

ISSN 1811-1416

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ
ПРОБЛЕМЫ
СОВРЕМЕННОГО
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

Научный журнал
Издается с января 2004 г.

Том 19

Июнь 2022 г.

№ 2

Фундаментальные проблемы современного материаловедения

том 19 №2 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 02.02.2016 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

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.2 (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
Pyshnograï 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.nsmads.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

Ф.И. Иванов, Ю.А. Захаров, Е.В. Исакова

Зарядовые состояние и электрический рельеф поверхности в азиды тяжелых металлов.....149

А.В. Рябых, О.А. Маслова, С.А. Безносюк, М.В. Чикина

Квантово-химический расчет реакции переименования 1,2-дипрет-бутилэтандинимина
аминоуксусной кислотой.....157

**М.П. Кащенко, Н.А. Скорикова, А.Г. Семеновых, А.В. Нефедов,
Н.М. Кащенко, В.Г. Чащина**

Кристонная модель формирования типичных компонент текстуры прокатки металлов
с кубической решеткой.....165

Р.М. Тазиев

Численное исследование свойств поверхностных акустических волн в $YBa_3(PO_4)_3$ кристалле.....172

П.В. Полякова, Ю.А. Баимова

Перемешивание атомов на границе алюминия и титана под действием деформационной
обработки: атомистическое моделирование.....179

Г.М. Полетаев

Влияние ориентации межфазной границы Ti-Al и деформации Ti на скорость
взаимной диффузии при температурах выше температуры плавления Al: молекулярно-
динамическое исследование.....188

М.П. Кащенко, Н.А. Скорикова, Н.М. Кащенко, В.Г. Чащина

Критические размеры диаметров зерен либо отдельных частиц для старта мартенситной
реакции с позиций динамической теории.....197

**В.Е. Громов, С.В. Коновалов, Ю.Ф. Иванов, К.А. Осинцев,
Ю.А. Шлярова, А.Н. Гостевкая**

Структура и свойства ВЭС Кантора FeCoCrNiMn, наплавленного на сплав 5083.....205

Л.Р. Сафина, К.А. Крылова, Ю.А. Баимова

Влияние количества атомов металла на механические свойства композита
никель/скомканный графен.....213

В.А. Плотников, А.В. Гусева, А.С. Грязнов

Исследование реактивных напряжений в сплаве $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$221

И.С. Ясников, Э.А. Аглетдинов, А.В. Данюк

К вопросу о соотношении вкладов различных каналов рождения дислокаций при эволюции дислокационного ансамбля в процессе деформации поликристаллического никеля.....227

РАЗДЕЛ 2. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Е.К. Грачев, А.С. Буйновский, А.В. Муслимова, Е.Ю. Карташов,

А.А. Клопотов, М.Д. Старостенков

Исследование процесса водородного диспергирования сплава (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2.6} в заданном интервале температур и давлений.....233

В.И. Проскуряков, И.В. Родионов, В.А. Кошуро, И.В. Перинская, Л.Е. Куц

Моделирование тепловых процессов в поверхностном слое нержавеющей хромоникелевой стали при лазерном импульсном легировании.....243

Е.С. Прусов, В.Б. Деев, А.В. Аборкин, Д.В. Бокарёв, Е.М. Лесив

Физико-химия рециклинга литых алюмоматричных композитов.....258

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

Исследование структуры и свойств многокомпонентных диффузионных боридных покрытий, формирующихся на поверхности цементованной стали 30ХГСА.....267

Авторский указатель.....276

CONTENTS

SECTION 1. CONDENSED MATTER PHYSICS

- F.I. Ivanov, Yu.A. Zakharov, E.V. Isakova***
Charge states and electric surface relief in heavy metal azides.....149
- A.V. Ryabykh, O.A. Maslova, S.A. Beznosyuk, M.V. Chikina***
Quantum-chemical calculation of the reinitiation of 1,2-ditert-butylethanediiimine
with aminoacetic acid.....157
- M.P. Kashchenko, N.A. Skorikova, A.G. Semenovikh, A.V. Nefedov,
N.M. Kashchenko, V.G. Chashchina***
A cryston model for the formation of typical components of the rolling texture
in a metal with a cubic lattice.....165
- R.M. Taziev***
Numerical study of surface acoustic wave properties in $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3$ crystal.....172
- P.V. Polyakova, J.A. Baimova***
Atomic mixing on the aluminum and titanium interface under compression: atomistic simulation.....179
- G.M. Poletaev***
Effect of Ti–Al interfacial orientation and Ti deformation on the interdiffusion rate
at temperatures above the melting point of Al: a molecular dynamics study.....188
- M.P. Kashchenko, N.A. Skorikova, N.M. Kashchenko, V.G. Chashchina***
Critical dimensions of grain diameters or individual particles for the start of a martensitic reaction
from the dynamic therposition.....197
- V.E. Gromov, S.V. Konovalov, Yu.F. Ivanov, K.A. Osintsev,
Yu.A. Shliarova, A.N. Gostevksaya***
Structure and properties of HEA of Cantor FeCoCrNiMn welded on 5083 alloy.....205
- L.R. Safina, K.A. Krylova, J.A. Baimova***
Effect of the proportion of metal atoms on the mechanical properties
of the nickel/crumpled graphene composite.....213
- V.A. Plotnikov, A.V. Guseva, A.S. Gryaznov***
Investigation of reactive stresses in an alloy $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$221

I.S. Yasnikov, E.A. Agletdinov, A.V. Danyuk

On the relationship of the contributions of different channels for the dislocations storage rate during the evolution of a dislocation ensemble in the process of deformation of polycrystalline nickel.....227

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

E.K. Grachev, A.S. Buynovsky, A.V. Muslimova, E.Yu. Kartashov,

A.A. Klopotov, M.D. Starostenkov

Investigation of the process of hydrogen dispersion of (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2.6} alloy in the set temperature and pressure range.....233

V.I. Proskuryakov, I.V. Rodionov, V.A. Koshuro, I.V. Perinskaya, L.E. Kuts

Modeling of thermal processes in the surface layer of stainless chromium-nickel steel during laser pulsed alloying.....243

E.S. Prusov, V.B. Deev, A.V. Aborkin, D.V. Bokaryov, E.M. Lesiv

Physical chemistry of recycling of cast aluminum matrix composites.....258

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

Investigation of the structure and properties of multicomponent diffusion boride coatings formed on the surface of cemented steel 30KhGSA.....267

Author's index.....276

РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

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.1811-1416.2022.02.001

ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ В АЗИДАХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Фёдор Иванович Иванов^{1†}, Юрий Александрович Захаров², Елена Васильевна Исакова³

^{1, 3} Кузбасский гуманитарно-педагогический институт ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», ул. Циолковского, 23, 654041, Новокузнецк, Россия

² Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, пр. Советский, 18, 650000, Кемерово, Россия

¹ ifi3@yandex.ru[†]

² zaharov@kemsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8141-7873>

³ iselva@yandex.ru

Аннотация. В работе с использованием методов избирательной кристаллизации (декорирования) и оптической микроспектрофотометрии, наблюдением эффекта Келдыша-Франца в нитевидных кристаллах азидов тяжелых металлов (β -PbN₆, AgN₃), исследована топография распределения зарядовых состояний, доменов сильного поля (ДСП), и обсуждены возможные механизмы их образования. Использование методик декорирования на разных уровнях разрешения, выявляемых с помощью оптической и электронной микроскопии, позволило наблюдать электрически активную информационную структуру в азидах свинца и серебра, в которой локализуются процессы, протекающие при энергетических воздействиях радиации, электрического поля и температуры. Картины декорирования в НК АТМ позволили впервые визуализировать сложные элементы электрического микро- и макрорельефа и установить связь электрического рельефа с полями упругих напряжений у дислокаций или в области полос скольжения и оценить напряженность электрических полей создаваемых в этих структурах. Обосновано и доказано существование диффузионно-дрейфового механизма формирования ДСП связанного с разделением заряженных точечных дефектов (вакансий, междоузельных атомов) в полях упругих напряжений, создаваемых структурными дефектами (дислокациями, полосами скольжения или зародышами новой фазы). Исходя из диффузионно-дрейфового механизма формирования доменной электрической структуры в НК β -PbN₆ вокруг дислокаций и полос скольжения, произведена оценка концентрации ионов Pb⁺ или Pb²⁺ в области пространственного заряда краевой дислокации и величины напряженности электрического поля $E \approx 10^6$ В/м в ДСП. Оценена объемная концентрация заряженных частиц из теории Дебая-Хюккеля по формуле $L_D = \sqrt{\epsilon\epsilon_0 kT / (2q_i^2 n)}$, в которой L_D – Дебаевская длина экранирования (определяемая экспериментально), дает величину приблизительно 10^{22} м⁻³, что соответствует поверхностной плотности заряда 10^{14} м⁻², наблюдаемой по картинам декорирования. Наличие ДСП подтверждает сегнетоэлектрическую природу азидов свинца и серебра.

Ключевые слова: нитевидные кристаллы, азиды свинца и серебра, декорирование, зарядовые состояния, домены сильного поля, дислокации, полосы скольжения, сегнетоэлектричество.

Для цитирования: Иванов Ф.И., Захаров Ю.А., Исакова Е.В. Зарядовые состояния и электрический рельеф поверхности в азидах тяжелых металлов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 2. С. 149–156. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.001.

Original article

CHARGE STATES AND ELECTRIC SURFACE RELIEF IN HEAVY METAL AZIDES

Fedor I. Ivanov^{1†}, Yuri A. Zakharov², Elena V. Isakova³

^{1, 3} Kuzbass Humanitarian Pedagogical Institute of Kemerovo State University, Tsiolkovsky Str., 23, Novokuznetsk, 654041, Russia

² 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

[†] ifi3@yandex.ru

² zaharov@kemsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8141-7873>

³ iselva@yandex.ru

Abstract. In the work using the methods of selective crystallization (decoration) and optical microspectrometry, the observation of the Keldysh-Franz effect in filamentous crystals of heavy metal azides (β -PbN₆, AgN₃), the topography of the distribution of charge conditions, strong field domains (CHIP) was investigated, and the possible mechanisms of their formation were discussed. The use of decorating techniques at different levels of resolution detected using optical and electron microscopy made it possible to visualize an electrically active information structure in lead and silver azides, in which the processes occurring under the energy effects of radiation, electric field and temperature are localized. Paintings of decoration in the ATM NC made it possible for the first time to visualize complex elements of the electrical micro- and macro-relief and to establish a connection between the electric relief and the elastic voltage fields at dislocations or in the region of sliding bands. The existence of a diffusion-drift mechanism for the formation of chipboard associated with the separation of charged point defects (vacancies, internode atoms) in fields of elastic stresses created by structural defects (dislocations, sliding bands or embryos of a new phase) has been substantiated and proved. Based on the diffusion-drift mechanism of formation of the blast furnace electrical structure in NK β -PbN₆ around dislocations and sliding bands), the concentration of Pb⁺ or Pb²⁺ ions in the region of the spatial charge of the marginal dislocation and the magnitude of the electric field strength $E \approx 10^6$ V/m in chipboard. The volumetric concentration of charged particles from the Debye-Hückel theory is estimated using the formula $L_D = \sqrt{\epsilon\epsilon_0 kT / (2q_i^2 n)}$ in which L_D is the Debaev shielding length (determined experimentally), are estimated, gives a value of approximately 10^{22} m⁻³, which corresponds to a surface charge density of 10^{14} m⁻² observed in the decoration paintings. The presence of chipboard confirms the ferroelectric nature of lead and silver azides.

Keywords: filamentous crystals, lead and silver azides, decoration, charge conditions, strong field domains, dislocations, sliding bands, ferroelectricity.

For citation: Ivanov, F. I., Zakharov, Yu. A. & Isakova, E. V. (2022). Charge states and electric surface relief in heavy metal azides. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(19), 149–156. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.001.

Введение

Метод избирательной кристаллизации декорирующих веществ для визуализации электрически активных элементов поверхности, нашел обоснованное экспериментальное и теоретическое подтверждение [1, 2]. В методах декорирования основными источниками информации о пространственном распределении активных центров являются картины ранних стадий кристаллизации, наблюдаемые с помощью электронной или оптической микроскопии. На более поздних стадиях осаждения – стадиях миграции и коалесценции декорирующих микрокристаллов – картины декорирования дают

представление об электрическом рельефе поверхности [1].

В наших работах методы декорирования впервые применены для исследования электрического рельефа поверхности НК азидов серебра, свинца и таллия. Тождественность зарядовых структур, выявляемых методами декорирования, с доменами сильного поля [3, 4], создаваемыми внешним электрическим полем в приэлектродных областях или на полосах скольжения, нами была доказана путем прямого наблюдения в этих областях эффекта Келдыша-Франца [5], заключающегося в сдвиге края собственного поглощения в сильном электрическом поле в длинноволновую область. Оценка

напряженности электрического поля проведена по формуле [4]

$$E = \frac{-4\sqrt{2m^*}(W_{33} - \hbar\omega)^{3/2}}{3e\hbar\ln\left[\frac{1-10^{-\Delta D}}{K_0}\right]}, \quad (1)$$

где $m^*=0.5m_0$ – эффективная масса поглощающих свет частиц, m_0 – масса покоя электрона, $W_{33}=3,55$ эВ – ширина запрещенной зоны кристалла, ω – круговая частота падающего света, e – заряд электрона, $\hbar = h/(2\pi)$ – постоянная Дирака, $\Delta D=D_2-D_1$ – изменение оптической плотности для длины волны $\lambda=390$ нм, находится из графика (рис.2),

$$K_0 = \frac{4\sqrt{\hbar\omega(W_{33} - \hbar\omega)}}{\hbar\omega}.$$

Расчет напряженности электрического поля в области ДСП показал, что значение ее на 2÷3 порядка выше средней напряженности по кристаллу.

Близкие по порядку величины значения напряженности электрического поля в области ДСП ($10^7 \div 10^9$ В/м) получаются из решения уравнения Пуассона [3] для разноименно заряженной границы домена. При этом плотность зарядов определяется визуалью из концентрации декорирующих центров и рассмотрения траектории заряженных декорирующих частиц, движущихся в поле периодического потенциала ДСП [3]. Как для первого, так и для второго случаев концентрация заряженных частиц на единицу площади поверхности составила $10^{14} \div 10^{16} \text{ м}^{-2}$.

Методика декорирования и зарядовые структуры в нитевидных кристаллах $\beta\text{-PbN}_6$

В качестве декорирующих агентов поверхности $\beta\text{-PbN}_6$ использовались золото, серебро, хлористое серебро и антрахинон.

Декорирование антрахиноном осуществлялось на воздухе при температуре сублимации 400 К с последующим осаждением его на холодную поверхность кристалла. Наиболее макроскопического пространственного заряда в НК $\beta\text{-PbN}_6$ при их выдержке в электрическом поле (рис.1).

