurgiya*, 74(1), 93–96. (In Russ.).

14. Osintsev, O. E. & Konkevich, V. Yu. (2010). High-strength rapidly crystallized aluminum alloys of Al-Zn-Mg and Al-Zn-Mg-Cu systems. *Tekhnologiya legkikh splavov*, (1), 157–163. (In Russ.).

15. Tsukrov, S. L. (2016). Annealing parameters for aluminum alloy coils. *Tekhnologiya legkikh splavov*, (1), 68–73. (In Russ.).

#### **Information about the authors**

*M. N. Zenin – Engineer, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

*A. M. Guryev – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of department, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Wuhan Textile University.*

*S. G. Ivanov – Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher, Assistant Professor, Head of the Laboratory of Microscopy, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

*M. A. Guryev – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

*E. V. Chernykh – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 21.02.2022; принята к публикации 28.02.2022.

The article was received by the editorial board on 14 Feb. 22; approved after reviewing 21 Feb. 22; accepted for publication 28 Feb. 22.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 544.03

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.013

## МАГНЕТИЗМ БЕРИЛЛИЕВОЙ КЕРАМИКИ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА $\text{BeTiO}_3$

Александр Викторович Павлов<sup>1</sup>, Людмила Иосифовна Квеглис<sup>2†</sup>,  
Алексей Владимирович Джес<sup>3</sup>, Дмитрий Николаевич Сапрыкин<sup>4</sup>,  
Ринат Талгатович Насибуллин<sup>5</sup>, Дмитрий Анатольевич Великанов<sup>6</sup>,  
Иван Васильевич Немцев<sup>7</sup>, Павел Олегович Шалаев<sup>8</sup>

<sup>1, 2, 6, 7, 8</sup> Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, 660041, Красноярск, Россия

<sup>1, 2, 4</sup> Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова, ул. 30-ой Гвардейской дивизии, 34, 070002, Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

<sup>3</sup> Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева, ул. Протозанова, 69, 070004, Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

<sup>5</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, 634050, Томск, Россия

<sup>6, 7</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского, Академгородок, 50, стр. 38, 660036, Красноярск, Россия

<sup>1</sup> alexandr\_pavlov\_1988@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3514-9476>

<sup>2</sup> kveglis@list.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-6850-354X>

<sup>3</sup> alexdzhes@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8172-8073>

<sup>4</sup> saprykin-dmitry@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3796-057X>

<sup>5</sup> nasibullin.rt@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2218-1944>

<sup>6</sup> dponal@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2662-0470>

<sup>7</sup> ivan\_nemtsev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4222-3099>

<sup>8</sup> pshalaev@sfu-kras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0552-9715>

**Аннотация.** Известно, что введение в  $\text{BeO}$ -керамику добавки  $\text{TiO}_2$  после термообработки в восстановительной атмосфере сопровождается значительным увеличением электропроводности и способностью поглощать электромагнитное излучение в широком диапазоне частот. До сих пор механизм этого влияния до конца не установлен. С использованием методов Лоренцевой электронной микроскопии в сканирующем электронном микроскопе, а также вибрационного магнитометра, установлено проявление ферромагнетизма. Такая особенность бериллиевой керамики способствует поглощению электромагнитной энергии в объемных образцах, содержащих наночастицы  $\text{TiO}_2$ . Установлено, что присутствие наночастиц способствует формированию структуры перовскита в зонах спекания  $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ . В структуре перовскита возможна поляризация молекул за счет формирования поляронов, что приводит к деформации решетки и смещению атомов. В результате такого смещения происходит изменение ближнего порядка в структуре перовскита и к образованию икосаэдрической фазы из исходной фазы со структурой кубоктаэдра. Малый размер атома бериллия позволяет организоваться тетраэдрической плотной упаковке в форме икосаэдра из атомов кислорода вокруг центрального атома бериллия. В результате повышается атомная плотность и плотность электронных состояний на уровне Ферми. Предлагаются модели для объяснения причины появления ферромагнетизма и электропроводности, которые обнаружены в бериллиевой керамике. С помощью метода спин-поляризованных электронов проведены расчеты электронной структуры нанокластеров с различным ближним порядком.

**Ключевые слова:** бериллиевая керамика, магнитный гистерезис, электронная структура, икосаэдрические кластеры.

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность коллегам за помощь, благодарность за финансовую поддержку исследования.

**Для цитирования:** Павлов А.В., Квеглис Л.И., Джес А.В., Сапрыкин Д.Н., Насибуллин Р.Т., Великанов Д.А., Немцев И.В., Шалаев П.О. Магнетизм бериллиевой керамики со структурой перовскита  $\text{BeTiO}_3$  // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 1. С. 115–124. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.013.

Original article

MAGNETISM OF BERYLLIUM CERAMICS WITH THE PEROVSKITE STRUCTURE BeTiO<sub>3</sub>Alexander V. Pavlov<sup>1</sup>, Lyudmila I. Kveglis<sup>2†</sup>, Alexey V. Jess<sup>3</sup>, Dmitry N. Saprykin<sup>4</sup>,  
Rinat T. Nasibullin<sup>5</sup>, Dmitry A. Velikanov<sup>6</sup>, Ivan V. Nemtsev<sup>7</sup>, Pavel O. Shalaev<sup>8</sup><sup>1, 2, 6, 7, 8</sup> Siberian Federal University, Svobodny Pr., 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia<sup>1, 2, 4</sup> East Kazakhstan University named after S. Amanzholov, 30<sup>th</sup> Guards division Str., 34, Ust-Kamenogorsk, 070002, Republic of Kazakhstan<sup>3</sup> East Kazakhstan Technical University named after D. Serikbayev, Protozanova Str., 69, Ust-Kamenogorsk, 070004, Republic of Kazakhstan<sup>5</sup> National Research Tomsk State University, Lenin Pr., 36, Tomsk, 634050, Russia<sup>6, 7</sup> Institute of Physics named after L.V. Kirensky, Akademgorodok, 50, building No. 38, Krasnoyarsk, 660036, Russia<sup>1</sup> alexandr\_pavlov\_1988@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3514-9476><sup>2</sup> kveglis@list.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-6850-354X><sup>3</sup> alexdzhes@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8172-8073><sup>4</sup> saprykin-dmitry@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3796-057X><sup>5</sup> nasibullin.rt@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2218-1944><sup>6</sup> dponal@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2662-0470><sup>7</sup> ivan\_nemtsev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4222-3099><sup>8</sup> pshalaev@sfu-kras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0552-9715>

**Abstract.** It is known that the introduction of TiO<sub>2</sub> additives into BeO ceramics after heat treatment in a reducing atmosphere is accompanied by a significant increase in electrical conductivity and the ability to absorb electromagnetic radiation in a wide frequency range. Until now, the mechanism of this influence has not been fully established. Using the methods of Lorentzian electron microscopy in a scanning electron microscope, as well as a vibration magnetometer, the manifestation of ferromagnetism was established. This feature of beryllium ceramics promotes the absorption of electromagnetic energy in bulk samples containing TiO<sub>2</sub> nanoparticles. It was found that the presence of nanoparticles promotes the formation of the perovskite structure in the BeO + TiO<sub>2</sub> sintering zones. In the structure of perovskite, polarization of molecules is possible due to the formation of polarons, which leads to deformation of the lattice and displacement of atoms. As a result of this displacement, a change in the short-range order in the perovskite structure occurs and to the formation of an icosahedral phase from the initial phase with a cuboctahedral structure. The small size of the beryllium atom makes it possible to organize a tetrahedral close packing in the form of an icosahedron of oxygen atoms around the central beryllium atom. As a result, the atomic density and the density of electronic states at the Fermi level increase. Models are proposed to explain the reasons for the appearance of ferromagnetism and electrical conductivity found in beryllium ceramics. Using the spin-polarized electron method, the electronic structure of nanoclusters with different short-range orders has been calculated.

**Keywords:** martensitic transformations, orientation relations, Pitch deformation, polar decomposition of the tensor, martensite nanocrystals.

**Acknowledgements:** Authors are grateful to colleagues for their help, gratitude for the financial support of the study.

**For citation:** Pavlov, A. V., Kveglis, L. I., Jess, A. V., Saprykin, D. N., Nasibullin, R. T., Velikanov, D. A., Nemtsev, I. V. & Shalaev, P. O. (2022). Magnetism of beryllium ceramics with the perovskite structure BeTiO<sub>3</sub>. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(19), 115–124. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.013.

## Введение

Mg, Ba, Sr, Ca; Ln: La, Sm, Nd привлекают внимание многих исследователей, благодаря регулируемой структуре перовскита и превосходящими диэлектрическими свойствами [1, 2].

Сегнетоэлектрический порядок возникает из гетероструктур, состоящих из оксидных компонентов с номинально противоречивым поведением [3]. Следует особо выделить BeO-

керамику, которая имеет в 3 раза большую теплопроводность, чем MgO, и в 4-6 раз большую, чем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-керамика. BeO-керамика в настоящее время широко применяется в электронной промышленности для диссипации тепла, выделяемого при работе радиоэлементов функциональной электроники, а также в высокочастотных электронных схемах [4]. Одной из добавок, способной существенно менять проводящие и другие свойства BeO-керамики, является диок-

сид титана  $\text{TiO}_2$ . Известно, что введение в  $\text{BeO}$ -керамику  $\text{TiO}_2$  после термообработки в восстановительной атмосфере сопровождается значительным увеличением плотности, механической прочности, электропроводности и способностью поглощать электромагнитное излучение в СВЧ-диапазоне спектра [5, 6].

До сих пор механизм этого влияния до конца не установлен. Увеличение значений механической прочности, плотности, электропроводности и теплопроводности при условии сохранения поглощающих характеристик представляет большой интерес для СВЧ и электронной промышленности [7-9]. В нашей предыдущей работе [10] было обнаружено появление ферромагнетизма в образцах бериллиевой керамики, содержащей после спекания порошков оксида бериллия и диоксида титана с добавлением наночастиц, области со структурой перовскита  $\text{BeTiO}_3$ .

Цель данной работы: попытаться объяснить природу возникновения ферромагнетизма

в бериллиевой керамике, не содержащей ферромагнитных добавок и содержащей икосаэдрическую фазу в структуре перовскита  $\text{BeTiO}_3$ .

### Материалы и методы исследования

Чтобы иметь возможность проследить эволюцию структурных превращений и других свойств образцов оксидно-бериллиевой керамики модифицированной нанопорошком  $\text{TiO}_2$  получали образцы, в которых содержание ферромагнитных примесей не превышало 0,007 вес. %.

Структуру поверхности образцов исследовали с помощью растрового микроскопа с микроанализом SEMHitachi T3000. Схема наблюдения контраста, в том числе магнитного, представлена на рис.1. Здесь видно, что магнитный контраст формировался только за счет спин-поляризованного состояния электронов в магнитном поле самого образца, содержащего области с ненулевой намагниченностью.

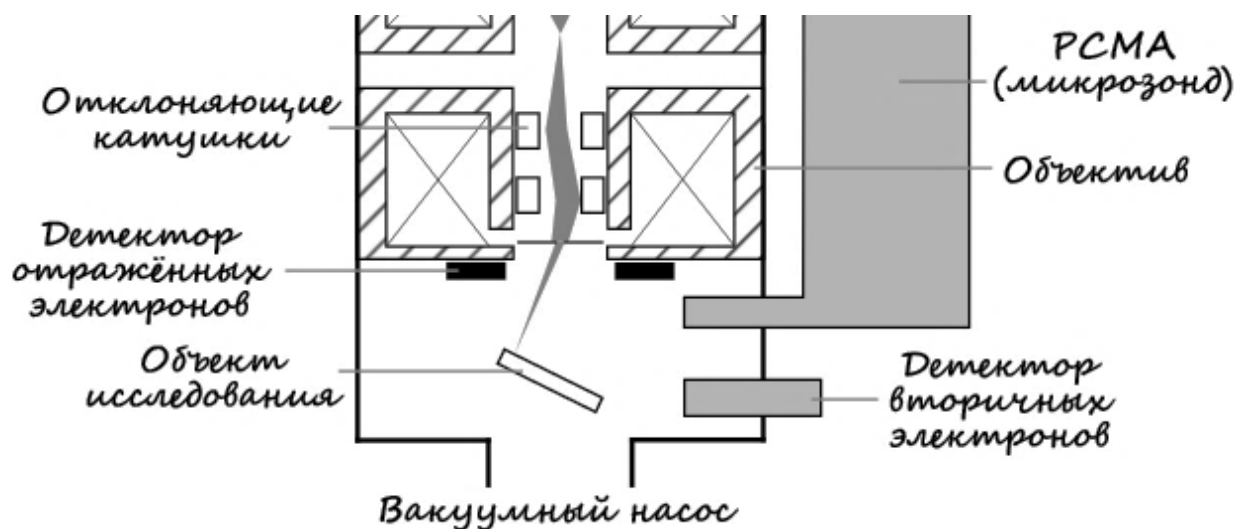


Рис.1. Схема получения изображения в РЭМ при наблюдении магнитного контраста

Fig.1. Scheme of obtaining an image in an SEM when observing magnetic contrast

При этом длины волн ускоренных электронов зависят от разности потенциалов между катодом и анодом, которая составляла 15 кВ. Электроны, подобно рентгеновским лучам и нейтронам, характеризуются длиной волны, которая в данном случае равна  $\lambda = h/mv_e$ . Падающие на образец керамики электроны рассеиваются электронными облаками атомов, находящихся в кристаллографических плоскостях. Однако, в случае бериллиевой керамики, содержащей структуру перовскита, электроны в ней могут быть поляризованы по направлению

спина, как это показано в [10-11]. В таком случае сам образец взаимодействует с падающими на него электронами таким образом, что происходит квантование орбит электронов в магнитном поле самого образца и затем рассеяние этих электронов по тем же законам, как и от атомных плоскостей.