Тонкие элементы электрического рельефа поверхности и объема были выявлены при декорировании золотом, серебром и хлористым серебром в вакууме 10^{-7} Па. Напыление прово-

дилось на вакуумном poste ВУП-2К. Используемые материалы были марки ОХЧ. Распыление проводилось за счет электрического разогрева вольфрамового нагревателя в виде чаши из проволоки диаметром $0,5 \cdot 10^{-3}$ м, через которую пропускался ток 15 А при напряжении 12 В. Навески декорирующего материала подбирались опытным путем. Предварительно или одновременно с напылением НК подогревался до температуры $373 \div 393$ К в течение нескольких секунд за счет разогрева от дополнительного нагревателя. Контроль за температурой нагрева НК осуществлялся встроенной в керамический держатель хромель-копелевой термопарой, соединенной с потенциометром КСП-4. Общее время нагрева НК не превышало 10 с. Время напыления декорирующего материала 3÷5 с. После декорирования поверхности НК на нее напылялась обычная углеродная реплика толщиной $15 \div 20$ нм. НК с репликой растворялся в соответствующем растворителе. Реплика отмывалась в дистиллированной воде и просматривалась на электронном микроскопе.

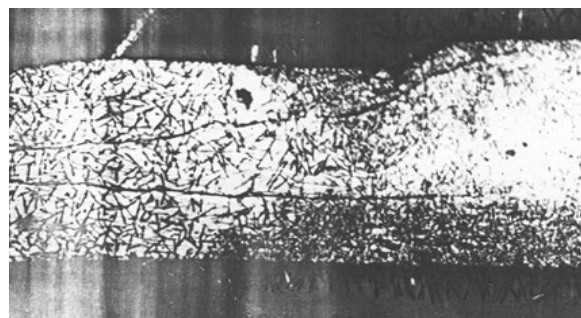


Рис.1. Поверхность НК β -азиды свинца, декорированная антрахиноном в электрическом поле

Fig.1. Lead azide surface decorated with anthraquinone in an electric field

Использование декорирования в вакууме и электронной микроскопии позволили выявить тонкие элементы электрического рельефа не только поверхности, но и объема, связанные с пространственными зарядами, локализованными в полях упругих напряжений как в области дислокационных полос скольжения (рис.2), так и у отдельных дислокаций (рис.3). Ориентация плоскостей скольжения, выявляемая методом декорирования (рис.4) и методом ямок травления, идентичны [001], [011], [010], а концентрация и топография распределения дислокаций коррелирует с плотностью зарядовых структур.

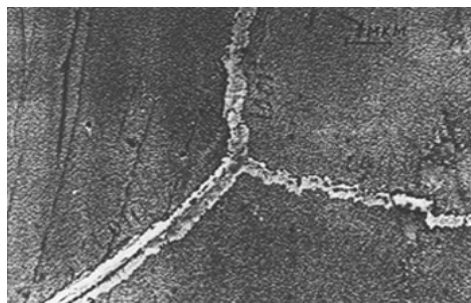


Рис.2. Декорированные полосы скольжения на поверхности [001] НК β -азида свинца после выдержки в электрическом поле

Fig.2. Decorated sliding strips on the surface [001] of NK β -azide of lead after exposure in an electric field

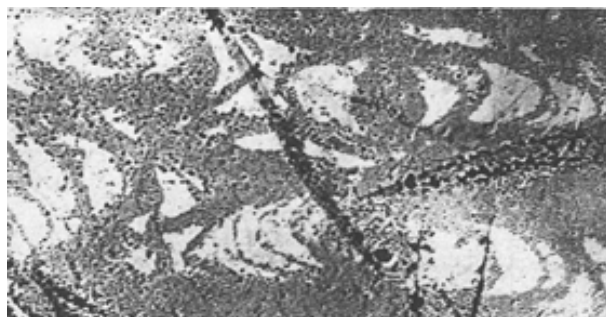


Рис.3. Области пространственного заряда, выявляемые у отдельных дислокаций методом декорирования золотом на поверхности [100] НК β -азида свинца. Увеличение в 14250 раз

Fig.3. Areas of spatial charge revealed in individual dislocations by the method of decorating with gold on the surface [100] of NK β -azide of lead. An increase of 14250 times

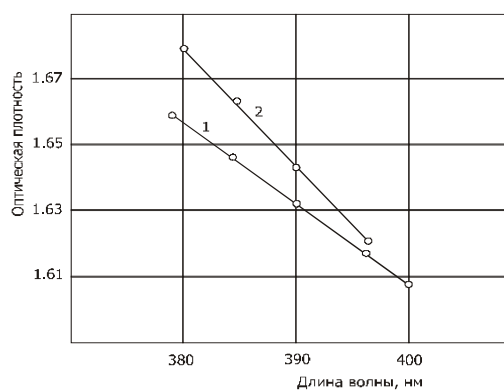


Рис.4. Сдвиг границы спектра собственного поглощения в НК β -азида свинца в электрическом поле: 1 – НК без поля; 2 – в электрическом поле напряженностью 10^5 В/м

Fig.4. Shift of the boundary of the spectrum of proper absorption in NK β -azide of lead in an electric field: 1 – NK without field; 2 – in an electric field with a voltage of 10^5 V/m

Важным следствием наличия электрически активного рельефа реальной поверхности НК АТМ являются дальнедействующие эффекты, в которых проявляется поверхностный характер объемных явлений. Следствием поверхностного характера объемных явлений является обнаружение методами декорирования золотом и серебром в НК β -PbN₆ [6] источников типа Франка-Рида или Бардина-Херринга в плоскости [100], эффективно взаимодействующих с точечными дефектами в кристалле. Дальнедействующее влияние электрически активных элементов объема кристалла осуществляется, как это следует из рассмотренного эксперимента, через граничный слой по поляризационному механизму и несет информацию о зарядовых состояниях в объеме. Дистлером И.Г. и др. [1] было показано, что расстояния между декорирующими частицами в группировках на внешней стороне граничного слоя имеют тот же порядок величины, как и расстояние между декорирующими частицами в группировках, возникших непосредственно на поверхности или в объеме, т.е. дальнедействующая передача структурной информации происходит линейно.

Копирование электрической структуры твердых тел с помощью граничных слоев может быть осуществлено на разных уровнях, в том числе и на элементарном уровне точечных дефектов. Так, в работе [7] Баймаханов А., Лущик Ч.Б. и др., изучая топографию радиационных дефектов, возникающих при распаде электронных возбуждений в KCl и KBr, методами декорирования показали, что образование дефектов происходит статистически равномерно по объему. В НК β -PbN₆ избирательная кристаллизация золота происходит и на более мелких активных центрах и их скоплениях, как это представлено на рис.5. Хаотические скопления золота на поверхности недеформированного НК β -PbN₆ сменяются в НК, подвергнутом одноосному растяжению, их упорядочением в направлении растяжения. Плотность таких продольных упорядочений на единицу длины составляет 40 мкм^{-1} , при поверхностной плотности центров кристаллизации $(3,4-17,0) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Действительная концентрация активных центров, связанных с точечными дефектами, может превосходить наблюдаемую, поскольку кристаллизация происходит на нескольких близко расположенных активных центрах, образующихся по механизму поляризационных мостиков, предложенному в работе [1]. Выходы дислокаций в полосе скольжения являются местами, где рост зародышей золота происходит наиболее интенсивно (рис.5).

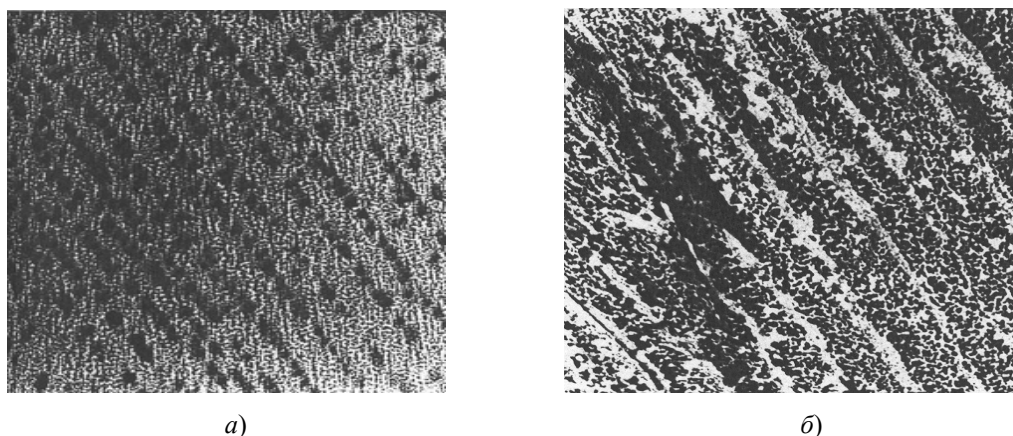


Рис.5. Декорирование золотом поверхности [100] НК β -азидат свинца, деформированных одноосным растяжением в направлении [010]: *а* – свежесформированные НК; *б* – НК, состаренные 7 суток. Увеличение в 20550 раз

Fig.5. Decoration with gold of the surface [100] of NK β -azide of lead, deformed by uniaxial stretching in the direction [010]: *a* – freshly deformed NK; *b* – NK, aged 7 days. Magnification by 20550 times

Природа зарядовых состояний и механизм образования доменов сильного поля в азидатных тяжелых металлов

Исследование картин декорирования в НК β -PbN₆ позволило впервые визуализировать сложные элементы электрического микро- и макрорельефа [5] и установить связь электрического рельефа с полями упругих напряжений у дислокаций или в области полос скольжения (см. рис.3, 5). Светлые отдекорированные области на фотографии соответствуют положительному пространственно закреплённому заряду, темные – отрицательному, т.е. даже в отсутствие электрического поля кристаллы β -PbN₆ представляют собой систему электрически заряженных доменов, охватывающих всю толщину кристалла.

Механизмы образования таких доменов могут быть различными. Диффузионно-дрейфовый механизм связан с разделением заряженных точечных дефектов (вакансий, междоузельных атомов) в полях упругих напряжений, создаваемых структурными дефектами (дислокациями, полосами скольжения или зародышами новой фазы). Существование данного механизма можно считать установленным [3], так как при декорировании свежей полосы скольжения (рис.5*а*) пространственного разделения зарядов не наблюдается в отличие от состаренных кристаллов β -PbN₆ (рис.5*б*).

Не исключена возможность спонтанной избирательной поляризации областей кристаллов β -PbN₆ по одному из механизмов [8]. Ряд обна-

руженных эффектов, связанных с проявлением пьезоэлектричества [9], пиротоков, а также электрокалорического эффекта [10], свидетельствует в пользу сегнетоэлектрической природы кристаллов β -PbN₆ [15].

Исходя из диффузионно-дрейфового механизма формирования доменной электрической структуры в НК β -PbN₆ вокруг дислокаций и полос скольжения, а также топографических особенностей образования зародышей металлического свинца в области положительного заряда [3], указывающих на обогащенность областей ионами свинца Pb_i²⁺ или Pb⁺, произведена оценка концентрации этих ионов в области пространственного заряда краевой дислокации.

Энергия упругого взаимодействия атома или иона с дислокацией краевого типа определяется выражением [11]

$$W_{y.b} = \frac{4}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \mu b \xi r_0 \frac{3 \sin \alpha}{r}, \quad (2)$$

где ν – коэффициент Пуассона (для хрупких тел $\nu = 0,2$ [11]), μ – модуль сдвига, равный примерно 10^{10} Н/м² [12]; b – вектор Бюргерса, принимаемый равным минимальному расстоянию между атомами в кристаллической решетке β -PbN₆, $b = 5 \cdot 10^{-10}$ м [13]; ξ – дилатация; r_0 – радиус растворенного атома в кристалле; α – угловая координата; r – расстояние от ядра дислокации.

Максимальное значение энергии упругого взаимодействия, равное приблизительно 2 эВ, найдем, принимая $b \approx r_0 \approx r$, $\nu = 0,2$, $\xi = 0,1$, $\sin \alpha = 1$. Поскольку формула (2), получаемая из

теории упругости, только качественно описывает состояние вблизи ядра дислокаций, результат, вероятно, завышен примерно в два раза. Тем не менее, если энергию взаимодействия надо учитывать для определения соответствующего дрейфового члена в диффузионном уравнении, учет угловой зависимости совершенно не сказывается на получающейся кинетике. Следовательно, размерное взаимодействие можно представить упрощенным выражением

$$W_{y.b} = -\frac{B}{r}, \quad (3)$$

где B – некоторая усредненная величина.

Энергия взаимодействия дислокации с внедренным атомом линейно уменьшается с ростом расстояния, при некотором расстоянии L она будет сопоставима с энергией теплового движения kT , и возможность сегрегации внедренных атомов размывается тепловым движением. Расстояние L изменяется с учетом анизотропии постоянных решетки β -PbN₆ от 10^{-8} до 10^{-7} м. Расчетное максимальное значение L совпадает с минимальным значением наблюдаемых областей зарядовой гетерогенности (доменов). Существование заряженных доменов у отдельных дислокаций или в полосе дислокационного скольжения размерами примерно 10^{-6} м может быть объяснено либо суперпозицией упругих полей отдельных дислокаций, либо дополнительным электростатическим притяжением поля нарушенных или ненасыщенных связей в ядре дислокации, энергия которого также убывает обратно пропорционально расстоянию [11]. Существование отрицательного заряда в ядре дислокации непосред-

ственно следует из наблюдения картин декорирования, декорируются выходы дислокаций на плоскость [100] НК β -PbN₆. Известно [1], что преимущественная кристаллизация при декорировании протекает на отрицательно заряженных дефектах.

Оценка объемной концентрации заряженных частиц из теории Дебая-Хюккеля [14] по формуле

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{2q_i^2 n}}, \quad (4)$$

в которой L_D – Дебаевская длина экранирования, дает величину приблизительно 10^{22} м⁻³, соответствующую поверхностной плотности заряда 10^{14} м⁻², близкую наблюдаемой по картинкам декорирования, и величину напряженности электрического поля $E \approx 10^6$ В/м.

Важным следствием наличия электрически активного рельефа реальной поверхности НК β -PbN₆ являются дальнедействующие эффекты, в которых проявляется объемный характер поверхностных явлений. Уже упомянутая возможность наблюдения в объеме НК β -PbN₆ источника типа Франка-Рида методом декорирования [12] не ограничивается азидом свинца. В НК азид серебра (рис.6), также удастся наблюдать методиками декорирования за положительными осевыми доменами, ориентированными в направлении роста. Плотность дислокаций в данном направлении, определяемая по методикам [2], совпадает с плотностью областей декорирования, т. е. наблюдается при декорировании копирование электрической объемной дислокационной структуры НК АТМ.

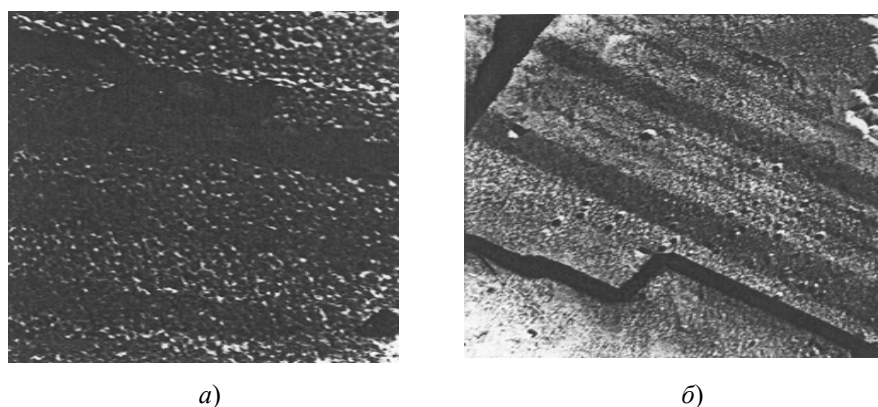


Рис.6. Декорирование золотом НК азид серебра: *a* – положительные осевые домены; *б* – осевые отрицательные домены в деформированных НК. Увеличение в 14100 раз

Fig.6. Silver azide NDT decoration with gold: *a* – positive axial domains; *b* – axial negative domains in deformed NDT. 14100x magnification

Выводы

1. Использование методик декорирования на разных уровнях разрешения позволило визуализировать электрически активную информационную структуру АТМ, в которой локализируются процессы, протекающие при энергетических воздействиях радиации, электрического поля и температуры.

2. Наличие ДСП [15] с совокупностью всего круга явлений, связанных с изменением поляризации кристаллов при изменении температуры [10], пьезополяризации позволило подтвердить сегнетоэлектрическую природу АТМ. Изучению пьезоэлектрического эффекта [9, 16] и его роли в процессах инициирования детонации β -PbN₆ нами было уделено особое внимание.

Список литературы

1. Дистлер Г.И., Власов В.П., Герасимов Ю.М. и др. Декорирование поверхности твердых тел. М.: Наука, 1975. 112 с.

2. Зуев Л.Б., Иванов Ф.И., Лукин М.А., Назарова Г.В. Исследование дислокационной структуры в нитевидных кристаллах азидов свинца // Физика полупроводников и микроэлектроника. 1977. № 4. С. 45–48.

3. Келдыш Л.В. О влиянии сильного электрического поля на оптические характеристики непроводящих кристаллов // ЖЭТФ. 1958. Т. 34, Вып. 5. С. 1138–1141.

4. Франц В. Туннелирование, сопровождающееся поглощением фотонов (эффект Франца-Келдыша). М.: Мир, 1973. 424 с.

5. Иванов Ф.И., Сарычев В.Д., Урбан Н.А. Об электрической природе инициирования детонации азидов свинца при механическом воздействии // Физика горения и взрыва. 1988. № 3. С. 98–101.

6. Фридель Ж. Дислокации: Монография. М.: Мир, 1967. 643 с.

7. Баймаханов А., Ыыги Х.Р., Лущик Ч.Б. Электронно-микроскопическое исследование дефектов, создаваемых в КС1 и КВг при распаде электронных возбуждений // ФТТ. 1986. Т. 28, Вып. 3. С. 684–691.

8. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики: Монография. М.: Наука, 1979. 640 с.

9. Иванов Ф.И., Лукин М.А., Сарычев В.Д., Зуев Л.Б. Об электроимпульсном инициировании детонации в поликристаллических взрыв-

чатых веществах, обладающих пьезоэлектрическими свойствами // Мат. 1 Всесоюз. симп. по макроскоп. кинетике и хим. газодинамике. Алма-Ата: АлмГУ, 1984. Т. 2, Ч. 1. С. 17–18.

10. Иванов Ф.И., Лобова И.С., Назарова Г.В. Исследование сегнетоэлектрических свойств кристаллов нитрата калия и азидов свинца методом индуцируемого изгиба // Изв. АН СССР, Сер. физ. 1990. Т. 54, № 6. С. 1180–1183.

11. Хирт Д., Лоте И. Теория дислокаций: Монография. М.: Атомиздат, 1972. 599 с.

12. Иванов Ф.И. О механизме электро- и фотопластического эффектов в нитевидных кристаллах азидов серебра и свинца // Известия СО РАН, Сибирский химический журнал. 1992. № 5. С. 125–133.

13. Azaroff L.V. Structural Investigation of Lead Azide // Z. fur Kristallographic. 1956. Bd. 107. S. 362–369.

14. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов: Монография. М.: ИЛ, 1962. 302 с.

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

16. Иванов Ф.И., Захаров Ю.А., Исакова Е.В. Особенности разложения нитевидных кристаллов азидов тяжелых металлов в электрическом поле и механизм инициирования детонации в поликристаллических образцах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2019. Т. 16, № 3. С. 407–410.

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 углехимии и химического материаловедения.

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

References

1. Distler, G. I., Vlasov, V. P. & Gerasimov, Yu. M. et al. (1975). Dekorirovaniye poverkhnosti tverdykh tel. M.: Nauka. P. 112. (In Russ.).
2. Zuyev, L. B., Ivanov, F. I., Lukin, M. A. & Nazarova, G. V. (1977). Issledovaniye dislokatsionnoy struktury v nitevidnykh kristallakh azida svintsya. *Fizika poluprovodnikov i mikroelektronika*, 4, 45–48. (In Russ.).
3. Keldysh, L. V. (1958). O vliyaniy sil'nogo elek-tricheskogo polya na opticheskiye kharakteristiki neprovodyashchikh kristallov. *ZHETF*, 5(34), 1138–1141. (In Russ.).
4. Frants, V. (1973). Tunnelirovaniye, soprovozhdayushcheyesya pogloshcheniyem fotonov (effekt Frantsa-Keldysha). M.: Mir. P. 424. (In Russ.).
5. Ivanov, F. I., Sarychev, V. D. & Urban, N. A. (1988). Ob elektricheskoy prirode initsirovaniya detonatsii azida svintsya pri mekhanicheskom vozdeystvii. *Fizika goreniya i vzryva*, 3, 98–101. (In Russ.).
6. Fridel', Zh. (1967). Dislokatsii: Monografiya. M.: Mir. P. 643. (In Russ.).
7. Baymakanov, A., Yygi, Kh. R., Lushchik, Ch. B. (1986). Elektronno-mikroskopicheskoye issledovaniye defektov, sozdavayemykh v KCl i KBr pri raspade elektronnykh vozbuzhdeniy. *FTT*, T. 28, Вып. 3, 684–691. (In Russ.).
8. Sirotin, Yu. I. & Shaskol'skaya, M. P. (1979). Osnovy kristalofiziki: Monografiya. M.: Nauka. P. 640. (In Russ.).
9. Ivanov, F. I., Lukin, M. A., Sarychev, V. D. & Zuyev, L. B. (1984). Ob elektroimpul'snom initsirovaniy detonatsii v polikristallicheskikh vzryvchatykh veshchestvakh, obladayushchikh p'yezoelektricheskimi svoystvami. *Mat. 1 Vsesoyuz. simp. po makroskop. kinetike i khim. gazodinamike*. Alma-Ata: AlmGU, V. 2, Part. 1. 17–18. (In Russ.).
10. Ivanov, F. I., Lobova, I. S. & Nazarova, G. V. (1990). Issledovaniye segnetoelektricheskikh svoystv kristallov nitrata kaliya i azida svintsya metodom indutsiruyemogo izgiba. *Izv. AN SSSR, Ser. fiz.*, 6(54), 1180–1183. (In Russ.).
11. Khirt, D. & Lote, I. (1972). Teoriya dislokatsiy: Monografiya. M.: Atomizdat. P. 599. (In Russ.).
12. Ivanov, F. I. (1992). O mekhanizme elektro- i fotoplasticheskogo effektov v nitevidnykh kristallakh azidov serebra i svintsya. *Izvestiya SO RAN, Sibirskiy khimicheskii zhurnal*, 5, 125–133. (In Russ.).
13. Azaroff, L. V. (1956). Structural Investigation of Leid Azide. *Z. fur Kristallographic*, (107), 362–369.
14. Lid'yard, A. (1962). Ionnyaya provodimost' kristallov: Monografiya. M.: IL. P. 302. (In Russ.).
15. Ivanov, F. I., Zakharov, Yu. A. & Isakova, E. V. (2018). Segnetoelektricheskiiye svoystva i mekhanizm initsirovaniya vzryva kristallicheskogo azida svintsya pri energeticheskikh vozdeystviyakh. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(15), 294–302. (In Russ.).
16. Ivanov, F. I., Zakharov, Yu. A. & Isakova, E. V. (2019). Osobennosti razlozheniya nitevidnykh kristallov azidov tyazhelykh metallov v elektricheskom pole i mekhanizm initsirovaniya detonatsii v polikristallicheskikh obraztsakh. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 3(16), 407–410. (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 11.04.2022; одобрена после рецензирования 21.04.2022; принята к публикации 27.04.2022.

The article was received by the editorial board on 11 Apr. 22; approved after reviewing on 21 Apr. 22; accepted for publication on 27 Apr. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.2; 536.77; 544.27

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.002

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕАКЦИИ ПЕРЕИМИНИРОВАНИЯ 1,2-ДИТРЕТ-БУТИЛЭТАНДИИМИНА АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Андрей Валерьевич Рябых¹, Ольга Андреевна Маслова², Сергей Александрович Безносюк^{3†},
Майя Викторовна Чикина⁴

^{1, 2, 3} Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049, Барнаул, Россия

⁴ Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, 659322, Бийск, Россия

¹ ryabykh.642@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3699-3932>

² maslova_o.a@mail.ru

³ bsa1953@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-4945-7197>

⁴ chikina_maya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1783-7718>

Аннотация. В данной работе представлены результаты компьютерного моделирования реакции переиминирования 1,2-дитрет-бутилэтанндиимина в среде водного ацетонитрила с образованием 2,4,6,8,10,12-гексаацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло-[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана. На уровне теории функционала плотности с использованием функционала BP86 и базисного набора def2-SVP был смоделирован предположительный механизм реакции переиминирования в континуальной модели растворителя СРСМ при 298,15 К. Проведено сравнение изменения функций Гиббса G при 298,15 К и внутренней энергии U при 0 К для всех стадий предположительного механизма. Установлено, что способом переиминирования 1,2-дитрет-бутилэтанндиимина в среде водного ацетонитрила аминокислотой возможно образование целевого циклического продукта. Из-за значительного влияния энтропийного фактора промежуточных стадий снижение температуры должно способствовать проведению синтеза.

Ключевые слова: N,N'-дитрет-бутил-1,2-этанндиимин, аминокислота, 2,4,6,8,10,12-гексакарбоксиметил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло-[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекан, теория функционала плотности, компьютерное моделирование.

Благодарности: Работы по определению влияния состава амина на способность образования производных гексаазаизовюрцитана были выполнены по базовой тематике № FUFЕ – 2021 – 0004 при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск). Компьютерное моделирование систем сделано в сетевой лаборатории квантовых технологий материалов АлтГУ.

Для цитирования: Рябых А.В., Маслова О.А., Безносюк С.А., Чикина М.В. Квантово-химический расчет реакции переиминирования 1,2-дитрет-бутилэтанндиимина аминокислотой // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 2. С. 157–164. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.002.

Original article

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF THE REIMINATION OF 1,2-DITERT-BUTYLETHANEDIIMINE WITH AMINOACETIC ACID

Andrey V. Ryabykh¹, Olga A. Maslova², Sergey A. Beznosyuk^{3†}, Maya V. Chikina⁴

^{1,2,3} Altai State University, Lenin Pr., 61, Barnaul, 656049, Russia

⁴ Institution of Science Institute for Problems of Chemical and Energy Technologies SB RAS, Sotsialisticheskaja Str., 1, 659322, Biysk, Russia

¹ ryabykh.642@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3699-3932>

² maslova_o.a@mail.ru

³ bsa1953@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-4945-7197>

⁴ chikina_maya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1783-7718>

Abstract. This paper presents the results of computer simulation of the reamination reaction of 1,2-ditert-butylethanediiimine in aqueous acetonitrile to form 2,4,6,8,10,12-hexaacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo-[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]dodecane. At the level of density functional theory, using the BP86 functional and the def2-SVP basis set, a hypothetical mechanism of the reamination reaction was modeled in the continual solvent model CPCM at 298.15 K. The change in the Gibbs functions G at 298.15 K and the internal energy U at 0 K were compared for all stages of the putative mechanism. It has been established that the formation of the target cyclic product is possible by the method of reamination of 1,2-ditert-butylethanediiimine in an aqueous acetonitrile medium with aminoacetic acid. Due to the significant influence of the entropy factor of intermediate stages, a decrease in temperature should facilitate the synthesis.

Keywords: N,N'-ditert-butyl-1,2-ethanediiimine, aminoacetic acid, 2,4,6,8,10,12-hexacarboxymethyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo-[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]dodecane, density functional theory, computer simulation.

Acknowledgements: Work to determine the effect of the amine composition on the ability to form derivatives of hexaazaisowurtzitane was carried out according to the basic topic No. FUFЕ – 2021 –0004 and using the instrument base of the Biysk Regional Center for Collective Use of the SB RAS (IPCET SB RAS, Biysk). Computer modeling of systems was made in the network laboratory of quantum technologies of materials of Altai State University.

For citation: Ryabykh, A. V., Maslova, O. A., Beznosyuk, S. A. & Chikina, M. V. (2022). Quantum-chemical calculation of the reamination of 1,2-ditert-butylethanediiimine with aminoacetic acid. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(19), 157–164. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.002.

Введение

Производные гексаазаизовюрцитана – перспективные биологически активные вещества [1-3], которые получают двумя путями:

- конденсацией различных аминов с глиоксалем;
- реакцией переиминирования производных 1,2-этанндииминов аминами [4, 5].

В литературе отсутствуют сведения о производных гексаазаизовюрцитана, полученных реакцией конденсации глиоксала с аминокислотами, либо реакцией переиминирования производных 1,2-этанндииминов аминокислотами.