Известен способ визуализации полей рассеяния магнитных микрообъектов, заключающийся в формировании изображения при нормальном падении электронного пучка на поверхность образца при энергии первичных

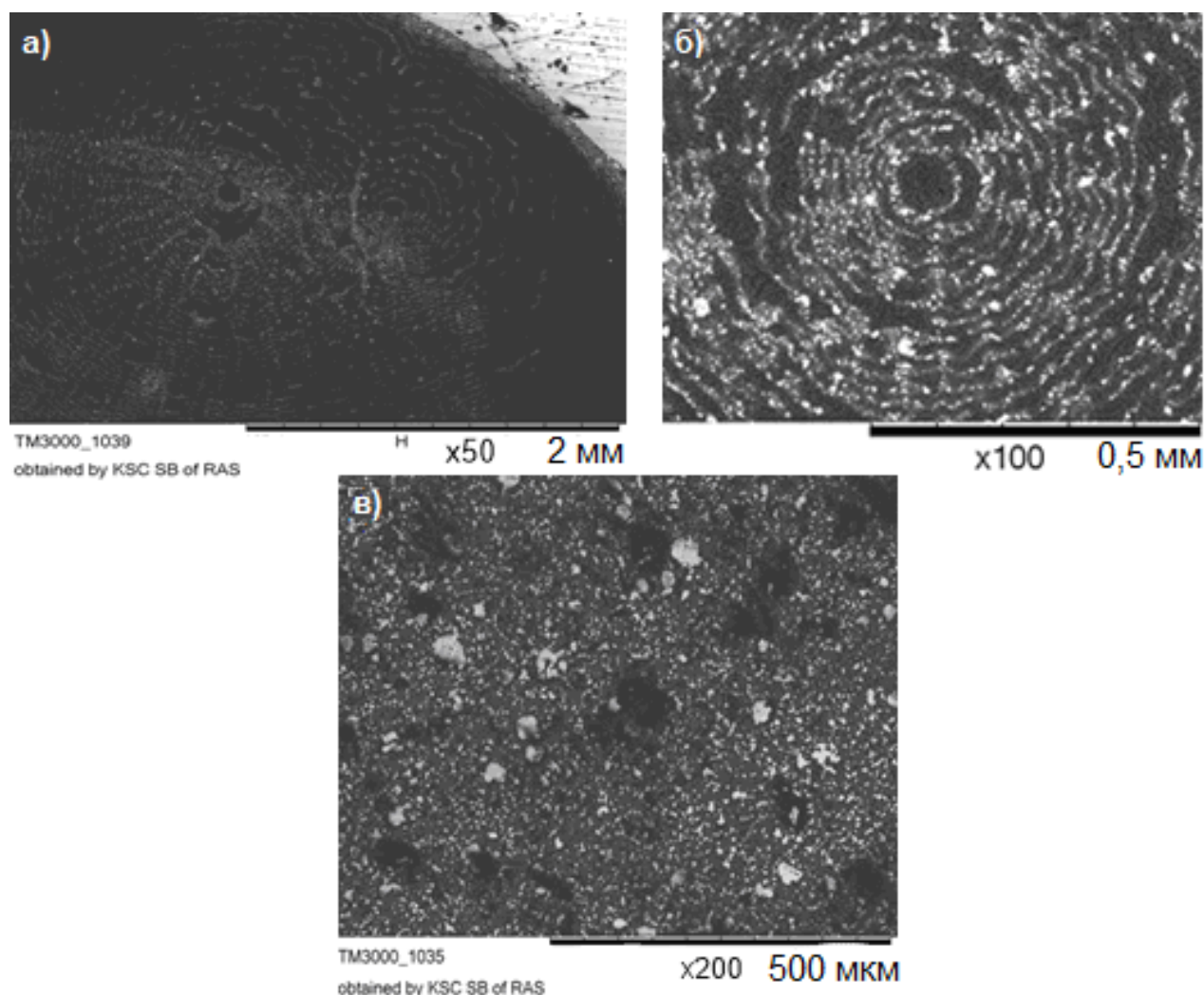
электронов порядка нескольких кВ. Проблемой этого способа является малый контраст получаемых изображений и значительный уровень шумовой неинформативной составляющей [12].

### Результаты исследования и их обсуждения

#### Микроструктура

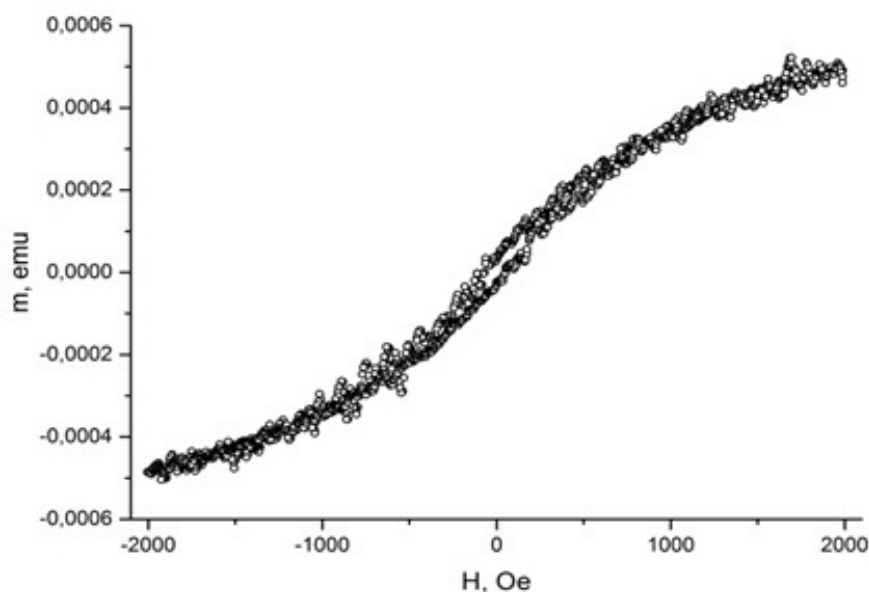
На рис.2а приведена микрофотография, полученная в сканирующем электронном микроскопе от спеченной смеси микро и нанопорошков  $\text{TiO}_2$  с двуокисью бериллия. На рис.2б при-

веден увеличенный фрагмент этого изображения, где видны четкие кольца магнитного контраста от участка, показанного на рис.2а, где приведен магнитный контраст, полученный при небольшом увеличении электронного микроскопа для сравнения с контрастом от держателя объектов в верхнем правом углу. На рис.2в приведено изображение того же участка в точном фокусе. На рис.3 приведена петля магнитного гистерезиса, полученная в вибрационном магнитометре при комнатной температуре.



**Рис.2.** Изображения в SEM образца бериллиевой керамики: а) край образца на медном столике-держателе, б) магнитный контраст при большем увеличении и в) тот же участок в точном фокусе

**Fig.2.** SEM images of a beryllium ceramic sample: a) the edge of the sample on a copper stage, b) the magnetic contrast at higher magnification, and c) the same area in exact focus



**Рис.3.** Петли магнитного гистерезиса, полученная в вибрационном магнитометре, при комнатной температуре и значении магнитного поля  $H=2\text{кЭ}$

**Fig.3.** Magnetic hysteresis loops obtained in a vibrating magnetometer at room temperature and a magnetic field value  $H = 2 \text{ kOe}$

### Рентгеноструктурный анализ

В результате расшифровки рентгенограмм удалось определить кристаллогеометрические схемы ориентированного срастания кристаллитов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{BeO}$ , приводящих к формированию промежуточного слоя со структурой перовскита.

Атомные плоскости  $(210)\text{TiO}_2$  близки к атомным плоскостям  $(101)\text{BeO}$ ; плоскости  $(301)\text{TiO}_2$  близки к плоскостям  $(110)\text{BeO}$ ; плоскости  $(112)\text{TiO}_2$  близки к плоскостям  $(103)\text{BeO}$ ; плоскости  $(321)\text{TiO}_2$  близки к плоскостям  $(200)\text{BeO}$ ; плоскости  $(400)\text{TiO}_2$  близки к плоскостям  $(201)\text{BeO}$ , см. Табл.1.

**Таблица 1.** Расшифровка некоторых линий спектра рентгеновской дифракции

**Table 1.** Deciphering some lines of the X-ray diffraction spectrum

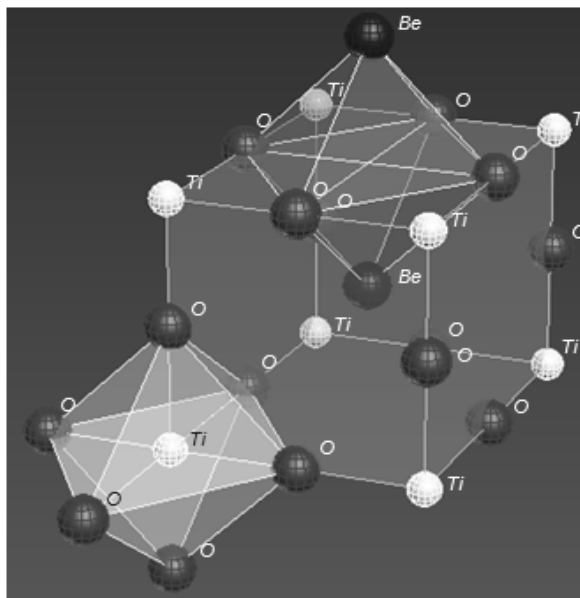
№	$2\theta$	$\theta$	d	d $\text{TiO}_2$		d $\text{BeO}$		Структура
1	43,92	21,96	2,06	2,05	210	2,076	101	$\text{BeTiO}_3$
2	69,3	34,9	1,35	1,34	301	1,36	110	$\text{BeTiO}_3$
3	77,07	38,54	1,24	1,23	112	1,22	103	$\text{BeTiO}_3$
4	82,5	41,25	1,17	1,169	321	1,18	200	$\text{BeTiO}_3$
5	84,38	42,19	1,15	1,147	400	1,14	201	$\text{BeTiO}_3$

Многочисленные исследования соединений типа перовскита состава  $\text{ABO}_3$  показывают, что формирование такой структуры можно объяснить при некотором отступлении от стандартных представлений. Например, перовскитоподобная структура БЛТ-керамики, на основе оксида бария, лития и оксида титана с ромбическим искажением, описанная в [13], содержит элементы, характерные для кристаллической решетки тетрагональных вольфрамовых бронз, и характеризуется наличием пустот –

структурных вакансий в подрешетке бария. В нашем случае, при взаимодействии между двумя кристаллитами, – двуокисью титана и окисью бериллия возникает кооперативное смещение атомов кислорода и их перераспределение, в результате которого возникают новые кластеры бериллия, окруженные кислородными тетраэдрами [9]. Такие кластеры имеют форму икосаэдра или тетраэдрически плотно упакованный многогранник типа Франка-Каспера.

Сопоставляя ориентационные соотношения, приведенные выше, можно утверждать, что эпитаксиальный рост создает промежуточный слой между  $\text{TiO}_2$  и  $\text{BeO}$ , таким образом, что структура промежуточного слоя соответст-

вует структуре типа перовскит, которая приведена на рис.4. Структура  $\text{BeO}$  существует в форме гранцентрированного куба, где темными атомами показан кислородный октаэдр.