Аминокислотная кислота является биологически активным соединением, поэтому в данном исследовании она была выбрана в качестве модельного соединения. Полученный на ее основе 2,4,6,8,10,12-гексакарбоксиметил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло-

[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекан по расчетным данным программы PASS обладал бы рядом биологически активных свойств. Ниже приведены наиболее значимые [6]:

- p_a 0,923 ингибитор АДФ-тимидинкиназы (для предотвращения повторных инсультов и приступов ишемии, связанных с тромбозом);
- p_a 0,904 лечение фобических расстройств;
- p_a 0,850 ингибитор протеиназы (лечение бактериального пародонтоза);
- p_a 0,839 антигипоксические свойства (снимают кислородное голодание мозга).

Целью данного исследования является выявление возможности образования N, N'-дикарбоксиметил-1,2-этанндиимина реакцией переиминирования N,N'-дипрет-бутил-1,2-этанндиимина аминокислотной кислотой и его дальнейшей циклотримеризации до 2,4,6,8,10,12-гексакарбоксиметил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло-[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана.

Методика компьютерного моделирования

1. Моделирование механизма реакции. Предположительный механизм образования производных гексаазаизоюрцитана был предложен А.Т. Нильсоном в работе [7]. Данные реакции (рис.1) моделировали при изучении способности N,N'-диарбоксиметил-1,2-этандинимина к способности образовывать каркас гексаазаизоюрцитана. Изначальными реагентами являются N,N'-дитретбутил-1,2-этандинимин и аминоксусная кислота. На первой стадии механизма происходит замещение трет-бутилиминных группировок на ацетилиминные. Дальнейшие взаимодействия аналогичны рассмотренному нами ранее механизму в работе [8].

2. Параметры расчета. Компьютерное моделирование проводили в программном пакете Orca версии 5.0.3 [9]. Расчет термодинамических функций состояния для приведенного выше механизма проводили на уровне теории функционала плотности с использованием GGA-функционала BP86 и базисного набора def2-SVP [10]. Так как чистая теория функционала плотности недостаточно точно учитывает тонкие дисперсионные взаимодействия, использовали алгоритм поправки атомной парной дисперсии на основе жестко связанных частичных зарядов D4 [11].

Учет влияния диэлектрической среды учитывали с помощью Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM). Тип поверхности – Gaussian VdW. При данном алгоритме создания полости в континууме размытие зарядов осуществляется с помощью распределения Гаусса, а поверхность создается на границе ван-дер-ваальсовых радиусов [12].

Для получения сведений о термодинамических потенциалах рассматриваемого механизма рассчитывали гармонические частоты колебаний оптимизированных структур, изображенных на рис.1. Изменения функций Гиббса ΔG^0 , энтальпии ΔH^0 и энтропии ΔS^0 при $T = 298,15$ К и $p = 1$ атм рассчитывали программным пакетом Orca через стандартные алгоритмы статистической термодинамики. Кроме того, чтобы учесть влияние температуры на проведение синтеза, провели сравнение изменения функций Гиббса ΔG^0_{298} с изменением внутренней энергии ΔU^0_0 при $T = 0$ К.

Результаты и их обсуждение

На рис.2 представлены изменения термодинамических потенциалов ΔU^0_0 и ΔG^0_{298} для каждой из пяти приведенных на рис.1 стадий синтеза 2,4,6,8,10,12-гексакарбоксиметил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло-[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана.

Компьютерное моделирование показало, что термодинамически благоприятно протекание замещение трет-бутильных групп в исходном реагенте на карбоксиметильные. Анализируя численные значения изменения термодинамических потенциалов, можно указать две «запирающие» стадии механизма.

Во-первых, это стадия № 2, где два имина **II** объединяются в малоустойчивый комплекс с разделением зарядов **I2**. Разница $\Delta G^0_{298} - \Delta U^0_0$ для этой точки составляет 78,06 кДж/моль. При реальной температуре существенный вклад в функцию Гиббса вносит энтропийный фактор $T\Delta S^0$. Объединение двух иминов **II** происходит с большим уменьшением энтропии системы со значением $\Delta S^0_{298} = -216,9$ Дж/(моль·К). Учитывая зависимость функции Гиббса от температуры, можно сделать вывод о том, чтобы уменьшить величину «запирающего» термодинамического барьера стадии № 2, синтез нужно проводить при температуре ниже комнатной. Но при этом придется искать баланс между термодинамической возможностью протекания реакции и скоростью самого процесса.

Во-вторых, это стадия № 5, означающая образование каркаса гексаазаизоюрцитана **C3** – конечного продукта конденсации. Естественно, каркас гексаазаизоюрцитана **C3** является более упорядоченной структурой, чем цикл **C2**. Поэтому имеем отрицательное изменение энтропии $\Delta S^0_{298} = -20,0$ Дж/(моль·К). Малое значение энтропийного фактора показывает незначительное влияние температуры на способность **C2** образовывать **C3**. На рис.3 изображены изменения энтропии для каждой из пяти стадий синтеза.

В целом, вид зависимости изменения энтропии от номера стадии с участием аминоксусной кислоты аналогично таковым для других аминов при их взаимодействии с глиоксалем, которые мы рассматривали в статье [8]. Зависимость касается функций Гиббса также имеет сходный вид, поэтому имеет смысл сравнить аминоксусную кислоту и различные

амины по способности образовывать каркас гексаазаизоворцитана.

Рассмотрим суммарное изменение термодинамических функций за все пять протекающих стадий механизма (Табл.1). Для удобства сравнения вместо непосредственно изменения энтропии при 298,15 К приведем энтропийный фактор функции Гиббса, полученный умножением $\Sigma\Delta S^0_{298}$ на 298,15 К.

Суммарное изменение функции Гиббса для полного механизма свидетельствует о том, что реакция термодинамически возможна в стандартных условиях. Но, существенное суммарное изменение энтропии может указывать на то, что синтезу благоприятствует низкая температура.

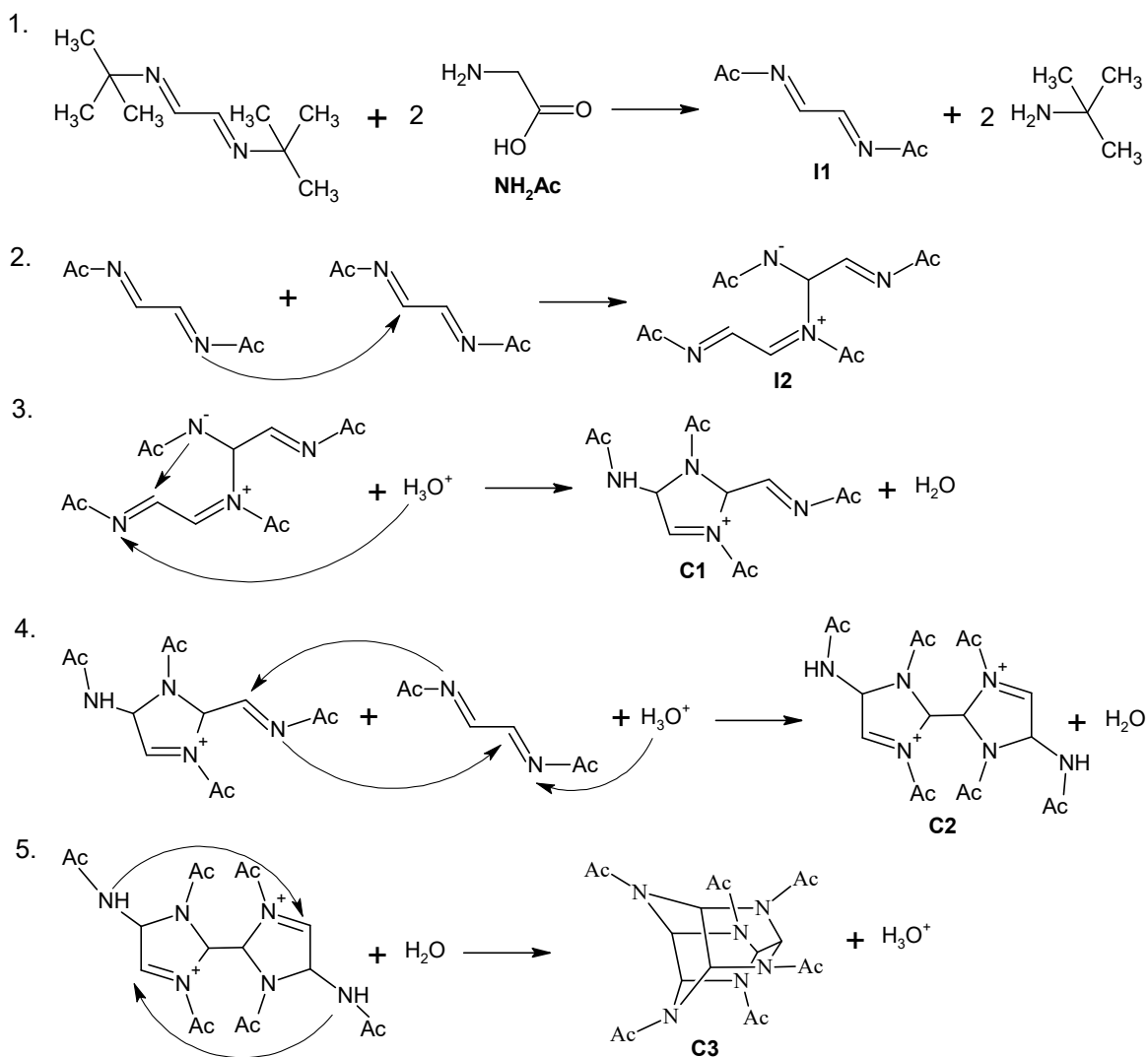


Рис.1. Предположительный механизм образования 2,4,6,8,10,12-гексакарбоксиметил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана [5]. Принятые сокращенные обозначения: Ac – карбоксиметильная группа –CH₂–COOH; I1 – диимин, первый продукт конденсации; I2 – промежуточный продукт присоединения одной молекулы I1 к другой; C1 – линейно-циклическая структура, образованная из I2; C2 – линейно-циклическая структура, образованная из реакции C1 с I1; C3 – циклический конечный продукт конденсации – 2,4,6,8,10,12-гексаацетил-2,4,6,8,10,12-гексааза-тетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекан

Fig.1. Proposed mechanism of formation of 2,4,6,8,10,12-hexacarboxymethyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]dodecane [5]. Accepted abbreviations: Ac is the carboxymethyl group –CH₂–COOH; I1 is diimine, the first condensation product; I2 is an intermediate product of the addition of one I1 molecule to another; C1 is a linear-cyclic structure formed from I2; C2 is a linear-cyclic structure formed from the reaction of C1 with I1; C3 is a cyclic end product of condensation - 2,4,6,8,10,12-hexaacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaaza-tetracyclo[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]dodecane

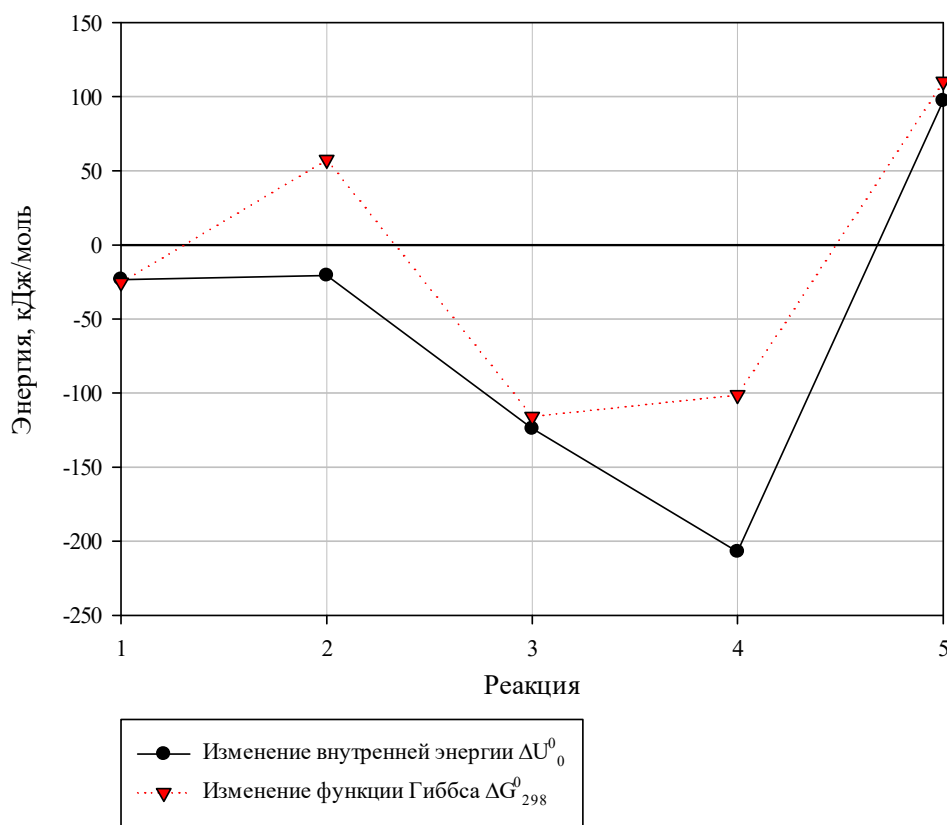


Рис.2. Изменение функций Гиббса и внутренней энергии для стадий 1-5 предположительного механизма, который изображен на рис.1

Fig.2. Changes in the Gibbs functions and internal energy for stages 1-5 of the hypothetical mechanism, which is shown in Fig.1

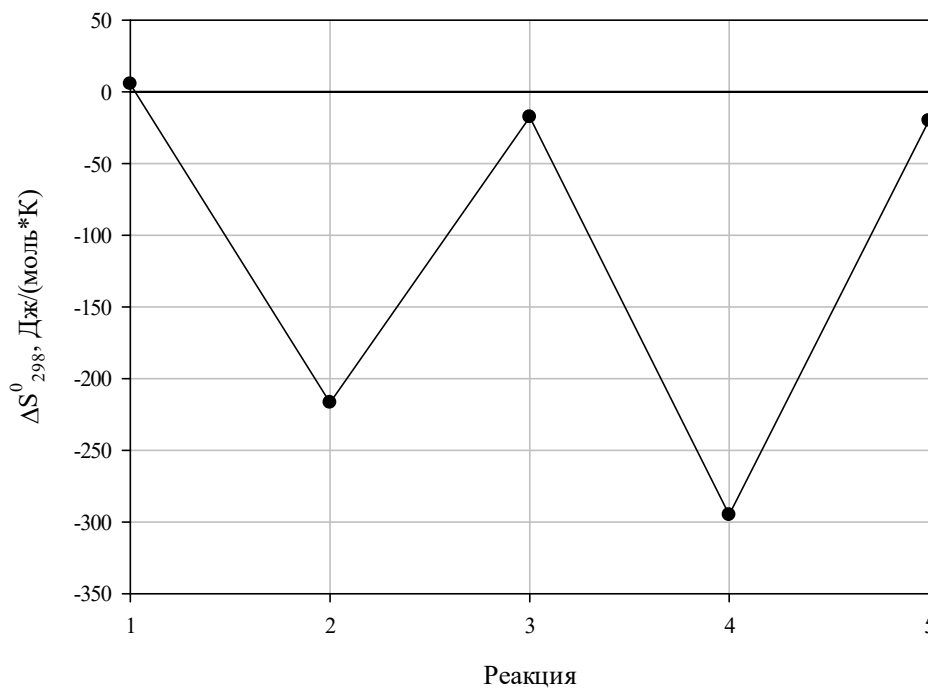


Рис.3. Изменение энтропии для стадий 1 – 5 предположительного механизма, который изображен на рис.1