**Рис.4.** Кристаллическая структура диэлектрической фазы перовскита  $\text{BeTiO}_3$ : в центре – атом бериллия, окруженный 12-ю атомами кислорода. Титан обозначен атомами белого цвета

**Fig.4.** The crystal structure of the dielectric phase of the  $\text{BeTiO}_3$  perovskite: in the center is a beryllium atom surrounded by 12 oxygen atoms. Titanium is marked with white atoms

Наночастица  $\text{TiO}_2$ , соединяясь с кластерами  $\text{BeO}$ , создает кристаллическую структуру перовскита, отличную от классической структуры. В работе [10] приведены структурные модели бериллиевой керамики – два типа 12-ти вершинников: кубооктаэдр и икосаэдр из атомов кислорода, окружающих атом бериллия в первой координационной сфере. Икосаэдрическая фаза определена из расшифровки спектров рентгеновской дифракции и дифракции электронов в просвечивающем электронном микроскопе. Возможность подобных структурных превращений описана в работах В.С. Крапошина [14]. При переходе от октаэдрической к тетраэдрической атомной упаковке существенно уменьшается объем на атом. Октаэдр трансформируется в 3 тетраэдра, при этом объем всего кластера уменьшается на объем одного тетраэдра. Формируется структура с минимальной свободной энергией – это структура с проводящей фазой, в виде 12-ти вершинника – икосаэдра, в котором электронная плотность значительно выше за счет уменьшения объема на атом. В икосаэдрической фазе плотность электронов на уровне Ферми выше, чем у фазы,

содержащей 12-вершинник классического перовскита.

Методом импедансной спектроскопии впервые исследованы электрические и диэлектрические характеристики данной керамики в диапазоне частот от 100 Hz до 100 MHz в зависимости от присутствия в составе керамики  $\text{BeO}$  микро- и наноразмерной фазы  $\text{TiO}_2$ . Установлено, что электросопротивление керамики с добавкой нанопорошка оксида титана существенно уменьшается по сравнению с сопротивлением исходной керамики с микропорошком  $\text{TiO}_2$  [15]. В работе [16] природу ферромагнетизма в наночастицах перовскита  $\text{BaTiO}_3$  связана с высокой плотностью структурных дефектов. В этом случае икосаэдрические кластеры на атомном уровне могут рассматриваться как структурные дефекты. В работе [17] исследованы пространственные группы, отношения параметров порядка и деформации (отношения параметров порядка в структурах перовскита  $\text{ABX}_3$ ). Приводятся параметрические связи и возможные фазовые переходы с использованием разложений свободной энергии Ландау.



## Расчет электронной структуры

Исследования магнитных свойств кластеров, формируемых в структурах на основе  $\text{BeTiO}_3$ , проводились в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) [18] с использованием базиса плоских волн и ультрамягких псевдопотенциалов [19]. Для расчетов применяли пакет программ Quantum Espresso [20]. Обменно-корреляционный функционал в приближении обобщенной градиентной поправки (GGA) был взят в форме Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [21, 22]. Энергию отсечки базиса плоских волн полагали равной 60 Ry. Расчеты электронной структуры осуществляли интегрированием в зоне Бриллюэна с использованием  $k$ -сетки  $4 \times 4 \times 4$ , построенной по методу Монкхорста-Пака [23]. Выбранные параметры расчета определялись из исследования сходимости полной энергии и величины магнитного

момента кластера от величины базиса плоских волн и разбиения зоны Бриллюэна.

Для исследования магнитных свойств октаэдрических и икосаэдрических фаз  $\text{BeTiO}_3$  был проведен спин-поляризованный расчет для изолированных кластеров  $\text{BeO}_6$  и  $\text{BeO}_{12}$ , которые представляют из себя октаэдр и икосаэдр, соответственно. В центре каждого кластера был помещен атом Be и атомы O располагались по вершинам. Длины сторон для каждого кластера равны 3,24 Å. В результате расчета, магнитный момент для икосаэдрического кластера ( $\text{BeO}_6$ ) получился равным  $8\mu_B$ . Также, из анализа плотностей электронных состояний для каждого из рассматриваемых кластеров, изображенных на рис.5, видно, что появление магнитного момента объясняется различным распределением плотности электронных состояний с противоположными спинами.

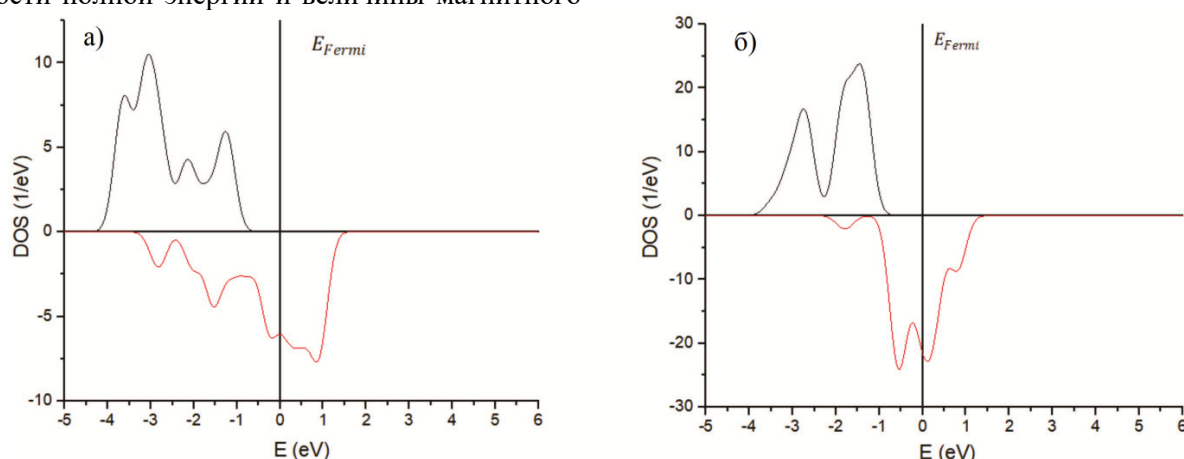


Рис.5. Плотности электронных состояний для: а) октаэдрического кластера, б) икосаэдрического кластера

Fig.5. Densities of electronic states for: a) octahedral cluster, b) icosahedral cluster

Таким образом, результат расчета объясняет наблюдаемый в эксперименте рост намагниченности для порошков  $\text{BeTiO}_3$  при переходе из октаэдрической в икосаэдрическую фазу. Такой результат согласуется с работой [24], где показан высокий рост электронных состояний в икосаэдрической фазе.

## Выводы

1. С помощью сканирующей электронной микроскопии обнаружен магнитный контраст в оксидно-бериллиевой керамике, модифицированной нанопорошком  $\text{TiO}_2$  состава  $\text{BeO}+\text{TiO}_2$ .
2. Магнитные свойства, обнаруженные методом Лоренцевой электронной микроскопии в

сканирующем электронном микроскопе, подтверждены исследованиями в вибрационном магнитометре.

3. Особенности физических свойств бериллиевой керамики связаны со структурными превращениями.

4. Икосаэдрический ближний порядок создает высокую электронную плотность на уровне Ферми, что приводит к появлению и росту намагниченности материала.

## Список литературы

1. Yang X., Wang X., Li L. Effect of MgO on microstructure and microwave dielectric properties

- of 0.84CaTiO<sub>3</sub>-0.16Sm<sub>0.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>AlO<sub>3</sub> ceramics // *Mater. Res. Bull.* 2015. V. 67. P. 226–229.
2. Chakhalian J., Freeland J.W., Millis A.J., Panagopoulos C., Rondinelli J.M. Colloquium: Emergent properties in plane view: Strong correlations at oxide interfaces // *Rev. Mod. Phys.* 2014. V. 86. P. 1189–1202.
3. Кийко В.С., Горбунова М.А., Макурин Ю.Н. и др. Микроструктура и электропроводность композиционной (ВеО+ТiО<sub>2</sub>)-керамики // *Новые огнеупоры.* 2007. № 11. С. 68–74.
4. Кийко В.С., Дмитриев И.А., Макурин Ю.Н. и др. Получение и применение прозрачной бериллиевой керамики // *Физика и химия стекла.* 2004. Т. 30, №1. С. 149–151.
5. Kiiko V.S. Transparent beryllia ceramics for laser technology and ionizing radiation dosimetry // *Refractories and Industrial Ceramics.* 2004. V. 5, N 4. P. 266–272.
6. Кийко В.С., Павлов А.В. Композиционная (ВеО + ТiО<sub>2</sub>)-керамика для электронной и других областей техники // *Новые огнеупоры.* 2017. № 12. С. 64–70.
7. Новиков А.Е., Кийко В.С., Кащеев И.Д., Зуев М.Г., Журавлева Е.Ю. Пат. 2248336 RU, С 2 С 04 В 35/00, 35/01, G 01 N33/20. Материал для изготовления пробирного камня. ГОУ ВПО УГТУ–УПИ. Зарегистрирован в Гос. реестре изобр. РФ 20.03.05.
8. Ивановский А.Л., Кийко В.С., Акишин Г.П., Макурин Ю.Н. Пат. 2326091 RU С2 С 04 В 35/08. Способ получения электропроводной керамики на основе оксида бериллия. ГОУ ВПО УГТУ–УПИ и ИХТТ УрО РАН; опубли. 10.06.2008.7.
9. Александров К.С., Безносиков Б.В. Иерархия перовскитоподобных кристаллов // *Физика твердого тела.* 1997. Т. 39, № 5. С. 785–808.
10. Pavlov A.V., Kveglis L.I., Saprykin D.N., Nasibullin R.T., Kalitova A.A., Velikanov D.A., Nemtsev I.V., Kantai N. Emergence of Ferromagnetism in Nanoparticles of BeTiO<sub>3</sub> Ceramic with the Perovskite Structure // *Inorganic Materials: Applied Research.* 2021. V. 12, Is. 1. P. 88–93.
11. Colin D., Sonnichsen D.P., Strandell P.J., Brosseau K., Patanjali K. Polaronic quantum confinement in bulk CsPbBr<sub>3</sub> perovskite crystals revealed by state-resolved pump/probe spectroscopy // *Phys. Rev. Res.* 2021. N 3. P. 1–11.
12. Hubert A., Schafer R. *Magnetic Domains. The Analysis of Magnetic Microstructures.* Springer, 2009. 696 p.
13. Ненашева Е.А., Трубицына О.Н., Картенко Н.Ф., Усов О.А. Керамические материалы для СВЧ-электроники // *Физика твердого тела.* 1999. Т. 41, В. 5. С. 882–884.
14. Kraposhin V.S., Talis A.L., Samoylovitch M.I. Axial (helical) substructures determined by the root lattice E<sub>8</sub> as generating clusters of the condensed phases // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2007. V. 353. P. 3279–3284.
15. Лепешев А.А., Павлов А.В., Дрокин Н.А. Импедансная спектроскопия (ВеО+ТiО<sub>2</sub>)-керамики с добавкой наночастиц ТiО<sub>2</sub> // *Журнал СФУ “Техника и технологии”.* 2019. № 3. С. 366–380.
16. Phan T.-L., Zhang P., Yang D.S., Thanh T.D., Tuan D.A., Yu S.C. Origin of ferromagnetism in BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by mechanical milling // *Journal of Applied Physics.* 2013. V. 117. P. 113–117.
17. Carpenter M.A., Howard C.J. Symmetry rules and strain/order-parameter relationships for coupling between octahedral tilting and cooperative Jahn-Teller transitions in ABX<sub>3</sub> perovskites // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science.* 2009. P. 134–146.
18. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Wentzcovitch R.M. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2009. V. 395502. P. 21–39.
19. Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous Electron Gas. // *Phys. Rev.* 1964. V. 136. P. 864–871.
20. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. P. 7892–7895.
21. John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865–3868.
22. John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 1396–1400.
23. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* 1976. V. 13. P. 5188–5192.
24. Panova G.H., Chernoplekov N.A., Shikov A.A. Thermal capacity and resistance of icosahedron Zr<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub> alloy and its amorphous and crystal analogs // *Physics of the Solid State.* 2005. V. 47, Is. 7. P. 1165–1169.

**Информация об авторах**

А. В. Павлов – преподаватель кафедры физики и технологий Восточно-Казахстанского университета им. С. Аманжолова.

Л. И. Квеглис – доктор физико-математических наук, профессор Сибирского Федерального университета.

А. В. Джес – кандидат технических наук, научный сотрудник центра «VERITAS», Восточно-Казахстанский технический университет имени Д. Серикбаева.

Д. Н. Сапрыкин – студент кафедры физики Восточно-Казахстанского университета им. С. Аманжолова.

Р. Т. Насибуллин – сотрудник кафедры оптики Томского государственного университета.

Д. А. Великанов – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института физики им. Л.В. Киренского.

И. В. Немцев – научный сотрудник Центра коллективного пользования Красноярского Научного центра.

П. О. Шалаев – аспирант Сибирского Федерального университета.