Fig.3. The change in entropy for stages 1 - 5 of the proposed mechanism, which is shown in Fig.1

Таблица 1. Суммарное изменение термодинамических функций механизма

Table 1. The total change in the thermodynamic functions of the mechanism

Функция	$\Sigma\Delta U_0^0$	$\Sigma\Delta G_{298}^0$	$T \cdot \Sigma\Delta S_{298}^0$
Суммарное изменение, кДж/моль	-277,98	-74,84	-162,16

Опираясь на данные [8], сравним аминокислоту, аллиламин, фурфуриламмин и бензиламин по способности к созданию ГАВ. По значениям $\Sigma\Delta G_{298}^0$ данные вещества образуют ряд: **фурфуриламмин < аллиламин < бензиламин < аминокислотная кислота**. Значение для аминокислотной кислоты сходно со значением для *трет*-бутиламина, который не приводит к образованию гексаазаизоворцитана. Отличительной чертой аминокислотной кислоты в данном механизме является наличие «запирающей» стадии № 2, которой нет для остальных рассмотренных выше веществ. По значениям ΔG_{298}^0 (2) данные вещества образуют ряд: **фурфуриламмин < аллиламин \approx бензиламин < аминокислотная кислота**. Ряд по значениям ΔG_{298}^0 (5) – «запирающей» стадии для всех реагентов – наблюдается иная картина: **аллиламин < аминокислотная кислота < фурфуриламмин < бензиламин**. Имеем, что аминокислотная кислота способна из структуры **C2** образовывать **C3** с одинаковой эффективностью, как фурфуриламмин и бензиламин. Таким образом, имеется двойственность в физико-химическом характере аминокислотной кислоты при данных взаимодействиях.

Наличие термодинамических трудностей на стадии № 2 в случае с аминокислотной кислотой можно объяснить с привлечением внутримолекулярных водородных связей. Ключевым моментом является присоединение атома углерода к атому азота с последующим перераспределением заряда между двумя соседними атомами азота от разных молекул **II**. У аминокислотной кислоты имеется карбоксильная группа –COOH, водород которой посредством сильных внутримолекулярных водородных связей взаимодействует с ближайшим азотом, экранируя его от возможных взаимодействий. Азот с формальным насыщенным координационным числом 4 (с учетом водорода от –COOH) уже крайне трудно взаимодействует с атомом углерода соседней молекулы **II**, что и выражает большое численное значение изменения функции Гиббса. Для других рассмотренных аминов такого внутримолекулярного водородного взаимодей-

ствия практически нет, и реакция образования интермедиата **I2** идет легче. С другой стороны, такие же водородные связи стабилизируют структуру **C2** и, что важнее, конечную структуру **C3**. Это указывает на легкость образования гексаазаизоворцитана на последней стадии с использованием аминокислотной кислоты.

Выводы

На основе результатов компьютерного моделирования можно сделать следующие выводы.

1. Реакция переиминирования N,N'-дитрет-бутил-1,2-этандиимина аминокислотной кислотой пройдет с образованием N,N'-дикарбоксиметил-1,2-этандиимина;

2. N,N'-диарбоксиметил-1,2-этандиимин при дальнейшей реакции циклотримеризации образует 2,4,6,8,10,12-гексакарбоксиметил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло-[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекан, но реакцию нужно проводить при пониженных температурах.

3. В отличие от аминов, аминокислотная кислота играет специфическую роль в механизме образования 2,4,6,8,10,12-гексакарбоксиметил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло-[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана ввиду наличия сильных внутримолекулярных водородных связей между атомами азота и карбоксильными группами.

Список литературы

1. Пат. 2736936 Российская Федерация. 4,10-ди(этоксикаетил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}] додекан в качестве анальгетического средства и способ его получения. № 2020121641, заявл. 25.06.2020. опубл. 23.11.2020.
2. Лопатина К.А., Крылова С.Г., Сафонова Е.А. Новый анальгетик на основе гексаазаизоворцитана: возможность использования в онкологической практике // Сибирский онкологический журнал. 2020. Т. 19, № 2. С. 76–81.
3. Aguero S., Megy S., Eremina V., Kalashnikov A., et al. Discovery of a Novel Non-Narcotic Analgesic Derived from the CL-20 Ex-

plosive: Synthesis, Pharmacology, and Target Identification of Thiowurtzine, a Potent Inhibitor of the Opioid Receptors and the Ion Channels // *ACS Omega*. 2021. V. 23, N 6. P. 15400–15411.

4. Il'yasov S.G., Chikina M.V. A novel approach to synthesis of hexaazaisowurtzitane derivatives // *Tetrahedron Letters*. 2013. V. 54, N 15. P. 1931–1932.

5. Nielsen A.T., Nissan R.A., Vanderah D.J., et al. Polyazapolycyclics by Condensation of Aldehydes with Amines. Formation of 2,4,6,8,10,12-Hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5,5,0,0^{5,9},0^{3,11}]dodecanes from Glyoxal and Benzylamines // *The Journal of Organic Chemistry*. 1990. V. 55, N 5. P. 1459–1466.

6. <http://way2drug.com/passonline/predict.php> [Электронный ресурс]. Дата обращения 13.04.2022.

7. Рябых А.В., Маслова О.А., Безносюк С.А., Чикина М.В., Глухачева В.С. Влияние состава амина на способность образования производных гексаазоизоэвортитана // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2021. Т. 18, № 4. С. 478–484.

8. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2017. V. 8. P. e1327.

9. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 3297.

10. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 154104.

11. Caldeweyher E., Bannwarth C., Grimme S. Extension of the D3 dispersion coefficient model // *J. Chem. Phys.* 2017. Vol. 147. P. 034112.

12. Cossi M., Rega N., Scalmani G., et al. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the CPCM solvation model // *Chem. Phys.* 2003. V. 24, N 6. P. 669–681.

Информация об авторах

А. В. Рябых – аспирант и инженер кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

О. А. Маслова – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

С. А. Безносюк – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

М. В. Чикина – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН.

References

1. Pat. 2736936 Russian Federation. 4,10-di(ethoxyacetyl)-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}] dodecane as analgesic agent and method of its production. No. 2020121641, claim. 06/25/2020. Publ. 11/23/2020 (In Russ.).

2. Lopatina, K. A., Krylova, S. G. & Safonova, E. A. et al. (2020). A new analgesic based on hexaazaisowurtzitane: the possibility of using it in oncological practice. *Siberian journal of oncology*, 2(19), 76–81. (In Russ.).

3. Aguero, S., Megy, S., Eremina, V. & Kalashnikov, A. et al. (2021). Discovery of a Novel Non-Narcotic Analgesic Derived from the CL-20 Explosive: Synthesis, Pharmacology, and Target Identification of Thiowurtzine, a Potent Inhibitor of the Opioid Receptors and the Ion Channels. *ACS Omega*, 6(23), 15400–15411.

4. Il'yasov, S. G. & Chikina, M. V. (2013). A novel approach to synthesis of hexaazaisowurtzitane derivatives. *Tetrahedron Letters*, 15(54), 1931–1932.

5. Nielsen, A. T., Nissan, R. A. & Vanderah, D. J. et al. (1990). Polyazapolycyclics by Condensation of Aldehydes with Amines. Formation of 2,4,6,8,10,12-Hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5,5,0,0^{5,9},0^{3,11}]dodecanes from Glyoxal and Benzylamines. *The Journal of Organic Chemistry*, 5(55), 1459–1466.

6. <http://way2drug.com/passonline/predict.php> [Electronic resource]. Retrieved 13.04.2022.

7. Ryabykh, A. V., Maslova, O. A., Beznoisyuk, S. A., Chikina, M. V. & Glukhacheva, V. S. (2021). Influence of the Amine Composition on the Ability of Formation of Hexaazoisowurtzitane Derivatives. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems*

of *Material Science (BPMS)*), 4(18), 478–484. (In Russ.).

8. Neese, F. (2017). Software update: the ORCA program system, version 4.0. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 8, e1327.

9. Weigend, F. & Ahlrichs, R. (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 3297.

10. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 132, 154104.

11. Caldeweyher, E., Bannwarth, C. & Grimme, S. (2017). Extension of the D3 dispersion coefficient model. *J. Chem. Phys.*, 147, 034112.

12. Cossi, M., Rega, N. & Scalmani, G., et al. (2003). Energies, structures, and electronic proper-

ties of molecules in solution with the CPCM solvation model. *Chem. Phys.*, 6(24), 669–681.

Information about the authors

A. V. Ryabykh – Graduate Student and Engineer of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Altai State University.

O. A. Maslova – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Altai State University.

S. A. Beznosyuk – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Altai State University.

M. V. Chikina – Candidate of Chemical Sciences, Research Scientist at the Laboratory of High-Energy Compounds Synthesis, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS.

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

Статья поступила в редакцию 16.04.2022; одобрена после рецензирования 22.04.2022; принята к публикации 27.04.2022.

The article was received by the editorial board on 16 Apr. 22; approved after reviewing on 22 Apr. 22; accepted for publication on 27 Apr. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.91

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.003

КРИСТОННАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ТИПИЧНЫХ КОМПОНЕНТ ТЕКСТУРЫ ПРОКАТКИ МЕТАЛЛОВ С КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

Михаил Петрович Кашенко^{1†}, Наталья Альбертовна Скорикова²,
Анна Геннадьевна Семеновых³, Алексей Викторович Нефедов⁴,
Надежда Михайловна Кашенко⁵, Вера Геннадиевна Чашина⁶

^{1, 5, 6} Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 2, 620002, Екатеринбург, Россия

^{1, 2, 3, 4, 6} Уральский государственный лесотехнический университет, ул. Сибирский тракт 37, 620100, Екатеринбург, Россия

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

² skorikova@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3217-6030>

³ semenovyhag@m.usfeu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3467-1833>

⁴ a.nefedov@live.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1526-9163>

⁵ nad.kashenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2362-5567>

⁶ vera.chashina.77@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7480-2562>

Аннотация. В процессе пластической деформации прокаткой поликристаллические образцы с первоначально хаотической ориентацией кристаллических решеток зерен, как правило, текстурируются, то есть появляется несколько выделенных вариантов ориентаций решеток в зернах, при которых вполне определенные плоскости составляют наименьшие углы с плоскостью прокатки. При интерпретации наблюдаемых типичных текстур для кристаллов с кубическими решетками показано, что наглядное описание текстур достигается в рамках кристонного подхода. Суть кристонного подхода, связанного с контактным взаимодействием дислокаций при пересечении плоскостей скольжения, кратко приводится в разделе, посвященном основной компоненте текстуры в кристаллах с гранцентрированной кубической решеткой. Далее приведена информация о типичных текстурах в кристаллах с объемно центрированной кубической решеткой и представлен для каждой из текстур «состав» кристонов, отражающий долевым вклад дислокаций, принадлежащих к взаимодействующим системам скольжения. При обсуждении результатов показано, что имеются основания рассматривать формирование наблюдаемых текстур как следствие стремления открытой неравновесной системы релаксировать к положению равновесия кратчайшим во времени способом. Этот вывод эквивалентен принципу Циглера о максимуме производства энтропии для открытых систем, далеких от положения равновесия.

Ключевые слова: компоненты текстуры, дислокации, кристоны, полосы сдвига, принцип Циглера.

Благодарности: 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., Скорикова Н.А., Семеновых А.Г., Нефедов А.В., Кашенко Н.М., Чашина В.Г. Кристонная модель формирования типичных компонент текстуры прокатки металлов с кубической решеткой // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 2. С. 165–171. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.003.

Original article

A CRYSTON MODEL FOR THE FORMATION OF TYPICAL COMPONENTS OF THE ROLLING TEXTURE IN A METAL WITH A CUBIC LATTICE

**Mikhail P. Kashchenko^{1†}, Natalya A. Skorikova², Anna G. Semenovych³, Alexey V. Nefedov⁴,
Nadezhda M. Kashchenko⁵, Vera G. Chashchina⁶**

^{1, 5, 6} Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Mira Str., 19, Yekaterinburg, 620002, Russia

^{1, 2, 3, 4, 6} Ural State Forest Engineering University, Sybirskiy Tract Str., 37, Yekaterinburg, 620100, Russia

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

² skorikova@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3217-6030>

³ semenovychag@m.usfeu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3467-1833>

⁴ a.nefedov@live.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1526-9163>

⁵ nad.kashchenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2362-5567>

⁶ vera.chashchina.77@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7480-2562>

Abstract. In the process of plastic deformation by rolling, polycrystalline samples with initially chaotic orientation of the crystal lattices of grains, as a rule, are textured, that is, several selected variants of lattice orientations in grains appear, in which well-defined planes make up the smallest angles with the rolling plane. When interpreting the observed typical textures for crystals with cubic lattices, it is shown that a visual description of the textures is achieved within the framework of the cryston approach. The essence of the cryston approach associated with the contact interaction of dislocations at the intersection of glide planes is briefly described in the section devoted to the main component of the texture in crystals with a face-centered cubic lattice. In the following, information is provided about typical textures in crystals with a volume-centered cubic lattice, and for each of the textures, the "composition" of crystons is presented, reflecting the partial contribution of dislocations belonging to interacting sliding systems. When discussing the results, it is shown that there are reasons to consider the formation of the observed textures as a consequence of the tendency of an open nonequilibrium system to relax to the equilibrium state in the shortest possible way in time. This conclusion is equivalent to Ziegler's principle of maximum entropy production for open systems far from the equilibrium position.

Keywords: texture components, dislocations, kristons, shear bands, Ziegler principle.

Acknowledgements: 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., Skorikova, N. A., Semenovych, A. G., Nefedov, A. V., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2022). A cryston model for the formation of typical components of the rolling texture in a metal with a cubic lattice. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(19), 165–171. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.003.

Введение

При деформации поликристаллических металлов и сплавов, имеющих случайную исходную ориентировку кристаллических решеток зерен, возникает преимущественная ориентировка определенных плоскостей и направлений в разных зернах, называемая кристаллографической текстурой. Текстура прокатки образуется в результате действия сил сжатия в направлении, перпендикулярном плоскости прокатки, и сил растяжения вдоль направления прокатки. В результате определенные плоскости $\{hkl\}$ в зернах оказываются близкими к плоскости прокатки, а некоторые направления $\langle uvw \rangle$ (в плоскостях $\{hkl\}$) – близкими к направлениям

растяжения в плоскости прокатки. Указанием таких плоскостей и направлений и задается наблюдаемая текстура. В металлах и сплавах с кубическими решетками (гранцентрированными – ГЦК и объемно-центрированными – ОЦК), как известно (см., например, [1, 2]), наблюдаются заметные различия в наборах типичных компонент текстуры прокатки. Это вполне естественно, если учесть, что при прокатке инициируются системы дислокационного скольжения, вступающие во взаимодействие по мере нарастания пластической деформации (степени прокатки). Действительно, в ГЦК-кристаллах имеется только одно исходное семейство систем скольжения $\{111\}\langle 110 \rangle$ по плотноупакованным плоскостям $\{111\}$, тогда

как в ОЦК-кристаллах (не имеющих плотноупакованных плоскостей) есть три примерно равноправных семейства: $\{110\}\langle 111\rangle$, $\{112\}\langle 111\rangle$, $\{113\}\langle 111\rangle$. Кристаллографические обозначения приводятся в базисе, связанном с ребрами кубической элементарной ячейки. Фигурные скобки используются для плоскостей семейства, круглые скобки – для отдельной плоскости. Угловые скобки используются для семейства направлений, а квадратные – для отдельного направления. Ясно, что деформация прокатки (при ортогональных направлениях сжатия и растяжения) должна сопровождаться разворотом доминирующих плоскостей скольжения в направлении уменьшения угла между плоскостью скольжения и плоскостью прокатки. Причем выраженная текстура развивается при значительных деформациях (десятки процентов). В этих условиях даже в зернах с начальной ориентацией решетки, выделяющей единственную систему скольжения, в ходе деформации неизбежно инициируются новые системы с плоскостями скольжения, пересекающимися с первоначальной для данного зерна. В связи с этим допустим сценарий формирования текстуры за счет распространения кристонов – носителей сдвига по плоскостям, отличающимся от исходных плоскостей скольжения [3-6]. Генерация кристонов осуществляется обобщенными источниками Франка-Рида (ОИФР), возникающими при сильном (контактном) взаимодействии дислокаций с пересекающимися плоскостями скольжения. Естественно ожидать тогда, что именно плоскости, по которым распространяются кристоны, входят в набор типичных наблюдаемых компонент текстуры.

Цель данной работы показать, что типичным наблюдаемым текстурам прокатки в кристаллах с кубическими решетками сопоставляются, как правило, простейшие реализации кристонов, возникающих при парных пересечениях исходных систем скольжения.

Кристонная схема описания основной компоненты текстуры прокатки в кристаллах с ГЦК-решеткой

Прежде всего, отметим, что типичные компоненты текстуры, наблюдаемой в ГЦК-кристаллах, относятся к вариантам $\{hh\ell\}\langle \ell\ell-2h\rangle$. Несмотря на то, что сдвиговая деформация зависит от энергии дефекта упа-

ковки, основная компонента текстуры обычно соответствует варианту $\{110\}\langle -112\rangle$.

Напомним [4-6], что при кристонном описании ориентаций границ полос сдвига ориентация нормали \mathbf{N} к плоскости скольжения задается векторным произведением \mathbf{b} и Λ

$$\mathbf{N} \parallel [\mathbf{b}, \Lambda]. \quad (1)$$

В (1) \mathbf{b} – это суперпозиционный вектор Бюргерса

$$\mathbf{b} \parallel n\mathbf{b}_1 + m\mathbf{b}_2, \quad (2)$$

лежащий в плоскости нормалью \mathbf{N} , n и m – целые числа, модули которых равны числу дислокаций двух контактно взаимодействующих систем, а векторы \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 лежат в пересекающихся плоскостях легкого скольжения и коллинеарны $\langle 110\rangle$. Вектор Λ коллинеарен линии пересечения пары плоскостей легкого скольжения, то есть в случае ГЦК-решетки

$$\Lambda \parallel \langle -1-10\rangle. \quad (3)$$

Из (1) следует, что ориентация \mathbf{N} зависит только от краевой (по отношению к Λ) составляющей вектора \mathbf{b} .

Очевидно, что добавление к суперпозиционному вектору \mathbf{b} произвольного по величине вектора \mathbf{b}_{\parallel} , коллинеарного Λ , не сказывается на выполнении условия (1), поскольку вектор \mathbf{b}_{\parallel} ортогонален любому направлению \mathbf{N} . Значит, при определении вектора \mathbf{b} , имеется аддитивная неоднозначность:

$$\mathbf{b} \rightarrow \mathbf{b}' = \mathbf{b} + \mathbf{b}_{\parallel}. \quad (4)$$

Для ГЦК-решетки, обладающей только одним семейством систем скольжения $\{111\}\langle 110\rangle$, простейшие (стандартные) ориентировки плоскостей скольжения, отличающихся от октаэдрического скольжения, следуют из (1)- (3) и имеют вид:

$$\{hh\ell\}, \quad h/\ell = (n - m)/(n + m). \quad (5)$$

Для иллюстрации на рис.1 приведена схема образования дислокационного «жгута» двух систем дислокаций вдоль линии пересечения $\Lambda \parallel \langle -1-10\rangle$ пары плоскостей скольжения. Этот «жгут» играет роль сегмента ОИФР, характеризующего суперпозиционным векторам Бюргерса \mathbf{b} (2).

На рис.1 использовано непринципиальное упрощение: принято, что векторы \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 имеют чисто краевую ориентацию по отношению к рабочему сегменту ОИФР. Ясно, что выгибание сегмента ОИФР превращает барьер типа Ломера-Коттрелла в источник дислокаций, скользя-

щих по плоскостям $(hh\ell)$, которым принадлежит \mathbf{b} .

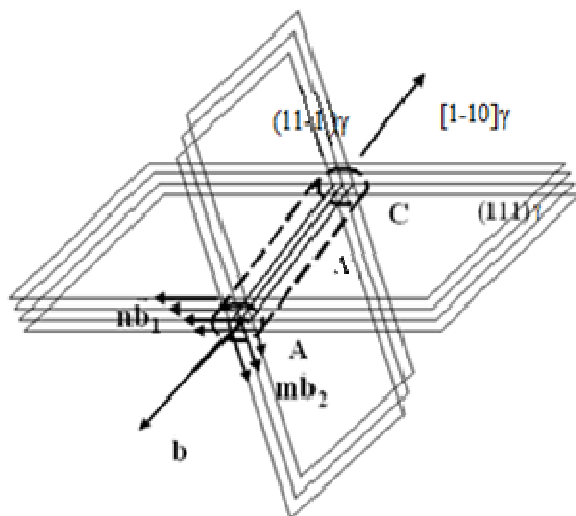


Рис.1. Формирование рабочего сегмента ОИФР

Fig.1. Formation of the working segment of the OIFR

Очевидно, что чисто винтовая компонента \mathbf{b}_{\parallel} (коллинеарная Λ), не изменяя ориентацию \mathbf{N} , обеспечивает возможность подключения дополнительных дислокаций (за счет механизма их поперечного скольжения). Следует иметь в виду, что случаю $h < \ell$, согласно (5), соответствует (при $n > 0$ и $m > 0$) неравенство $n > m$ и тупоугольное расположение векторов \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 , что обеспечивает минимум упругой энергии при сложении векторов, согласно критерию Франка ($b^2 < b_1^2 + b_2^2$), то есть устойчивость кристона. Тогда неравенствам $n > 0$, $m < 0$, сопоставляется остроугольное расположение векторов \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 , и $b^2 > b_1^2 + b_2^2$. Это означает, что при замене $m \rightarrow -m$ формулу (5) можно переписать в виде

$$h / \ell = (n + m) / (n - m), \quad (6)$$

полагая затем $n > 0$, $m > 0$ и $n > m$, что ведет к неравенству $h > \ell$. Существует и вариант ортогональных векторов \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 ($b^2 = b_1^2 + b_2^2$). Согласно (6), плоскостям $\{110\}$ основной компоненты текстуры, отвечает предельный вариант $n = m$. Это означает, что в равной степени используются возможности обеих взаимодействующих систем скольжения для релаксации напряжений, создаваемых внешней нагрузкой. Заметим также, что при $n = -m$ в (6) (что эквивалентно $n=m$ в (5)) реализуется другой предельный вариант плоскостей $\{001\}$ кубического скольжения. Ясно также, что направлению $\langle -112 \rangle$ соответствует максимальное из значений возможных модулей суперпозиционных

величин векторов Бюргерса. Действительно, зададим векторы Бюргерса в единицах $a/\sqrt{2}$, где a – параметр решетки, и рассмотрим конкретный пример. Выпишем, согласно (2), векторы суперпозиционных векторов \mathbf{b} для ОИФР, образующихся при взаимодействии дислокаций, принадлежащих плоскостям скольжения (111) (с векторами $\mathbf{b}_1=[10-1]$, либо $[01-1]$) и плоскостям (11-1) (с векторами $\mathbf{b}_2=[101]$, либо $[011]$). Тогда плоскостям (110) соответствуют $\mathbf{b}=[-112]$, $[1-12]$ либо $\mathbf{b}=[002]$. Плоскостям же (001) соответствуют $\mathbf{b}=[200]$, $[020]$ либо $[110]$.

Таким образом, направлению $[-112]$ соответствует наибольшее значение $b=\sqrt{6}$ (в единицах $a/\sqrt{2}$). Заметим также, что распространение по плоскостям $\{110\}$ соответствует неравенству $h > \ell$, и, следовательно, остроугольному сложению краевых (по отношению к Λ) компонент векторов \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 . Значит (при прочих равных условиях), именно максимизация переносимых «порций» b (а не соображения об устойчивости кристона при тупоугольном сложении краевых компонент векторов \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2) обеспечивает максимальный вклад в скорость деформации при прокатке, приводя к выделению компоненты текстуры прокатки $\{110\}\langle 11-2 \rangle$ в качестве главной.

Кристонная схема описания типичных компонентов текстуры прокатки в кристаллах с ОЦК-решеткой

Согласно [1], типичными компонентами текстуры прокатки, наблюдаемыми, например, в низкоуглеродистой стали, также являются варианты $\{hh\ell\}\langle \ell\ell-2h \rangle$. В первом и втором столбцах табл.1 приведены данные, взятые из табл.3.3 [1].

В третьем столбце приведены пары исходных систем скольжения для контактно взаимодействующих дислокаций, формирующих ОИФР. В четвертом столбце приведены линии пересечения Λ соответствующих пар плоскостей. Векторы Бюргерса (в единицах $a\sqrt{3}/2$) соответствуют направлениям диагоналей куба $\langle 111 \rangle$. Соответствия между индексами h и ℓ , задающими плоскости скольжения кристона, и отношениями n/m , приведенными в пятом столбце табл.1, устанавливаются с помощью алгоритма, изложенного в предыдущем пункте на примере кристаллов с ГЦК решеткой.

Таблица 1. Текстурные компоненты в прокатанных ОЦК металлах

Table 1. Textural components in rolled BCC metals

{hkℓ}	<uvw>	Системы скольжения	Λ	n/m
001	110	(112) [11-1] (11-2) [111]	1-10	1/1
211	01-1	(101) [-111] (1-10) [111]	11-1	1/1
111	10-1	(123) [11-1] (321) [-111]	1-2 1	1/-1
111	11-2	(112) [11-1] (11-2) [111]	1-10	3/-1
11,11,8	4,4,-11	(112) [11-1] (11-2) [111]	1-10	-7/15
110	1-10	(100) [010] (010) [100]	001	1/1

Прокомментируем данные табл.1.

1. Все исходные системы дислокационного скольжения $\{110\}\langle 111\rangle$, $\{112\}\langle 111\rangle$, $\{113\}\langle 111\rangle$ участвуют в образовании компонентов текстуры, что подтверждает их примерное равноправие в процессе прокатки.

2. Компонента $\{110\}\langle 1-10\rangle$ (см. последнюю строку табл.1) соответствует взаимодействию не исходных, а кубических систем скольжения $\{010\}\langle 100\rangle$, которые, в свою очередь, возникают при взаимодействии кристонов $\{001\}\langle 110\rangle$ (см. первую строку табл.1) с чисто винтовыми (по отношению к Λ) дислокациями с векторами Бюргерса коллинеарными $\langle 1-10\rangle$.

3. Наличие компоненты текстуры $\{11\ 11\ 8\}\langle 4\ 4\ -11\rangle$ демонстрирует, что реальные суперпозиции векторов Бюргерса могут соответствовать десяткам исходных дислокаций в составе ОИФР.

4. Как отмечается в [1], при увеличении продолжительности прокатки возрастает доля компонент $\{112\}\langle 110\rangle$ и $\{111\}\langle 110\rangle$. Согласно данным табл.1, этим компонентам, так же, как и в случае ГЦК кристаллов, отвечает вариант равенства вкладов в формирование текстурных компонент от дислокаций, принадлежащих пересекающимся плоскостям скольжения.

Обсуждение результатов

Прежде всего, отметим, что направления сдвига $\langle \ell\ell-2h\rangle$ по плоскостям скольжения $\{hh\ \ell\}$ ортогональны направлениям Λ, задающим ориентацию сегмента ОИФР. Значит, при генерации кристонов следует ожидать возникновения петель супердислокаций с быстро распространяющимися сегментами, для которых

вектор **b** имеет краевую ориентацию по отношению к Λ. Напомним, именно краевые дислокации могут быстро перемещаться при скольжении по плоскостям, в которых лежат векторы Бюргерса. Для чисто винтовых дислокаций такой процесс невозможен. Следовательно, типичные наблюдаемые наборы текстур прокатки соответствуют вариантам быстрой релаксации напряжений, создаваемых внешней нагрузкой. Данный вывод можно рассматривать и как следствие принципа Циглера [7, 8], согласно которому в открытой неравновесной системе, далекой от состояния равновесия, процессы протекают с максимумом производства энтропии. Во избежание недоразумений отметим, что теорема Пригожина [9] о минимуме производства энтропии справедлива лишь для состояний систем вблизи теплового равновесия.