**References**

1. Yang, X., Wang, X. & Li, L. (2015). Effect of  $\text{MgO}$  on microstructure and microwave dielectric properties of  $0.84\text{CaTiO}_3\text{-}0.16\text{Sm}_0.9\text{Nd}_0.1\text{AlO}_3$  ceramics. *Mater. Res. Bull.*, (67), 226–229.
2. Chakhalian, J., Freeland, J. W., Millis, A. J., Panagopoulos, C. & Rondinelli, J. M. (2014). Colloquium: Emergent properties in plane view: Strong correlations at oxide interfaces. *Rev. Mod. Phys.*, (86), 1189–1202.
3. Kiyko, V. S., Gorbunova, M. A. & Makurin, Yu. N., et al. (2007). Microstructure and electrical conductivity of composite ( $\text{BeO}+\text{TiO}_2$ )-ceramics. *Novyye ognepory*, 11, 68–74. (In Russ.).
4. Kiyko, V. S., Dmitriyev I. A. & Makurin, Yu. N., et al. (2004). Obtaining and application of transparent beryllium ceramics. *Fizika i khimiya stekla*, 1(30), 149–151. (In Russ.).
5. Kiiko, V. S. (2004). Transparent beryllia ceramics for laser technology and ionizing radiation dosimetry. *Refractories and Industrial Ceramics*, 4(5), 266–272.
6. Kiyko, V. S. & Pavlov, A. V. (2017). Composite ( $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ )-ceramics for electronic and

other areas of technology. *Novyye ognepory*, 12, 64–70. (In Russ.).

7. Novikov, A. E., Kiyko, V. S., Kashcheev, I. D., Zuev, M. G. & Zhuravleva, E. Yu. Pat. 2248336 RU, C 2 C 04 B 35/00, 35/01, G 01 N33/20. Material for making touchstone. GOU VPO USTU-UI. Registered in the State. pe-stre pic. RF 20.03.05. (In Russ.).

8. Ivanovsky, A. L., Kiyko, V. S., Akishin, G. P. & Makurin, Yu. N. Pat. 2326091 RU C2 C 04 B 35/08. Method for obtaining electrically conductive ceramics based on beryllium oxide. GOU VPO USTU-UI and IKhTT UB RAS; publ. 06/10/2008.7. (In Russ.).

9. Aleksandrov, K. S. & Beznosikov, B. V. (1997). Hierarchy of perovskite-like crystals. *Physics of the Solid State*, 5(39), 785–808. (In Russ.).

10. Pavlov, A. V., Kveglis, L. I., Saprykin, D. N., Nasibullin, R. T., Kalitova, A. A., Velikanov, D. A., Nemtsev, I. V. & Kantai, N. (2021). Emergence of Ferromagnetism in Nanoparticles of  $\text{BeTiO}_3$  Ceramic with the Perovskite Structure. *Inorganic Materials: Applied Research*, 1(12), 88–93.

11. Colin, D., Sonnichsen, D. P., Strandell, P. J., Brosseau, K. & Patanjali, K. (2021). Polaronic quantum confinement in bulk  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite crystals revealed by state-resolved pump/probe spectroscopy. *Phys. Rev. Res.*, 3, 1–11.

12. Hubert, A. & Schafer, R. (2009). Magnetic Domains. The Analysis of Magnetic Microstructures. Springer. P. 696.

13. Nenasheva, E. A., Trubitsyna, O. N., Kartenko, N. F. & Usov, O. A. (1999). Ceramic materials for microwave electronics. *Physics of the Solid State*, 5(41), 882–884. (In Russ.).

14. Kraposhin, V. S., Talis, A. L. & Samoylovitch, M. I. (2007). Axial (helical) substructures determined by the root lattice E8 as generating clusters of the condensed phases. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (353), 3279–3284.

15. Lepeshev, A. A., Pavlov, A. V. & Drokin, N. A. (2019). Impedance spectroscopy of ( $\text{BeO}+\text{TiO}_2$ )-ceramics with the addition of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. «*Zhurnal SFU Tekhnika i tekhnologii*», 3, 366–380. (In Russ.).

16. Phan, T.-L., Zhang, P., Yang, D. S., Thanh, T. D., Tuan, D. A. & Yu, S. C. (2013). Origin of ferromagnetism in  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles prepared by mechanical milling. *Journal of Applied Physics*, (117), 113–117.

17. Carpenter, M. A. & Howard, C. J. (2009). Symmetry rules and strain/order-parameter relationships for coupling between octahedral tilting and cooperative Jahn-Teller transitions in  $\text{ABX}_3$

perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 134–146.

18. Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C. & Wentzcovitch, R. M. (2009). Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, (395502), 21–39.

19. Hohenberg, P. & Kohn, W., (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, (136), 864–871.

20. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, (41), 7892–7895.

21. John, P. Perdew, Kieron Burke & Matthias Ernzerhof (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, (77), 3865–3868.

22. John, P. Perdew, Kieron Burke & Matthias Ernzerhof (1997). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, (78), 1396–1400.

23. Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, (13), 5188–5192.

24. Panova, G. H., Chernoplekov, N. A. & Shikov, A. A. (2005). Thermal capacity and resistance of icosahedron  $Zr_{70}Pd_{30}$  alloy and its amor-

phous and crystal analogs. *Physics of the Solid State*, 7(47), 1165–1169.

### Information about the authors

*A. V. Pavlov – Lecturer, Department of Physics and Technology of the East Kazakhstan University named after S. Amanzholova.*

*L. I. Kveglis – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Siberian Federal University.*

*A. V. Jess – Candidate of Technical Sciences, Researcher at the «VERITAS» Center, East Kazakhstan Technical University named after D. Serikbayev.*

*D. N. Saprykin – Student of the Department of Physics of the East Kazakhstan University named after S. Amanzholova.*

*R. T. Nasibullin – Staff member of the Department of Optics, Tomsk State University.*

*D. A. Velikanov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher at the L.V. Kirensky Institute of Physics.*

*I. V. Nemtsev – Researcher at the Shared Use Center of the Krasnoyarsk Scientific Center.*

*P. O. Shalaev – Postgraduate Student of the Siberian Federal University.*

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 10.12.2021; одобрена после рецензирования 11.01.2022; принята к публикации 21.01.2022.

The article was received by the editorial board on 10 Dec. 21; approved after reviewing 11 Jan. 22; accepted for publication 21 Jan. 22.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 620.22:621.375.826

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.014

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОГЕРЕНТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН И ТКАНЕЙ

Ольга Витальевна Андрухова<sup>1†</sup>, Сергей Владимирович Овечкин<sup>2</sup>,  
Татьяна Витальевна Андрухова<sup>3</sup>, Татьяна Михайловна Жуковская<sup>4</sup>,  
Сергей Леонидович Кустов<sup>5</sup>, Людмила Владимировна Науман<sup>6</sup>

<sup>1, 2, 4, 5, 6</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

<sup>3</sup> Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049, Барнаул, Россия

<sup>1</sup> ova17@yandex.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-8181-883X>

<sup>2</sup> sergei260895@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9758-6145>

<sup>3</sup> atvtata123@mail.ru

<sup>4</sup> 14maple10@mail.ru

<sup>5</sup> ksl72@inbox.ru

<sup>6</sup> luda\_nau@mail.ru

**Аннотация.** В работе исследуется влияние когерентного лазерного излучения на свойства поверхности и тонкого приповерхностного слоя арамидных волокон и тканей. Была проведена экспериментальная оценка капиллярности и смачиваемости, упруго-прочностных и трибометрических характеристик СВМ волокон и тканей, предварительно обработанных в поле лазерного излучения мощностью 300 мВт и 500 мВт с длиной волн 532 нм и 410 нм соответственно в зависимости от времени экспозиции образца непосредственно сразу после облучения, через 12 часов, 24 часа и 456 часов после воздействия. Установлено, что при облучении наблюдается улучшение адгезионной способности и гидрофилизация поверхности, при этом не изменяются, а возможно и улучшаются упруго-прочностные характеристики материала. На основе проведенных исследований предложен метод фотоактивации поверхности арамидного волокна с использованием когерентного лазерного излучения малой мощности.

**Ключевые слова:** арамидные волокна и ткани, когерентное лазерное излучение, поверхностные и физико-механические свойства.

**Для цитирования:** Андрухова О.В., Овечкин С.В., Андрухова Т.В., Жуковская Т.М., Кустов С.Л., Науман Л.В. Исследование влияния когерентного излучения на свойства арамидных волокон и тканей // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 1. С. 125–131. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.014.

Original article

## STUDY OF THE EFFECT OF COHERENT RADIATION ON THE PROPERTIES OF ARAMID FIBERS AND FABRICS

Olga V. Andrukhova<sup>1†</sup>, Sergey V. Ovechkin<sup>2</sup>, Tatyana V. Andrukhova<sup>3</sup>, Tatyana M. Zhukovskaya<sup>4</sup>,  
Sergey L. Kustov<sup>5</sup>, Lyudmila V. Nauman<sup>6</sup>

<sup>1, 2, 4, 5, 6</sup> I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia

<sup>3</sup> Altai State University, Lenin Pr., 61, Barnaul, 656049, Russia

<sup>1</sup> ova17@yandex.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0001-8181-883X>

<sup>2</sup> sergei260895@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9758-6145>

<sup>3</sup> atvtata123@mail.ru

<sup>4</sup> 14maple10@mail.ru

<sup>5</sup> ksl72@inbox.ru

<sup>6</sup> luda\_nau@mail.ru

**Abstract.** The paper investigates the effect of coherent laser radiation on the properties of the surface and a thin near-surface layer of aramid fibers and fabrics. An experimental assessment of capillarity and wettability, elastic-strength and tribometric characteristics of high strength synthetic material fibers and fabrics, pretreated in the field of laser radiation with a power of 300 mW and 500 mW with wavelengths of 532 nm and 410 nm, respectively, depending on the exposure time of the sample, was carried out immediately, 12 hours, 24 hours and 456 hours after exposure. It was found that during irradiation, an improvement in the adhesion capacity and hydrophilization of the surface is observed, while the elastic-strength characteristics of the material do not change, and possibly improve. Based on the studies carried out, a method of photoactivation of the surface of an aramid fiber using coherent low-power laser radiation is proposed.

**Keywords:** aramid fibers and fabrics, laser radiation, surface and mechanical properties.

**For citation:** Andrukhova, O. V., Ovechkin, S. V., Andrukhova, T. V., Zhukovskaya, T. M., Kustov, S. L. & Nauman, L. V. (2022). Study of the effect of coherent radiation on the properties of aramid fibers and fabrics. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(19), 125–131. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.014.

## Introduction

The task of creating new materials is to find other methods for modifying existing components. A wide range of applications dictates the need to modify the properties of the surface and a thin near-surface layer of aramid fiber and fabrics without changing their bulk characteristics [1, 2].

Previously proposed methods for activating the fiber surface: radiation-chemical treatment [3]; plasma modification of the surface [4-6], the use of which can lead to deterioration or loss of some properties of fibers, with a visible improvement in others, and also complicates the technological process and the environmental situation in production [7]. And since the aim of the work is to search for new methods for modifying aramid fibers [8-9] (high strength synthetic material), devoid of these problems, a method of photoactivation of the aramid fiber surface using low-power coherent laser radiation is proposed [10].

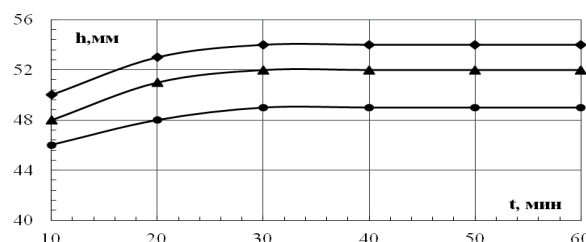
The study used laser radiation with a power of 300 mW and 500 mW with wavelengths of 532 nm and 410 nm, respectively, depending on the exposure time of the sample.

When studying the effect of electromagnetic radiation on the capillarity and wettability of an aramid filament (fiber bundle), depending on the wavelength, we used previously prepared non-irradiated test-samples and irradiated aramid filaments (exposure time  $\tau = 40$  seconds). The threads were also fixed on a test bench, and water was poured into the pallet at room temperature. In the course of the experiment, the total duration of which was 60 minutes, with an interval of 10 min-

utes, the height of the capillary rise of liquid (water) in the fiber was measured for each sample.

## The experiment progress

Analysis of the kinetics of changes in the height of the liquid column in the samples over time (Fig.1) made it possible to establish that the time of exposure of the sample in water selected in the experiment corresponds to the establishment of hydrostatic equilibrium of the liquid column – the  $h(t)$  curve reaches equilibrium.



**Fig.1.** Curves of dependences  $h(t)$  for three different samples

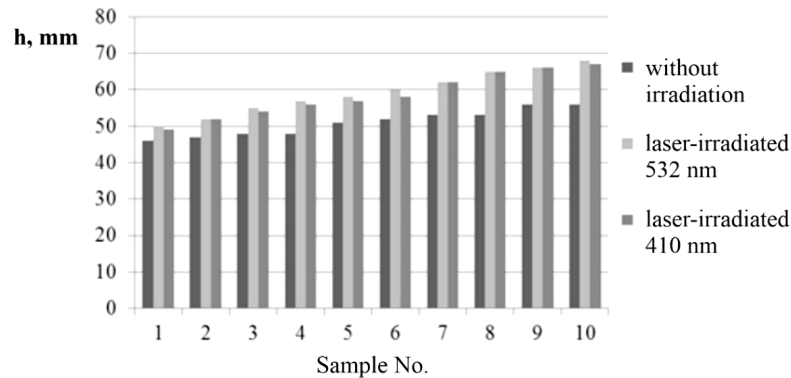
The observed scatter of the obtained values for each series of experiments is, apparently, due to not the same tension of the aramid ropes in the test bench.

For the analysis of the obtained experimental data, Table 1 shows the time-averaged values of the investigated physical quantity for each series of experiments.

The change in the capillarity of the aramid fiber during irradiation is clearly shown in the generalized diagram for three types of samples (Fig.2).

**Table 1.** Average values of the height of the capillary liquid column

Sample type	$\bar{h}$ , mm									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Without irradiation	47	53	46	48	48	51	53	52	52	50
$\lambda=532$ nm	65	68	58	66	60	56	55	62	57	60
$\lambda=410$ nm	58	62	57	66	56	57	67	56	55	65

**Fig.2.** Comparison of the capillarity of non-irradiated and irradiated samples

Thus, from the resulting diagram, the following conclusions can be drawn:

1. Samples that have not been exposed to irradiation have the lowest capillarity. In this case, the average value of the height of the capillary sample rise is about 49 mm.

2. Under irradiation, regardless of the wavelength of coherent electromagnetic radiation, an increase in the capillarity of the samples is observed. The average value of the height of the capillary column rise was 61 mm for the green wavelength range and 59 mm for the violet one (about 25% with an irradiation time of 40 seconds).

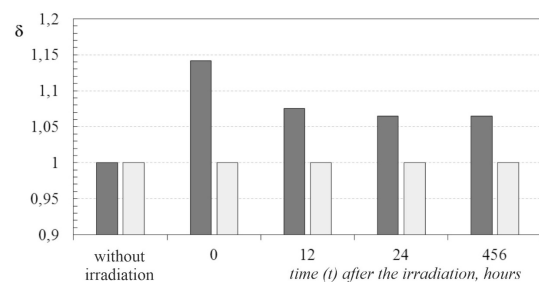
To check the duration of the effect of laser radiation on the fiber, an experiment was carried out in which the height of the capillary column rise in the fibers irradiated with a laser with a wavelength of coherent radiation  $\lambda_1 = 532$  nm and different exposure times after it was determined. The samples were investigated immediately after irradiation, 12 hours, 24 hours and 456 hours ( $\approx 19$  days) after irradiation.

For the purity of the experiment, the samples were also investigated without irradiation, since the rise of the capillary column is influenced by external factors: atmospheric pressure, air temperature and humidity in the room. During the experiment, it was found that, regardless of external conditions, an increase in capillarity is observed in all samples of irradiated fibers. That is, the effect obtained is preserved.

To analyze the results obtained, the relative height of the liquid column in the sample was determined:

$$\delta = \frac{h_{\lambda,t}}{h_0}$$

where  $h_{\lambda,t}$  is the height of the capillary column in the irradiated sample,  $h_0$  – in the unirradiated bundle of aramid fiber. The diagram "relative height – exposure time" (Fig.3) illustrates well the fact that the effect obtained is not temporary. At first, there is a slight drop in the capillarity of the fiber (from 0 to 12 hours), but then this value takes on a stationary value.

**Fig.3.** Diagram of the dependence of the relative height of the capillary column in the fiber on the time elapsed after exposure to laser radiation

To analyze the dependence of laser radiation effectiveness on the exposure time, aramid filaments were treated with a laser ( $\lambda = 532$  nm) with different exposure times on the sample: 10, 30, 60, 180 and 300 seconds, respectively. For a visual comparison of the data obtained, a diagram "capillary column height – irradiation time" was plotted, shown in Fig.4. The analysis of the obtained results

showed that there is an increase in the capillarity of the aramid fiber depending on the irradiation time. However, there is a certain threshold of the irradiation efficiency, after which the height of the capillary liquid column stops changing. Apparently, this is due to the fact that with a constant radius of capillary tubes in aramid fibers, the contact angle reaches its limiting value.

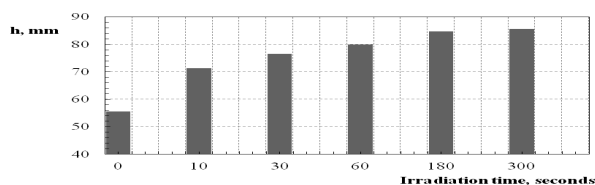


Fig. 4. "Capillary column height – irradiation time" diagram

Taking into account that the radius of the capillary  $r_0 \approx 0.16$  mm does not change when the fiber is irradiated, and the remaining parameters included in the expression are determined only by external conditions and, using the data on the height of liquid rise in the capillary with a change in the irradiation dose, the contact angle was calculated for every case. Fig. 5 shows a graph of the aramid fiber wetting contact angle dependence on the irradiation time of the sample.

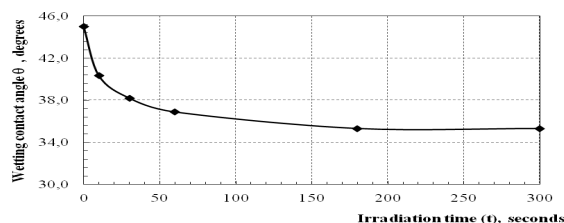


Fig. 5. Curve of the dependence of the contact angle of aramid fiber wetting on the irradiation time

The analysis of the obtained results showed that there is an increase in the capillarity of the aramid fiber depending on the irradiation time. However, there is a certain threshold of the irradiation efficiency, after which the height of the capillary liquid column stops changing. Apparently, this is due to the fact that with a constant radius of cap-

illary tubes in aramid fibers, the contact angle reaches its limiting value.

Taking into account that the radius of the capillary  $r_0 \approx 0.16$  mm does not change when the fiber is irradiated, and the remaining parameters included in the expression are determined only by external conditions and, using the data on the height of liquid rise in the capillary with a change in the irradiation dose, the contact angle was calculated for every case. Fig. 5 shows a graph of the aramid fiber wetting contact angle dependence on the irradiation time of the sample.

Obviously, with an increase in the irradiation time, an increase in the height of the capillary column rise is observed, which is due to a decrease in the contact angle of wetting. Thus, irradiation of the aramid fibers improves the wettability of the aramid fibers, which improves the impregnation of the aramid filler with the binder component and creates a strong bond between the fiber and the matrix.

To study the effect of laser radiation on the strength of a para-aramid fiber and determine the breaking load, using the INSTRON electromechanical testing machine, in the first series of experiments, individual threads were tested for breaking after 20 seconds of irradiation in the visible part of the electromagnetic radiation spectrum ( $\lambda_1 = 532 \pm 10$  nm and  $\lambda_2 = 410 \pm 10$  nm) using solid-state semiconductor lasers. An unirradiated thread was used as a control sample.

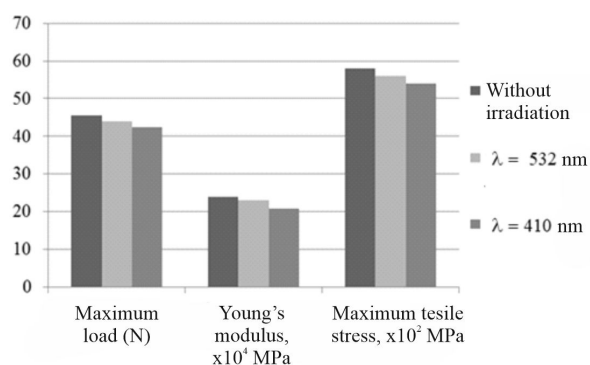
In automatic mode, the maximum breaking load was determined, which determines the strength of the material, Young's modulus and maximum tensile stress (elastic properties of the material). For greater clarity of the effect of laser irradiation on the characteristics of aramid filaments, the average values of the parameters recorded in the experiment were summarized in one Table 2.

Based on the data in Table 2, a diagram was built, presented in Fig. 6.

Table 2. Average values of mechanical characteristics of aramid thread at break

Sample type	Maximum load (N)	Young's modulus (MPa)	Maximum tensile stress (MPa)
Without irradiation	45,57	238378,28	5802,25
$\lambda_1 = 532$ nm	44,00	229985,53	5602,05
$\lambda_2 = 410$ nm	42,42	208064,52	5401,39





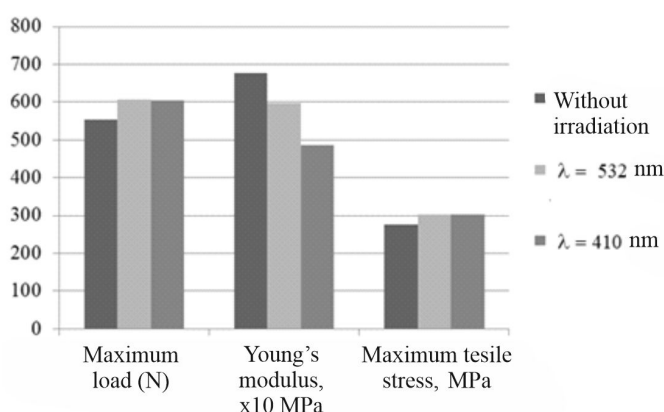
**Fig. 6.** Diagram of elastic-strength characteristics of threads before and after irradiation

Thus, from the results obtained, it follows that under the influence of electromagnetic radiation, the elastic-strength characteristics of the aramid fiber decrease.

In the second series of experiments, tensile tests were performed on strips of aramid fabric 10 mm wide. Strips not exposed to laser action were used as control samples. For greater clarity of the effect of laser irradiation on strips of aramid tissue characteristics, the average values of the parameters recorded in the experiment were summarized in one Table 3. Based on the data in Table 3, the diagram presented in Fig. 7 was built.

**Table 3.** Average values of mechanical characteristics of aramid fabric at break

Sample type	Maximum load (N)	Young's modulus (MPa)	Maximum tensile stress (MPa)
Without irradiation	553,84	6775,25	276,92
$\lambda_1 = 532$ nm	607,48	5983,41	303,74
$\lambda_2 = 410$ nm	603,85	4863,02	301,92



**Fig. 7.** Diagram of elastic-strength characteristics of aramid tissue before and after irradiation

### Conclusion

Thus, from the results obtained, it follows that under the influence of electromagnetic radiation, the elastic-strength characteristics of aramid fabric with twill weave threads noticeably change the mechanical properties of the material.

Apparently, the decrease in the strength characteristics of individual aramid threads and their growth in the case of exposure to tissue samples is due to the fact that under the action of electromagnetic radiation, the destruction of covalent bonds between the surface atoms of the fibers is observed and leads to the formation of surface radicals. In a tissue sample, under the influence of laser radiation,

covalent bonds are partially restored between the surface atoms of adjacent threads. As a result, the strength increases markedly, but the elasticity of the sample decreases.

Taking into account the nature of the effect of laser radiation on aramid fibers and fabrics, it seems possible to develop a low-cost and relatively inexpensive method and technology for modifying aramid fiber using laser radiation.

### References

- Slugin, I. V. (2006). Aramid threads Rusal for composite materials for structural purposes. *Khimicheskije volokna*, 1, 19–21. (In Russ.).

2. Ignatova, A. V., Dolganina, N. Yu., Sapozhnikov, S. B. & Shabley, A. A. (2017). Surface treatment of aramid fabric and its effect on the mechanics of frictional interaction of threads. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mekhanika*, 4, 121–137. (In Russ.).

3. Ibatullina, A. R. & Sergeeva, E. A. (2012). Methods of investigation of surface and physico-mechanical characteristics of aramid fibers in the process of creating composite materials. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 15(11), 113–117. (In Russ.).

4. Pleskachevskiy, Yu. M., Smirnov, V. V & Makarenko, V. M. (1991). Introduction to Radiation Materials Science of Polymer Composites. Minsk: Navuka i tekhnika. P. 190. (In Russ.).