В случае, когда ядро кристона имеет конфигурацию, обеспечивающую деформацию сдвига, направление Λ будет совпадать с ориентацией оси поворота решетки внутри полосы сдвига. Вполне закономерно, что при прокатке возникают полосы сдвига. В частности, в [10] показано, что анализ текстуры образца после прокатки, как и ее изменение при формировании полос Чернова-Людерса [11], адекватно интерпретируются в кристонной модели. Заметим, в частности, что в [11] после прокатки мелкозернистой стали идентифицированы текстуры (332)[02-3] и (332)[1-33], плоскость которых близка (11 11 8), приведенной в табл. 1. Анализ в [10] показал, что направления [02-3] и [1-33] строго соответствуют добавлениям винтовых (по отношению к Λ \parallel [1-10]) составляющих к краевой компоненте [11-3] суперпозиционного вектора Бюргерса (очевидно, что ориен-

тация этой компоненты близка к [44-11], указанной в табл.1). Разумеется, этот результат согласуется с выводом (4) об аддитивной неоднозначности вектора Бюргера при определении плоскости скольжения кристона.

Образование текстуры в ходе деформации прокатки (плоская деформация типа растяжение-сжатие) вносит частичное упорядочение в ориентации кристаллических решеток поликристаллов (зерен), находившихся первоначально в разориентированном состоянии, при котором макроскопически образец ведет себя как изотропная среда. Хорошо известно, что появление текстуры сразу приводит к анизотропии свойств. Представляет интерес установление степени возможной корреляции между ориентациями границ полос сдвига, как и осей вращения решетки в зернах с первоначальной хаотической ориентацией, с ориентациями макроскопических инвариантных плоскостей и ориентацией оси вращения, задаваемых внешней плоской деформацией. В пользу такой корреляции свидетельствует существование полос сдвига, пронизывающих несколько зерен [1].

Заключение

1. Кристонная модель, базирующаяся на представлении о сильном (контактном) взаимодействии дислокаций, принадлежащих системам скольжения с пересекающимися плоскостями скольжения, позволяет предложить достаточно простую и наглядную схему описания процесса формирования текстур прокатки в металлах и сплавах как с ГЦК, так и ОЦК кристаллическими решетками.

2. Анализ показывает, что типичные наблюдаемые варианты прокатки удовлетворяют, в соответствие с принципом Циглера, условию быстрой релаксации напряжений, создаваемых внешней нагрузкой.

Список литературы

1. Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena. Second edition. Oxford, UK: ELSEVIER Ltd., 2004. P. 605.
2. Сильникова Е.Ф., Сильников М.В. Кристаллографическая текстура и текстурообразование. СПб.: Наука, 2011. 554 с.
3. Кащенко М.П., Летучев В.В., Теплякова Л.А., Яблонская Т.Н. Модель формирования макрополос сдвига и мартенсита деформации с границами (hhl) // ФММ. 1996. Т. 82, № 4. С. 10–21.
4. Кащенко М.П., Чащина В.Г., Семеновых А.Г. Кристонная модель формирования полос

сдвига в кубических кристаллах с кристаллографической ориентировкой общего типа // Физическая мезомеханика. 2003. Т. 6, № 1. С. 95–122.

5. Кащенко М.П., Чащина В.Г., Семеновых А.Г. Кристонная модель формирования α -мартенсита деформации в сплавах на основе железа // Физическая мезомеханика. 2003. Т. 6, № 3. С. 37–56.

6. Kashchenko M.P., Chashchina V.G. Crystons: basic ideas and applications // Letters on materials. 2015. V. 5, N 1. P. 82–89.

7. Циглер Г. Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды/ пер. с англ. – М.: Мир. 1966. – 136 с.

8. Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д. Принцип максимальности производства энтропии в физике и смежных областях. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. 83 с.

9. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. Введение/ пер. с англ. М.: Мир, 1990. 334 с.

10. Кащенко М.П., Семеновых А.Г., Нефедов А.В., Кащенко Н.М., Чащина В.Г. Роль кристонных источников сдвига в формировании полос Чернова-Людерса // Вычислительная механика сплошных сред. 2021. Т. 14, № 2. С. 203–209.

11. Фарбер В.М., Морозова А.Н., Хотин В.А., Карабаналов М.С., Щапов Г.В. Пластическое течение в полосе Чернова-Людерса в ультрамелкозернистой стали 08Г2Б // Физическая мезомеханика. 2019. Т. 22, №4. С. 75–82.

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.

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

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

А. В. Нефедов – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры 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. Humphreys, F. J. & Hatherly, M. (2004). Recrystallization and related annealing phenomena. Second edition. Oxford, UK: ELSEVIER Ltd. P. 605. (In Russ.).
2. Silnikova, E. F. & Silnikov, M. V. (2011). Crystallographic texture and texture formation. Nauka, St. Petersburg. P. 554. (In Russ.).
3. Kashchenko, M. P., Letuchev, V. V., Teplyakova, L. A. & Yablonskaya, T. N. (1996). Model of formation of shear microstrips and deformation martensite with boundaries (hhl). *Phys. Met. Metallogr.*, 4(82), 10–21. (In Russ.).
4. Kashchenko, M. P., Chashchina, V. G. & Semenovkykh, A. G. (2003). A crystal model of the formation of shear bands in cubic crystals with a general type of crystallographic orientation. *Fizicheskaya mezomekhanika*, 1(6), 95–122. (In Russ.).
5. Kashchenko, M. P., Chashchina, V. G. & Semenovkykh, A. G. (2003). Crystal model of the formation of α '-martensite deformation in iron-based alloys. *Fizicheskaya mezomekhanika*, 3(6), 37–56. (In Russ.).
6. Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2015). Crystons: basic ideas and applications. *Letters on materials*, 1(5), 82–89.
7. Ziegler, H. (1963). Some extremum principles in irreversible thermodynamics, with application to continuum mechanics. *Progress in Solid Mechanics*, (4), 93–193. (In Russ.).
8. Martyushev, L. M. & Seleznev, V. D. (2006). The principle of maximum entropy production in physics and related fields. Yekaterinburg: USTU-UPI. P. 83. (In Russ.).
9. Nicolis, G. & Prigogine, I. (1989). Exploring Complexity: An Introduction. W.H. Freeman. P. 313. (In Russ.).
10. Kashchenko, M. P., Semenovkykh, A. G., Nefedov, A. V., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V.G. (2021). The role of crystal shear sources in the formation of Chernov-Luders bands. *Computational mechanics of continuous media*, 2(14), 203–209. (In Russ.).
11. Farber, V. M., Morozova, A. N., Khotinov, V. A., Karabanalov, M. S. & Shchapov, G. V. (2019). Plastic flow in the Chernov-Luders band in ultrafine-grained steel 08G2B. *Fizicheskaya mezomekhanika*, 4(22), 75–82.

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.

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

A. G. Semenovkykh – 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 27.04.2022; одобрена после рецензирования 10.05.2022; принята к публикации 17.05.2022.

The article was received by the editorial board on 27 Apr. 22; approved after reviewing on 10 May. 22; accepted for publication on 17 May. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.4.016.2

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.004

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В $YBa_3(PO_4)_3$ КРИСТАЛЛЕ

Ринат Миргазиянович Тазиев

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, пр. ак. Лаврентьева, 13, 630090, Новосибирск, Россия
taziev@isp.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9164-8245>

Аннотация. Новые пьезоэлектрические материалы всё более востребованы для использования в различного рода устройствах (датчиках и т.д.), работающих в широком диапазоне рабочих температур. Технология поверхностных акустических волн (ПАВ) позволяет проводить совместную обработку сигналов с многофункциональных сенсорных элементов датчиков. Новый кристалл $YBa_3(PO_4)_3$ имеет кубическую симметрию и обладает пьезоэлектрическими свойствами. В работе представлено численное исследование свойств поверхностной акустической волны (ПАВ) в кристалле $YBa_3(PO_4)_3$. Фазовая скорость ПАВ, коэффициент электромеханической связи и угол отклонения потока энергии волны исследуется для различных кристаллических срезов кубического кристалла $YBa_3(PO_4)_3$. Для Z-среза и направления распространения волны вдоль оси X+45° показано, что ПАВ имеет максимальное значение коэффициента электромеханической связи (0,17%) в кристалле. Для Z+45°-среза и направления распространения волны вдоль оси X коэффициент электромеханической связи равен 0,1%. Оба эти среза кристалла представляют потенциальный интерес для ПАВ-устройств.

Ключевые слова: $YBa_3(PO_4)_3$, поверхностная акустическая волна.

Для цитирования: Тазиев Р.М. Численное исследование свойств поверхностных акустических волн в $YBa_3(PO_4)_3$ кристалле // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 2. С. 172–178. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.004.

Original article

NUMERICAL STUDY OF SURFACE ACOUSTIC WAVE PROPERTIES IN $YBa_3(PO_4)_3$ CRYSTAL

Rinat M. Taziev

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS, 13 Lavrentiev aven., Novosibirsk, 630090, Russia
taziev@isp.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9164-8245>

Abstract. New piezoelectric materials are increasingly in demand for use in various kinds of devices (sensors, etc.) operating in a wide range of temperatures. The technology of surface acoustic waves (SAW) allows one to carry out joint signal processing from multifunctional sensor elements. A new $YBa_3(PO_4)_3$ crystal has cubic symmetry and possesses piezoelectric properties. The paper presents a numerical study of the surface acoustic wave properties in a new piezoelectric orthophosphate $YBa_3(PO_4)_3$ crystal. The SAW phase velocity, electromechanical coupling coefficient and power flow deflection angle are studied for different crystal cuts of $YBa_3(PO_4)_3$. It is shown that SAW has the maximum value of electromechanical coupling coefficient (0.17%) on the Z-cut and wave propagation direction along the X+45°-axis of the crystal. For the Z+45°-cut and wave propagation direction along the X-axis of crystal, the SAW piezoelectric coupling coefficient is equal to 0.1%. These two cuts of the crystal are potentially useful for SAW device applications.

Keywords: $YBa_3(PO_4)_3$, surface acoustic wave.

For citation: Taziev, R. M. (2022). Numerical study of surface acoustic wave properties in $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3$ crystal. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(19), 172–178. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.004.

Введение

Новые многофункциональные кристаллические материалы, такие как ортофосфат бария $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3$, привлекают пристальное внимание не только из-за возможности использования в нелинейно-оптической и лазерной областях, но из-за потенциального интереса как пьезокристаллу с возможностью использования в ПАВ-устройствах [1, 2]. Устройства на ПАВ эффективно функционируют в качестве классических ПАВ-фильтров и комбинированных сенсоров давления и температуры [3-5]. Кроме того, в последнее время они активно используются также в системе манипуляции с нано-, микро-объёмами биожидкостей, их взаимном смешивании и переносе (транспорте) микрокапель в заданном направлении на поверхности пьезокристаллических материалов, таких как альфа-кварц, ниобат лития и т. д. [6-9]. Датчики на поверхностных акустических волнах измеряют параметры исследуемой среды, такие как температура, давление, электрическая проводимость, плотность, вязкость и т. д. Устройства на основе новых пьезоэлектрических кристаллах могут работать при высоких температурах до 1000 °С [10-13]. Новый пьезоэлектрический $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3$ кристалл кубической симметрии (точечная группа $\bar{4}3m$) имеет температуру плавления 1800 °С [1]. Ни численно, ни экспериментально ранее не были исследованы свойства поверхностных акустических волн в этом кристалле.

Постановка задачи

Целью настоящей работы является численное исследование характеристик поверхностных акустических волн в Z-, Z- повернутых срезах кристалла $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3$. Для расчета параметров поверхностных акустических волн: фазовой скорости V , коэффициента электромеханической связи (КЭМС), угла отклонения потока энергии волны от ее волновой нормали мы использовали программу [14]. В численных расчетах использовались материальные константы $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3$, экспериментально найденные в работах [1, 3]. Коэффициент электромеханической связи ПАВ ($\Delta V/V$), определяется

как относительная разность фазовых скоростей волны на свободной и металлизированной поверхностях пьезоэлектрика. Угол среза кристалла задается двумя углами Эйлера (α , μ), а направление распространения волны в этой плоскости – углом θ . Учитывая симметрию исследуемого кристалла, при фиксированном значении угла $\alpha=0^\circ$ угол μ (угол среза кристалла) варьировался в диапазоне углов от 0° до 90° с шагом 2° , а угол θ (направление распространения волны в плоскости среза) – в диапазоне углов от 0° до 90° с шагом 2° .

Результаты численных расчетов и обсуждение

Численные исследования, представленные на рис.1, показали, что в кристалле $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3$ имеются следующие экстремальные значения параметров поверхностной волны:

1) Скорость волны меняется в диапазоне для от 2227 м/с до 2245 м/с.

2) Коэффициент электромеханической связи волны меняется в диапазоне от 0% до 0.17%.

3) Угол отклонения потока энергии волны от ее волновой нормали меняется в диапазоне от -1° до $0,6^\circ$.

Характеристики поверхностной акустической волны приведены на рис.1 для различных срезов $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3$, определяемых углами Эйлера ($\alpha=0^\circ$, $\mu=0^\circ \div 90^\circ$, $\theta=0^\circ \div 90^\circ$). Зависимость фазовой скорости и коэффициента электромеханической связи ПАВ от направления распространения волны для Z-среза более детально приведены на рис.2. Из рис.1 видно, что в кристалле существуют ориентации с достаточно большим значением КЭМС, необходимым для эффективного возбуждения поверхностной волны. Они находятся в области значения углов Эйлера $\mu \approx 0^\circ \div 90^\circ$ и $\theta \approx 0^\circ \div 75^\circ$. В этой же области есть и направления распространения волны с нулевыми значениями угла отклонения потока энергии. Следует отметить, что для этой области угол отклонения потока энергии волны мал и не превышает 1° . Максимальное значение КЭМС поверхностной волны с нулевым значением угла отклонения потока энергии от вол-

новой нормали, как видно из рис.2, находится в Z-срезе и направлении распространения волны вдоль оси $X+45^\circ$ кристалла и составляет величину 0,17%. Это значение КЭМС больше почти в 3 раза, чем КЭМС в известном ST-срезе

альфа-кварца. Коэффициенты электромеханической связи поверхностной волны в кристалле $YBa_3(PO_4)_3$ находятся в промежуточной области между ее значениями в кристаллах альфа-кварца и танталата лития [15-16].