5. Ten, E. V. & Golovina, E. A. (2006). Investigation of ionizing effects on improving the properties of synthetic fibers. *Polzunovskiy al'manakh*, 3, 107–109. (In Russ.).

6. Ivanova, A. S., Krivenko, E. A. & Golovina, E. A. (2007). Technology for creating a load-bearing shell of a solid-propellant rocket engine body with modification of the surface of aramid fibers and thermal protection. *Polzunovskiy al'manakh*, 1–2, 66–71. (In Russ.).

7. Abdullin, I. Sh., Zheltukhin, V. S., Sagbiev, I. R. & Shaekhov, M. F. (2007). Modification of Nanolayers in High-Frequency Low-Pressure Plasma. Kazan: Kazan Technological University Publishing. P. 355. (In Russ.).

8. Sergeeva, E. A. & Gainutdinova, A. R. (2016). Plasma hydrophilization of aramid fabric to create ballistic composites. *Dizayn. Materialy. Tekhnologiya*, 1, 80–83. (In Russ.).

9. Sergeeva, E. A., Grishanova, I. A. & Abdullin, I. Sh. (2010). Effect of HFC-discharge plasma on the physical and mechanical properties of fibers and composite materials. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 7, 109–112. (In Russ.).

10. Ovechkin, S. V., Ananyin, S.V., Andrukhova, O. V. & Popov, I. A. (2021). Influence of coherent radiation on the strength of aramid fibers and tissues. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 233–238. (In Russ.).

#### Information about the authors

O. V. Andrukhova – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

S. V. Ovechkin – Technical Engineer, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

T. V. Andrukhova – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor, Altai State University.

T. M. Zhukovskaya – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

S. L. Kustov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

L. V. Nauman – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

#### Список литературы

1. Слугин И.В. Арамидные нити Русар для композиционных материалов конструкционного назначения // Химические волокна. 2006. № 1. С. 19–21.

2. Игнатова А.В., Долганина Н.Ю., Сапожников С.Б., Шаблей А.А. Поверхностная обработка арамидной ткани и ее влияние на механику фрикционного взаимодействия нитей // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2017. № 4. С. 121–137.

3. Ибатуллина А.Р., Сергеева Е.А. Методы исследования поверхностных и физико-механических характеристик арамидных волокон в процессе создания композиционных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 11. С. 113–117.

4. Плескачевский Ю.М., Смирнов В.В., Макаренко В.М. Введение в радиационное материаловедение полимерных композитов. Мн.: Наука і тэхшка, 1991. 191 с.

5. Тен Е.В., Головина Е.А. Исследование ионизирующего воздействия на улучшение свойств синтетических волокон // Ползуновский альманах. 2006. № 3. С. 107–109.

6. Иванова А.С., Кривенко Е.А., Головина Е.А. Технология создания силовой оболочки корпуса твердотопливного ракетного двигателя с модификацией поверхности арамидных волокон и теплозащитой // Ползуновский альманах. 2007. № 1-2. С. 66–71.

7. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Сагбиев И.Р., Шаехов М.Ф. Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления. Казань, КГТУ, 2007. 355 с.

8. Сергеева Е.А., Гайнутдинова А.Р. Плазменная гидрофилизация арамидной ткани для создания баллистических композитов // Дизайн. Материалы. Технология. 2016. № 1. С. 80–83.

9. Сергеева Е.А., Гришанова И.А., Абдуллин И.Ш. Влияние плазмы ВЧЕ-разряда на физико-механические свойства волокон и композиционных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 7. С. 109–112.

10. Овечкин С.В., Ананьин С.В., Андрухова О.В., Попов И.А. Влияние когерентного излучения на прочность арамидных волокон и тканей // Ползуновский вестник. 2021. № 2. С. 233–238.

#### **Информация об авторах**

*О. В. Андрухова – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского го-*

*сударственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*С. В. Овечкин – инженер-техник Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*Т. В. Андрухова – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского государственного университета.*

*Т. М. Жуковская – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*С. Л. Кустов – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физики Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*Л. В. Науман – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 10.12.2021; одобрена после рецензирования 11.01.2022; принята к публикации 21.01.2022.

The article was received by the editorial board on 10 Dec. 21; approved after reviewing 11 Jan. 22; accepted for publication 21 Jan. 22.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 621.791:621.771

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.015

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОДИФфуЗИОННОГО БОРОСИЛИЦИРОВАНИЯ  
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СТАЛИ 30ХГСА****Сергей Геннадьевич Иванов<sup>1†</sup>, Алексей Михайлович Гурьев<sup>2</sup>, Михаил Алексеевич Гурьев<sup>3</sup>,  
Иван Владимирович Сентябов<sup>4</sup>, Евгения Владимировна Черных<sup>5</sup>**<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия<sup>2</sup> Уханьский текстильный университет, ул. ФангЖи, 1, 430073, Ухань, КНР<sup>1</sup> serg225582@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249><sup>2</sup> gurievam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877><sup>3</sup> gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787><sup>4</sup> ru.0908@mail.ru<sup>5</sup> jane\_5@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1128-8471>

**Аннотация.** В работе представлены исследования микроструктуры и микротвердости боросилицированных диффузионных слоев на стали 30ХГСА. Диффузионные покрытия на цилиндрических образцах из стали 30ХГСА получены одновременным диффузионным насыщением бором, хромом, титаном и кремнием. Металлографический анализ осуществляли при помощи металлографического микроскопа «Carl Zeiss Axio Observer Z1m» и программного комплекса «ThixoMet PRO». Проведенные исследования показали, что в случае введения в насыщающую смесь для борирования карбида кремния SiC в количестве 10 масс. %, на поверхности стали 30ХГСА формируется диффузионный слой, представляющий собой твердый раствор кремния в  $\alpha$ -железе, что подтверждается значением микротвердости на уровне 180–186 HV<sub>0,1</sub>. При закалке диффузионно-упрочненной стали 30ХГСА твердость диффузионных покрытий также возрастает: твердость борированного слоя при закалке возрастает на 25 % по сравнению с незакаленным слоем, тогда как твердость боросилицированного слоя возрастает в 2,7 раза. При этом боросилицированный слой, имея более низкую твердость, в большей степени способен к приработке в условиях трения скольжения и при наличии агрессивных растворов солей, при которых работают опорные подшипники буровых установок.

**Ключевые слова:** борирование, боросилицирование, химико-термическая обработка, диффузионный слой, упрочнение, сталь, износостойкость, микротвердость.

**Благодарности:** Исследования выполнены в Центре коллективного пользования АлтГТУ.

**Для цитирования:** Иванов С.Г., Гурьев А.М., Гурьев М.А., Сентябов И.В., Черных Е.В. Исследование влияния термодиффузионного боросилицирования на структуру и свойства стали 30ХГСА // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 1. С. 132–139. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.015.

Original article

**STUDY OF THE INFLUENCE OF THERMAL DIFFUSION BOROSILICONIZATION  
ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF STEEL 30KhGSA****Sergey G. Ivanov<sup>1†</sup>, Alexey M. Guryev<sup>2</sup>, Mikhail A. Guryev<sup>3</sup>, Ivan V. Sentyabov<sup>4</sup>,  
Evgeniya V. Chernykh<sup>5</sup>**<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia<sup>2</sup> Wuhan Textile University, FangZhi Road, 1, Wuhan, 430073, China<sup>1</sup> serg225582@mail.ru<sup>†</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249><sup>2</sup> gurievam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877><sup>3</sup> gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787><sup>4</sup> ru.0908@mail.ru<sup>5</sup> jane\_5@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1128-8471>

**Abstract.** The paper presents studies of the microstructure and microhardness of borosiliconized diffusion layers on steel 30KhGSA. Diffusion coatings on cylindrical specimens of 30KhGSA steel were obtained by simultaneous diffusion saturation with boron, chromium, titanium, and silicon. Metallographic analysis was carried out using «Carl Zeiss Axio Observer Z1m» metallographic microscope and the «ThixoMet PRO» software package. The conducted studies have shown that in the case of introducing silicon carbide SiC into the saturating mixture for borating in an amount of 10 wt. %, a diffusion layer is formed on the surface of steel 30KhGSA, which is a solid solution of silicon in  $\alpha$ -iron, which is confirmed by the value of microhardness at the level of 180–186 HV<sub>0.1</sub>. During hardening of diffusion-hardened steel 30KhGSA, the hardness of diffusion coatings also increases: the hardness of the borated layer during hardening increases by 25 % compared to the non-hardened layer, while the hardness of the borosiliconized layer increases by 2.7 times. At the same time, the borosiliconized layer, having a lower hardness, is more capable of running in under conditions of sliding friction and in the presence of aggressive salt solutions, in which the thrust bearings of drilling rigs operate.

**Keywords:** boriding, borosiliconation, chemical-thermal treatment, diffusion layer, hardening, steel, wear resistance, microhardness.

**Acknowledgements:** The studies were carried out at the Center for Collective Use of AltSTU.

**For citation:** Ivanov, S. G., Guryev, A. M., Guryev, M. A., Sentyabov, I. V. & Chernykh, E. V. (2022). Study of the influence of thermal diffusion borosiliconization on the structure and properties of steel 30KhGSA. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 1(19), 132–139. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.015.

## Введение

Известно, что в условиях эксплуатации внешним высокоинтенсивным воздействиям максимально подвергнуты поверхности деталей и инструментов, работоспособность которых определяется физико-химическими и механическими свойствами поверхностных слоев. В связи с этим разработка технологий поверхностного упрочнения, позволяющая существенно повысить эксплуатационные характеристики материалов, оказывается одной из актуальных проблем современного материаловедения.

Широко используемым способом поверхностной обработки для упрочнения сталей и сплавов на основе железа является химико-термическая обработка (ХТО). Методы ХТО, изменяя состояние и структуру рабочей поверхности материала, повышают срок его службы за счет образования более устойчивых при нагреве соединений (карбидов, нитридов, боридов), имеющих также более высокие показатели износо- и коррозионной стойкости [1-6]. Наиболее изученным и перспективным методом ХТО является диффузионное борирование. Благодаря применению диффузионных боридных покрытий, сформированных в процессе ХТО, обеспечивается высокая износостойкость, теплостойкость и коррозионная стойкость стальных изделий [7]. Однако боридным покрытиям свойственна высокая хрупкость, которая ограничивает область их применения.

В настоящее время большое значение придается упрочнению поверхности путем комбинированного насыщения бором совместно с другими элементами [8-11]. Традиционные и

наиболее эффективные процессы термодиффузионного насыщения – силицирование, алитирование, хромирование, боросилицирование, борохромирование, бороалитирование, бороазотирование [6].

Особый научный и производственный интерес представляют исследования процессов комплексного насыщения стали бором совместно с кремнием. Эксперименты показали, что отличающиеся по структуре диффузионные слои с различным соотношением боридных и силицидных фаз в значительной степени влияют на сопротивление хрупкому разрушению поверхностных слоев деталей [12, 13].

Имеются исследования, направленные на изучение одновременного диффузионного насыщения сталей хромом, титаном и бором, что позволяет повысить скорость формирования диффузионного слоя в среднем на 10-15 % по сравнению с двухкомпонентным насыщением бором и хромом [14].

Целью данной работы является исследование микроструктуры и микротвердости боросилицированных диффузионных слоев на стали 30ХГСА.

## Методика и материалы

В настоящей работе проведен анализ микроструктуры диффузионных покрытий на среднелегированной высокоуглеродистой конструкционной стали 30ХГСА. Сталь 30ХГСА относится к высококачественным сплавам, применяемым для ответственных конструкций и различных деталей [15]. Нанесение на поверхность изделий для буровой техники (втулки,

опорные подшипники) защитного боридного покрытия, обладающего высокими показателями твердости и износостойкости при адгезионном, абразивном износах, в том числе и в коррозионно-активных средах, позволит значительно повысить ресурс работы бурового оборудования, что крайне актуально в нынешних экономических условиях.

Диффузионные покрытия на цилиндрических образцах из стали 30ХГСА диаметром 25 мм и высотой 40 мм получены одновременным диффузионным насыщением бором, хромом, титаном и кремнием. В качестве насыщающей среды использовали обмазку следующего состава: 45 масс. %  $B_4C$ +15 масс. %  $TiB_2$ +25 масс. %  $CrB_2$ +10 масс. %  $SiC$  +5 масс. %  $NH_4Cl$ , разведенную в воде. На образцы наносили слой обмазки толщиной 5 мм и просушивали на воздухе в течение 24ч. Насыщение проводили в предварительно нагретой до 950 °С камерной печи типа СНОЛ, оснащенной ПИД-регулятором «Термодат 16-Е3». Время выдержки при температуре насыщения составляло 2,5 ч. По окончании выдержки часть образцов извлекали из печи и охлаждали на спокойном воздухе, другую часть подвергали закалке с температуры насыщения с последующим низким отпуском при температуре 200 °С в течение 2 ч. После остывания образцов, остатки насыщающей обмазки смывали водой,

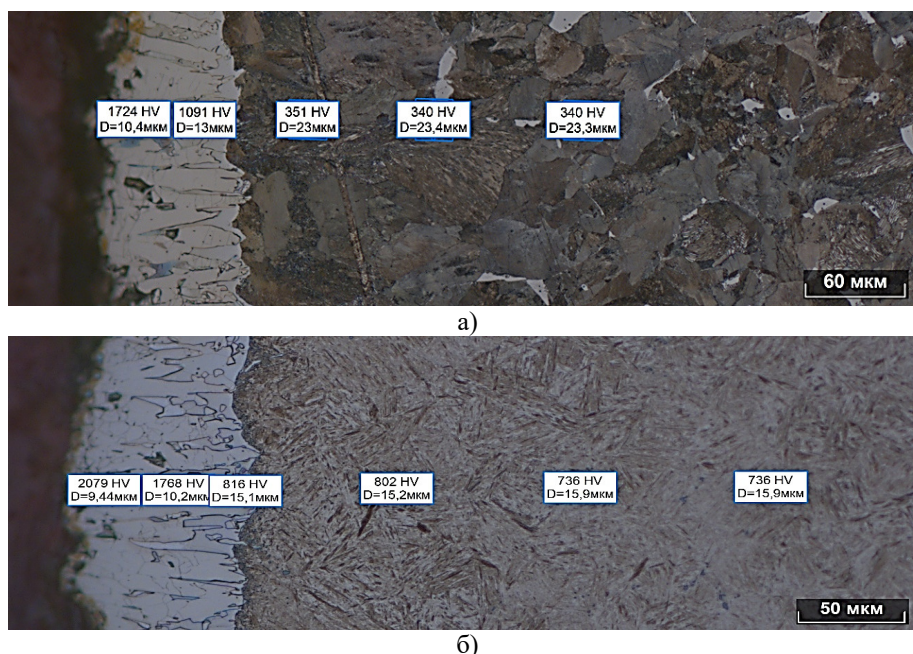
затем образцы промывали в кипящем мыльно-содовом растворе [16-21].

Из приготовленных образцов вырезали темплеты для металлографического анализа. Вырезку темплетов осуществляли на прецизионном отрезном станке «Microcut-201», затем осуществляли запрессовку темплетов в бакелитовый компаунд при помощи металлографического прессы «MetaPress». Шлифовку и полировку осуществляли на автоматическом шлифовально-полировальном станке «DigiPrep-P».

Металлографический анализ осуществляли при помощи металлографического микроскопа «Carl Zeiss Axio Observer Z1m» и программного комплекса «ThixoMet PRO» по методикам [22-28].

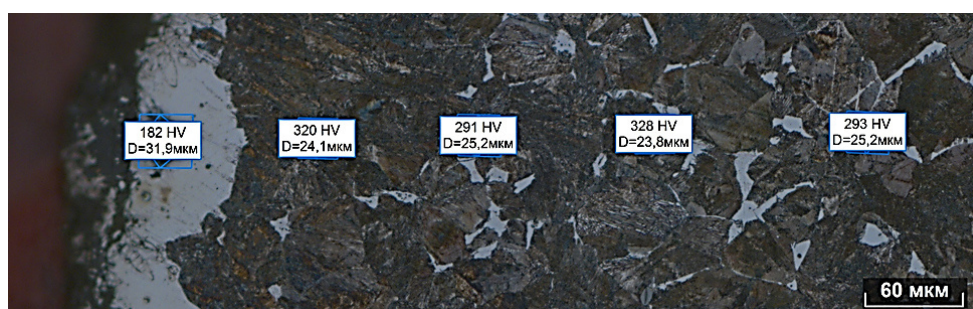
### Результаты и обсуждения

Микроструктура полученных диффузионных покрытий представлена на рисунках 1 и 2. Графики распределения микротвердости по сечению диффузионного слоя представлены на рисунке 3. Микротвердость основного материала для образцов, охлажденных на воздухе, составила  $335 \pm 5$  HV, для термообработанных образцов микротвердость сердцевины находилась на уровне  $706 \pm 23$  HV.

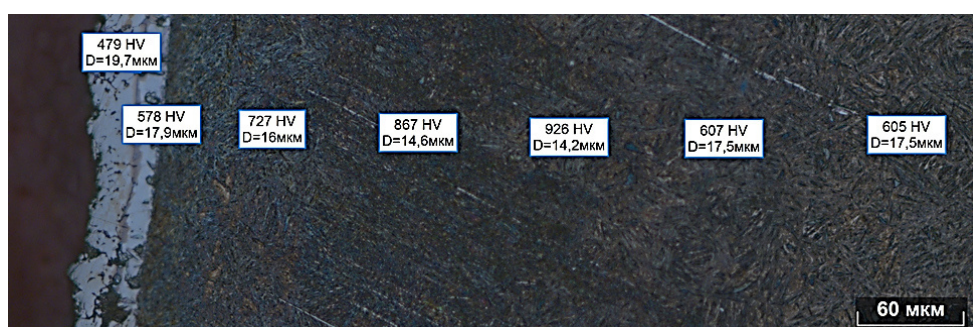


**Рис.1.** Микроструктура диффузионного покрытия, полученного одновременным насыщением бором, хромом и титаном с отметками значений микротвердости по сечению диффузионного покрытия на стали 30ХГСА: а) образцы, охлажденные на воздухе, б) образцы, после закалки и отпуска

**Fig.1.** The microstructure of the diffusion coating obtained by simultaneous saturation with boron, chromium and titanium with marks of microhardness values along the cross section of the diffusion coating on steel 30KhGSA: a) samples cooled in air, b) samples after quenching and tempering



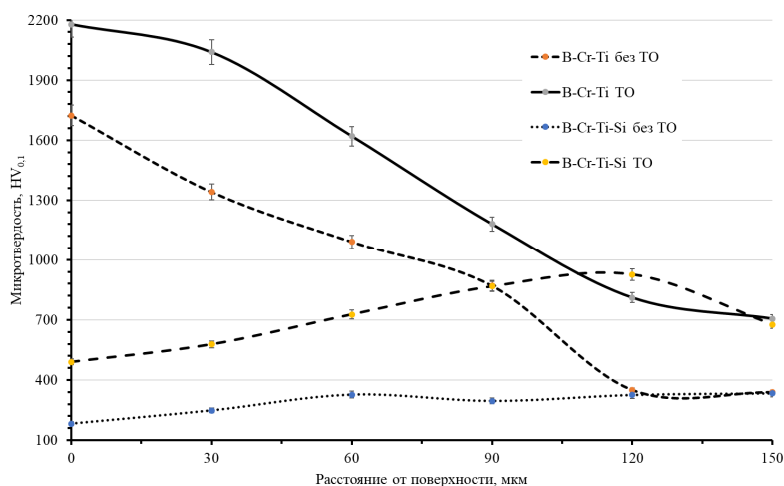
а)



б)

**Рис.2.** Микроструктура диффузионного покрытия, полученного одновременным насыщением бором, хромом, титаном и кремнием с отметками значений микротвердости по сечению диффузионного покрытия на стали 30ХГСА: а) образцы, охлажденные на воздухе, б) образцы, после закалки и отпуска

**Fig.2.** The microstructure of the diffusion coating obtained by simultaneous saturation with boron, chromium, titanium and silicon with marks of microhardness values along the cross section of the diffusion coating on steel 30KhGSA: a) samples cooled in air, b) samples after quenching and tempering



**Рис.3.** Распределение микротвердости по сечению диффузионного покрытия на стали 30ХГСА

**Fig.3.** Distribution of microhardness over the cross section of the diffusion coating on steel 30KhGSA

### Заклучение

Проведенные исследования показали, что в случае введения в насыщающую смесь для борирования карбида кремния SiC в количестве

10 масс. %, на поверхности стали 30ХГСА формируется диффузионный слой, представляющий собой твердый раствор кремния в  $\alpha$ -железе, что подтверждается значением микротвердости на уровне 180–186 HV<sub>0.1</sub>. При закалке

ке диффузионно-упрочненной стали 30ХГСА твердость диффузионных покрытий также возрастает: твердость борированного слоя при закалке возрастает на 25 % по сравнению с незакаленным слоем, тогда как твердость боросилицированного слоя возрастает в 2,7 раза. При этом боросилицированный слой, имея более низкую твердость, в большей степени способен к приработке в условиях трения скольжения и при наличии агрессивных растворов солей, при которых работают опорные подшипники буровых установок.

### Список литературы

1. Ляхович Л.С., Ворошнин Л.Г., Панич Г.Г., Щербаков Э.Д. Многокомпонентные диффузионные покрытия. Минск: Наука и техника, 1974. 288 с.
2. Крукович М.Г., Прусаков Б.А., Сизов И.Г. Пластичность борированных слоев. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 384 с.
3. Ляхович Л.С., Ворошнин Л.Г., Щербаков Э.Д., Панич Г.Г. Силицирование металлов и сплавов. Минск: Наука и техника, 1972. 280 с.
4. Ворошнин Л.Г. Современные износостойкие диффузионные покрытия // Перспективы развития поверхностного и объемного упрочнения сплавов: сборник науч. тр., посвященный 40-летию кафедры «Материаловедение в машиностроении». Минск: БНТУ, 2004. С. 10–21.
5. Ворошнин Л.Г. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Спр. / Под ред. Л. С. Ляховича. М.: Металлургия, 1981. 424 с.
6. Ворошнин Л.Г., Ляхович Л.С. Борирование стали. М.: Металлургия, 1978. 239 с.
7. Гурьев М.А., Гурьев А.М., Иванов С.Г., Черных Е.В. Влияние химического состава стали на структуру и свойства диффузионных покрытий, полученных одновременным насыщением бором, хромом и титаном конструкционных сталей // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2021. Т. 18, № 2. С. 236–243.
8. Ivanov S.G., Guriev A.M., Starostenkov M.D., Ivanova T.G., Levchenko A.A. Special features of preparation of saturating mixtures for diffusion chromoborating // Russian Physics Journal. 2014. V.57, N 2. P. 266–269.
9. Sizov I.G., Mishigdorzhijn U.L., Makharov D.M. A study of thermocycling boroaluminizing of carbon steels // Metal Science and Heat Treatment. 2012. V. 53, N 11–12. P. 592–597.
10. Сизов И.Г., Полянский И.П., Мишигдоржийн У.Л., Махаров Д.М. Влияние состава насыщающих обмазок на структуру и свойства бoroалитированного слоя // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2013. № 1 (58). С. 22–25.
11. Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н., Семенов А.П., Прусаков Б.А., Новакова А.А., Коробков Н.В., Целовальников Б.И. Способ комбинированного борирования углеродистой стали. Патент. RU 2210617, 20.08.2003.
12. Ситкевич М.В., Старовойтова Е.М. Диффузионное насыщение стальных деталей элементами комплексов В-Si, В-С-N в порошках и обмазках без использования специального оборудования // Упрочняющие технологии и покрытия. 2006. № 11 (23). С. 19–24.
13. Ситкевич М.В., Старовойтова Е.М., Кузменко Н.Н. Использование борирования и боросилицирования при различных параметрах для повышения свойств сталей // Металлургия : республиканский межведомственный сборник научных трудов / редкол.: В. И. Тимошпольский (гл. ред) [и др.]. Минск : БНТУ, 2008. Вып. 31. С. 342–349.
14. Иванов С.Г. Развитие теоретических и технологических основ химико-термической обработки сталей и сплавов с применением совмещенного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном: дис. докт. технич. наук. Барнаул, 2020. 356 с.
15. Все о стали 30ХГСА – состав, характеристики, сфера применения, достоинства и недостатки [Электронный ресурс] / Официальный сайт <https://areal-metal.ru/spravka/stal-30hgsa>. Дата обращения 13.03.2022.
16. Ivanov S.G., Garmayeva I.A., Guriev M.A., Guriev A.M., Starostenkov M.D. Features of multicomponent saturation alloyed by steels // Advances in Mechanical Engineering. Part of the Lecture Notes in Mechanical Engineering book series. Cham. 2015. С. 49–53.
17. Власова О.А., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Кошелева Е.А., Гурьев А.М. Повышение прочности диффузионных карбоборидных покрытий термоциклированием в процессе их получения // В сб.: Наука и молодежь – 2007 (НиМ – 2007). 2007. С. 110–112.
18. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Черных Е.В., Иванова Т.Г. Химико-термическая обработка материалов для режу-



шего инструмента. Известия высших учебных заведений // Черная металлургия. 2015. Т. 58, № 8. С. 578–582.

19. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Лыгденев Б.Д., Земляков С.А., Власова О.А., Кошелева Е.А., Гурьев М.А. Способ упрочнения деталей из конструкционных и инструментальных сталей. Пат. RU 2345175 С1, 27.01.2009. Заявл. № 2007112368/02 от 03.04.2007.

20. Иванов С.Г., Гурьев М.А., Иванов А.Г., Гурьев А.М. Влияние добавок легирующих элементов в обмазку на процессы комплексного многокомпонентного диффузионного насыщения стали // Современные наукоемкие технологии. 2010. № 7. С. 170–172.

21. Иванов С.Г., Гармаева И.А., Гурьев А.М. Оценка скорости диффузии бора и хрома при различных режимах диффузионного упрочнения поверхности стали Ст3 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т. 9, № 2. С. 248–251.

22. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Русакова А.В., Гурьев М.А., Старостенков М.Д. Микроструктура поверхности многокомпонентных диффузионных покрытий на основе бора // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10, № 1. С. 130–133.

23. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Земляков С.А., Гурьев М.А., Романенко В.В. Особенности методики подготовки образцов для автоматического анализа карбидной фазы стали x12ф1 после цементации в вакууме с применением программного комплекса "Thixomet PRO" // Ползуновский вестник. 2020. № 2. С. 165–168.

24. Гурьев М.А., Иванов С.Г., Гурьев А.М., Кошелева Е.А., Черных Е.В. Выявление фазового состава боридных покрытий методами цветного травления // Ползуновский альманах. 2020. № 3. С. 19–23.

25. Иванов С.Г., Гурьев М.А., Гурьев А.М., Романенко В.В. Фазовый анализ боридных комплексных диффузионных слоев на углеродистых сталях при помощи цветного травления // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2020. Т. 17, № 1. С. 74–77.

26. Guriev A.M., Mei S.Q., Guriev M.A., Chernykh E.V., Ivanov S.G. Investigation of the microstructure of diffusion coatings of carbon steel obtained by simultaneous diffusion saturation with boron, chromium and titanium // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. P. 012077.

27. Гурьев А.М., Гурьев М.А., Земляков С.А., Иванов С.Г. Выявление особенностей морфологии и фазового состава сталей методами специального металлографического травления // В сб. тезисов XVI Международной школы-семинара «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах». Под ред. М.Д. Старостенкова. 2020. С. 83–84.

28. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Земляков С.А., Гурьев М.А. Методика пробоподготовки образцов высоколегированных сталей для автоматического анализа карбидной фазы // Ползуновский вестник. 2020. № 3. С. 102–105.

### Информация об авторах

*С. Г. Иванов – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, доцент, заведующий лабораторией микроскопии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*А. М. Гурьев – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, профессор Уханьского текстильного университета.*

*М. А. Гурьев – кандидат технических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*И. В. Сентябов – студент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*Е. В. Черных – кандидат физико-математических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

### References

1. Lyakhovich, L. S., Voroshnin, L. G., Panich, G. G. & Shcherbakov, E. D. (1974). *Mnogokomponentnyye diffuzionnyye pokrytiya*. Minsk: Nauka i tekhnika. P. 288. (In Russ.).

2. Krukovich, M. G., Prusakov, B. A. & Sizov, I. G. (2010). *Plastichnost' borirovannykh sloyev*. M.: FIZMATLIT. P. 384. (In Russ.).

3. Lyakhovich, L. S., Voroshnin, L. G., Shcherbakov, E. D. & Panich, G. G. (1972). *Silitsirovaniye metallov i splavov*. Minsk: Nauka i tekhnika. P. 280. (In Russ.).

4. Voroshnin, L. G. (2004). *Sovremennyye iznosostoykiye diffuzionnyye pokrytiya*. Perspektivnyye

- tivy razvitiya i ob'yemnogo uprochneniya splavov: sbornik nauch. tr., posvyashchennyy 40-letiyu kafedry «Materialovedeniye v mashinostroyenii». Minsk: BNTU. 10–21. (In Russ.).
5. Voroshnin, L. G. (1981). Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov. Spr. Pod red. L. S. Lyakhovicha. M.: Metallurgiya. P. 424. (In Russ.).
6. Voroshnin, L. G. & Lyakhovich, L. S. (1978). Borirovaniye stali. M.: Metallurgiya. P. 239. (In Russ.).
7. Guriev, M. A., Guriev, A. M., Ivanov, S. G. & Chernykh, E. V. (2021). Vliyaniye khimicheskogo sostava stali na strukturu i svoystva diffuzionnykh poverkhnostey, odnovremennym nasyshcheniyem borom, khromom i titanom. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 18(2), 236–243. (In Russ.).
8. Ivanov, S. G., Guriev, A. M., Starostenkov, M. D., Ivanova, T. G. & Levchenko A. A. (2014). Special features of preparation of saturating mixtures for diffusion chromoborating. *Russian Physics Journal*, 57(2), 266–269.
9. Sizov, I. G., Mishigdorzhijn, U. L. & Makharov, D. M. (2012). A study of thermocycling boroaluminizing of carbon steels. *Metal Science and Heat Treatment*, 53(11-12), 592–597.
10. Sizov, I. G., Polyanskiy, I. P., Mishigdorzhijn, U. L. & Makharov, D. M. (2013). Vliyaniye sostava nasyshchayushchikh obmazok na strukturu i svoystva boroalitivogo sloya. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovaniye, instrumenty)*, 58(1). 22–25. (In Russ.).
11. Sizov, I. G., Smirnyagina, N. N., Semenov, A. P., Prusakov, B. A., Novakova, A. A., Korobkov N. V. & Tseloval'nikov, B. I. Sposob kombinirovannogo borirovaniya uglerodistoy stali. Patent. RU 2210617, 20.08.2003. (In Russ.).
12. Sitkevich, M. V. & Starovoytova, E. M. (2006). Diffuzionnoye nasyshcheniye stal'nykh ukrasheniy kompleksov B-Si, B-C-N v poroshkakh i obmazkakh bez ispol'zovaniya spetsial'nogo oborudovaniya. *Uprochnyayushchiye tekhnologii i pokrytiya*, 23(11), 19–24. (In Russ.).
13. Sitkevich, M. V., Starovoytova, E. M. & Kuz'menko, N. N. (2008). Ispol'zovaniye borirovaniya i borosilitsirovaniya pri razlichnykh parametrokh dlya priyema svoystv staley. Metallurgiya: respublikanskiy mezhvedomstvennyy sbornik nauchnykh trudov. Minsk: BNTU. 31, 342–349. (In Russ.).
14. Ivanov, S. G. (2020). Razvitiye teoreticheskikh i tekhnologicheskikh osnov khimiko-termicheskoy obrabotki staley i splavov s primeneniye sovmeshchennogo diffuzionnogo nasyshcheniya borom, khromom i titanom: dis. dokt. tekhnich. nauk. Barnaul. P. 356. (In Russ.).
15. Vse o stali 30KHGSA – sostav, kharakteristiki primeneniya, sfera, primeneniye i realizatsiya [Elektronnyy resurs] / Ofitsial'nyy sayt <https://areal-metal.ru/spravka/stal-30hgasa>. Data obrashcheniya 13.03.2022.
16. Ivanov, S. G., Garmayeva, I. A., Guriev, M. A., Guriev, A. M. & Starostenkov, M. D. (2015). Features of multicomponent saturation alloyed by steels. *Advances in Mechanical Engineering. Part of the Lecture Notes in Mechanical Engineering book series. Cham.*, 49–53.
17. Vlasova, O. A., Ivanov, S. G., Guriev, M. A., Kosheleva, E. A. & Guriev, A. M. (2007). Povysheniye prochnosti diffuzionnykh karboridnykh pokrytiy termotsiklirvaniyem v protsesse ikh polucheniya. V sb.: Nauka i molodezh – 2007 (NiM – 2007). C. 110–112.
18. Guriev, A. M., Ivanov, S. G., Guriev, M. A., Chernykh, E. V. & Ivanova, T. G. (2015). Khimiko-termicheskaya obrabotka materialov dlya rezhushchego instrumenta. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya*, 58(8), 578–582. (In Russ.).
19. Guriev, A. M., Ivanov, S. G., Lygdenov, B. D., Zemlyakov, S. A., Vlasova, O. A., Kosheleva, E. A. & Guriev, M. A. Sposobnost' uprochneniya detaley iz konstruktsionnykh i instrumental'nykh staley. Pat. RU 2345175 S1, 27.01.2009. Zayavl. N 2007112368/02 ot 03.04.2007. (In Russ.).
20. Ivanov, S. G., Guriev, M. A., Ivanov, A. G. & Guriev, A. M. (2010). Ispol'zovaniye vkluycheniya legal'nykh elementov v obmazku protsessov kompleksnogo mnogokomponentnogo diffuzionnogo nasyshcheniya stali. *Sovremennyye naukoemykiye tekhnologii*, (7), 170–172. (In Russ.).
21. Ivanov, S. G., Garmayeva, I. A. & Guriev, A. M. (2012). Otsenka skorosti diffuzii bora i khroma pri razlichnykh rezhimakh diffuzionnogo uprochneniya poverkhnosti stali St3. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 9(2), 248–251. (In Russ.).
22. Ivanov, S. G., Guriev, A. M., Rusakova, A. V., Guriev, M. A. & Starostenkov, M. D. (2013). Mikrostruktura poverkhnosti mnogokom-

ponentnykh diffuzionnykh pokrytiy na osnove bora. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 10(1), 130–133. (In Russ.).

23. Ivanov, S. G., Guriev, A. M., Zemlyakov, S. A., Guriev, M. A. & Romanenko, V. V. (2020). Osobennosti metodiki podgotovki obraztsov dlya avtomaticheskogo analiza karbidnoy fazy kh<sub>12</sub>f<sub>1</sub> posle tsementatsii v vakuume s primeneniyem slozhnogo kompleksa "Thixomet PRO". *Polzunovskiy vestnik*, (2), 165–168. (In Russ.).

24. Guriev, M. A., Ivanov S. G., Guriev A. M., Kosheleva E. A. & Chernykh E.V. (2020). Vyyavleniye sostava boridnykh poroshkov tsvetnogo travleniya. *Polzunovskiy al'manakh*, (3), 19–23. (In Russ.).

25. Ivanov, S. G., Guriev, M. A., Guriev, A. M. & Romanenko, V. V. (2020). Fazovyy analiz boridnykh kompleksnykh diffuzionnykh slojev na uglerodistykh stalyakh pri pomoshchi tsvetnogo travleniya. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 17(1), 74–77. (In Russ.).

26. Guriev, A. M., Mei, S. Q., Guriev, M. A., Chernykh, E. V. & Ivanov, S. G. (2019). Investigation of the microstructure of diffusion coatings of carbon steel obtained by simultaneous diffusion saturation with boron, chromium and titanium. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 012077.

27. Guriev, A. M., Guriev, M. A., Zemlyakov, S. A. & Ivanov, S. G. (2020). Vyyavleniye osobennostey morfologii i sochetaniya sostava staleymi chastnykh metallograficheskikh travleniy. Sbornik tezisov XVI Mezhdunarodnoy shkoly-seminara «Evolutsiya defektnykh struktur v kondensirovannykh sredakh». Pod red. M.D. Starostenkova, 83–84. (In Russ.).

28. Ivanov, S. G., Guriev, A. M., Zemlyakov, S. A. & Guriev, M. A. (2020). Metodika probopodgotovki obraztsov vysokolegirovannykh staley dlya avtomaticheskogo analiza karbidnoy fazy. *Polzunovskiy vestnik*, (3), 102–105. (In Russ.).

### **Information about the authors**

*S. G. Ivanov – Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher, Associate Professor, Head of the Laboratory of Microscopy, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

*A. M. Guryev – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of department, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Wuhan Textile University.*

*M. A. Guryev – Candidate of Technical Sciences, Assistant professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

*I. V. Sentyabov – Student, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

*E. V. Chernykh – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.*

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 17.01.2022; одобрена после рецензирования 27.01.2022; принята к публикации 08.02.2022.

The article was received by the editorial board on 17 Jan. 22; approved after reviewing 27 Jan. 22; accepted for publication 08 Feb. 22.

---

Отпечатано в типографии АлтГТУ. Адрес: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 46

Сдано в набор 18.03.2022 г. Подписано в печать 23.03.2022 г. Дата выхода в свет 31.03.2022 г.  
Формат 60x84 1/8 Бумага офсет Гарнитура Таймс Печать цифровая  
Усл. печ. л. 14,88 / Тираж 250 экз. Заказ № 9