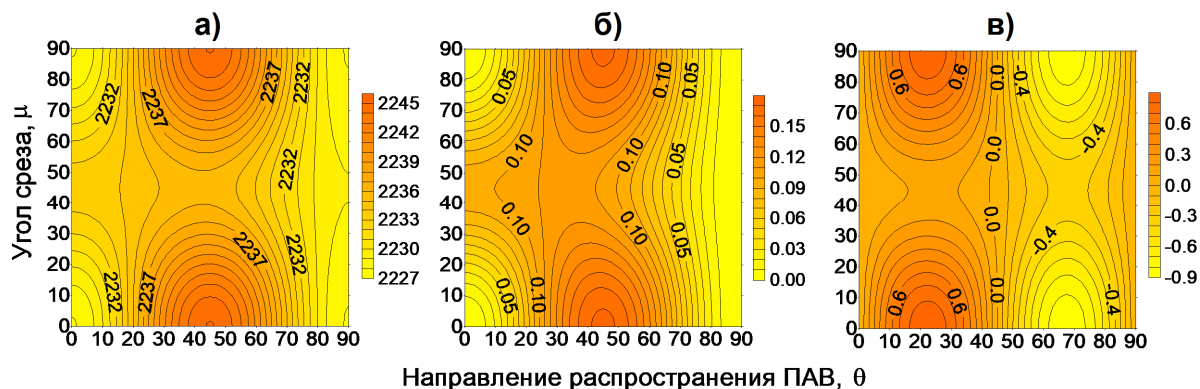


Рис.1. Контурные изолинии: а) фазовой скорости (м/с), б) $\Delta V/V$ (%), в) угла отклонения потока энергии (градусы) поверхностной волны как функция угла среза μ и направления распространения ПАВ θ в кристалле $YBa_3(PO_4)_3$

Fig.1. Contour contour lines: a) phase velocity (m/s), b) $\Delta V/V$ (%), c) angle of deviation of the energy flux (degrees) of the surface wave as a function of the cut angle μ and direction of SAW propagation θ in the $YBa_3(PO_4)_3$ crystal

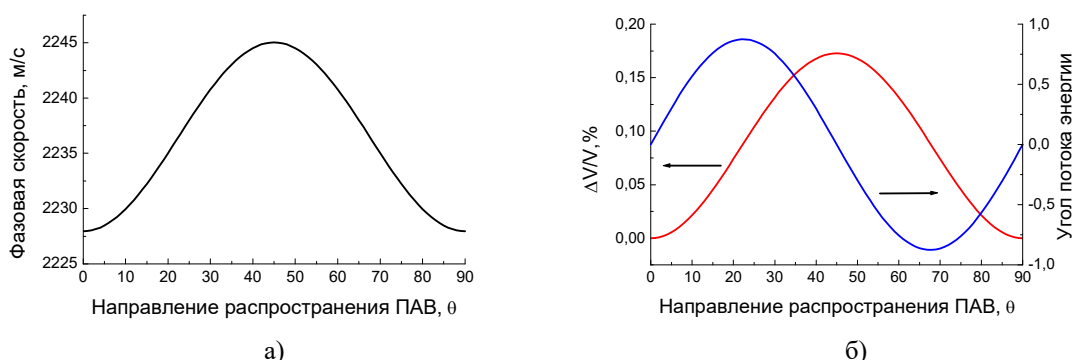


Рис.2. Зависимость от направления распространения волны θ : а) фазовой скорости, б) $\Delta V/V$ и угла отклонения потока энергии (градусы) для Z-среза кристалла $YBa_3(PO_4)_3$

Fig.2. Dependence on the direction of wave propagation θ : a) phase velocity, b) $\Delta V/V$ and the angle of deviation of the energy flux (degrees) for the Z-cut of the $YBa_3(PO_4)_3$ crystal

На рис.2 представлены свойства ПАВ от направления распространения θ волны в Z-срезе кристалла. Максимальное значение $\Delta V/V$ составляет величину 0,17% и реализуется при направлении распространения волны вдоль оси $X+45^\circ$ кристалла (см. рис.2б). ПАВ имеет фазовую скорость 2245 м/сек и нулевое значение угла отклонения потока энергии волны. Эта ориентация кристаллического среза потенциально полезна для ПАВ-устройств.

На рис.3 показаны зависимости скорости и коэффициента электромеханической связи волны от угла среза μ при фиксированном значе-

нии направления распространения волны вдоль оси X кристалла. Для угла среза $\mu=45^\circ$ (Z+45°, X-срез) кристалла акустическая волна имеет максимальное значение $\Delta V/V = 0,1\%$. Следует отметить, что для направления распространения волны вдоль оси X при любом значении угла среза μ кристалла волновой вектор и вектор потока энергии волны коллинеарны, т.е. угол отклонения потока энергии волны от её волновой нормали равен нулю. Эта ориентация кристалла также представляет потенциальный интерес для ПАВ-устройств.

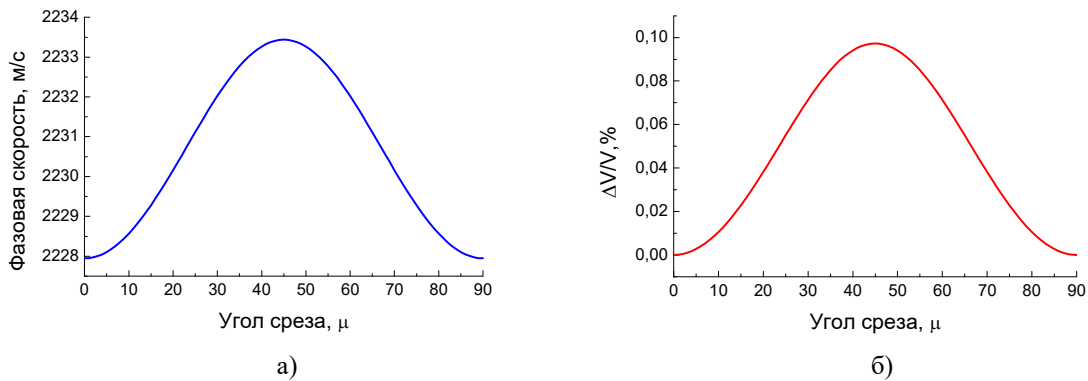


Рис.3. Зависимость от угла среза μ : а) фазовой скорости, б) $\Delta V/V$ в кристалле $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3$

Fig.3. Dependence on the cut angle μ : a) phase velocity, b) V/V in $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3$ crystal

Таким образом, как видно из рис.2 и 3, срезы кристалла с углами Эйлера ($\alpha=0^\circ$, $\mu=0^\circ$, $\theta=45^\circ$) ($\alpha=0^\circ$, $\mu=45^\circ$, $\theta=0^\circ$) потенциально интересны для применений в ПАВ-устройствах, поскольку для этой ориентации в кристалле практически не возбуждаются объемные волны, а коэффициенты электромеханической связи поверхностной волны равен 0.17% и 0.1%, соответственно. В этом срезе кристалла возбуждение объемных акустических волн практически отсутствует, что делает этот срез перспективным для использования в ПАВ-фильтрах, резонаторах, сенсорах [13, 16-20].

Эффективные относительные диэлектрические постоянные для Z-, и Z^{+45° -срезов, приведенные на рис.4, показывают, что вдоль осей $X+45^\circ$ и X кристалла возбуждается единственная поверхностная акустическая волна на поверхности кристалла. В этих же направлениях

вдоль поверхности кристалла сдвиговые и продольные объемные акустические волны не распространяются. На рис.5 представлены контактансы встречно-штыревых преобразователей (ВШП) от частоты для обоих срезов кристалла. ВШП имел периодическую структуру из 100 электродов с шириной 5 мкм и толщиной электродов из алюминия равной 0,4 мкм. Как видно из рис.5, единственный резонансный всплеск контактанса имеет место приблизительно на частоте синхронизма поверхностной волны $f_0 = V_{\text{ПАВ}}/\lambda$, здесь, $V_{\text{ПАВ}}$ – скорость ПАВ на свободной поверхности, $\lambda=20$ мкм – период структуры ВШП. Различный наклон контактансов для двух разных срезов кристалла на рис.5 обусловлен различием фазы коэффициента отражения ПАВ от электродов преобразователя.

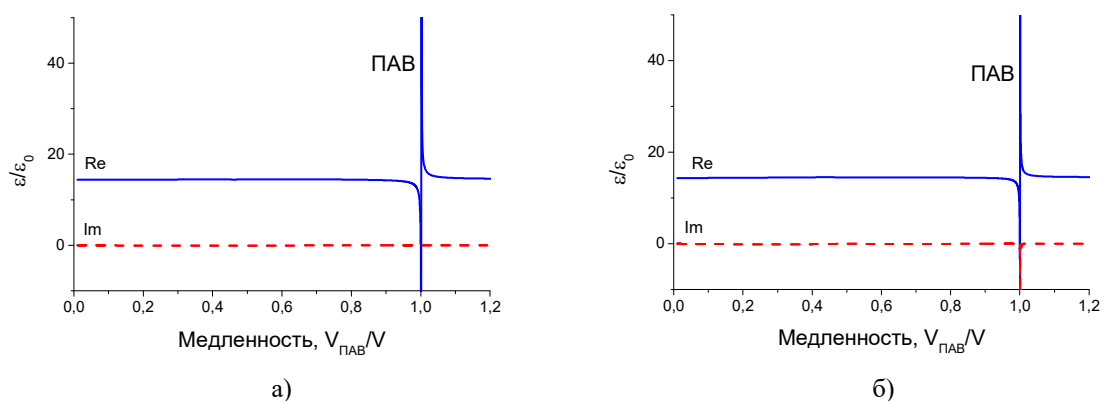


Рис.4. Эффективная относительная диэлектрическая проницаемость ϵ/ϵ_0 : а) для Z-среза и направления распространения волны вдоль оси $X+45^\circ$, б) для Z^{+45° -среза и направления распространения волны вдоль оси X кристалла, здесь, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная вакуума

Fig.4. Effective relative permittivity ϵ/ϵ_0 : a) for Z-cut and the direction of wave propagation along the $X+45^\circ$ axis, b) for Z^{+45° -cut and the direction of wave propagation along the X-axis of the crystal, here, ϵ_0 is the vacuum dielectric constant

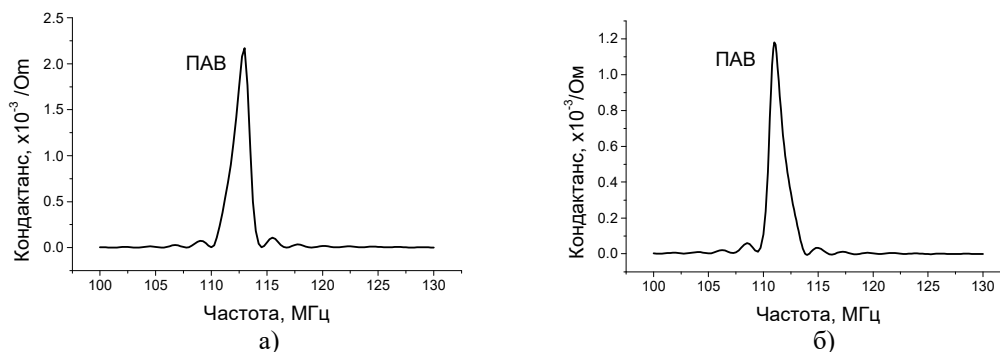


Рис.5. Зависимость кондуктанса преобразователей от частоты: а) для Z-среза и направления распространения волны вдоль оси $X+45^\circ$, б) для Z^{+45° -среза и направления распространения волны вдоль оси X кристалла

Fig.5. The dependence of the conductance of the transducers on the frequency: a) for the Z-cut and the direction of wave propagation along the $X+45^\circ$ axis, b) for the Z^{+45° -cut and the direction of wave propagation along the X axis of the crystal

Представляет интерес исследовать возбуждение акустических волн коротким “цугом” гармонического сигнала электрического напряжения, подаваемым на преобразователь, расположенного на поверхности пьезокристалла. На рис.6 показаны результаты моделирования методом конечных элементов (МКЭ) возбуждения акустических волн преобразователем, имеющего одну пару встречно-штыревых электродов, на поверхности $YBa_3(PO_4)_3$. Преобразователь находился в центре на поверхности кристалла (см. рис.6). Для МКЭ моделирования использовалась программа FlexPDE6 [17]. Преобразователь имел бесконечно тонкие электроды шириной 5 мкм, и расстояние между соседними электродами составляла величину 5 мкм. Источником возбуждения акустических волн является короткий гармоническим сигнал (цуг) электрического потенциала длительностью в 2 периода гармонического синусоидального сигнала, подаваемый на один из электродов (“сигнальный”), а соседний с ним электрод находил-

ся с нулевым электрическим потенциалом (был заземлён). Возникающее электрическое поле между соседними электродами генерирует акустические волны на поверхности пьезоэлектрика. Для многоэлектродного преобразователя “сигнальный” и заземленный электроды периодически чередовались друг с другом вдоль всей структуры преобразователя. Частота гармонического сигнала для $Z+45^\circ$ -среза была равна $f_0 = 111$ МГц, а для Z-среза, она составляла величину $f_0 = 113$ МГц, и они были равны частотам максимумов кондуктансов преобразователей для двух срезов кристалла, приведенных на рис.5. Как можно видеть из рис.6, что все возбужденные акустические волны – это поверхностные волны и объемные акустические волны, уходящие с поверхности в глубь кристалла. Следует отметить, что для преобразователя с пятью парами электродов интенсивность возбуждения объемных волн существенно снижается, чем для случая с двумя электродами (см. рис.7).

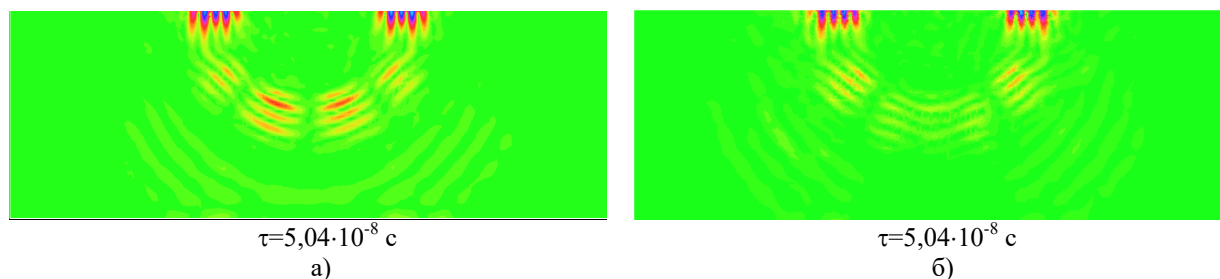


Рис. 6. Модуль смещения $(U_3^2 + U_1^2)^{1/2}$ акустических волн, возбуждаемых преобразователем, имеющего одну пару встречно-штыревых электродов: а) для Z^{+45° -среза и направления распространения волны вдоль оси X б) для Z-среза и направления распространения волны вдоль оси $X+45^\circ$ в кристалле $YBa_3(PO_4)_3$. τ – время, прошедшее с момента начала возбуждения волн встречно-штыревым преобразователем

Fig.6. Displacement modulus $(U_3^2 + U_1^2)^{1/2}$ of acoustic waves excited by a transducer having one pair of interdigital electrodes: a) for Z^{+45° -cut and direction of wave propagation along the X axis, b) for Z-cut and direction of wave propagation along the $X+45^\circ$ axis in the $YBa_3(PO_4)_3$ crystal. τ – time elapsed since the start of wave excitation by the interdigital transducer

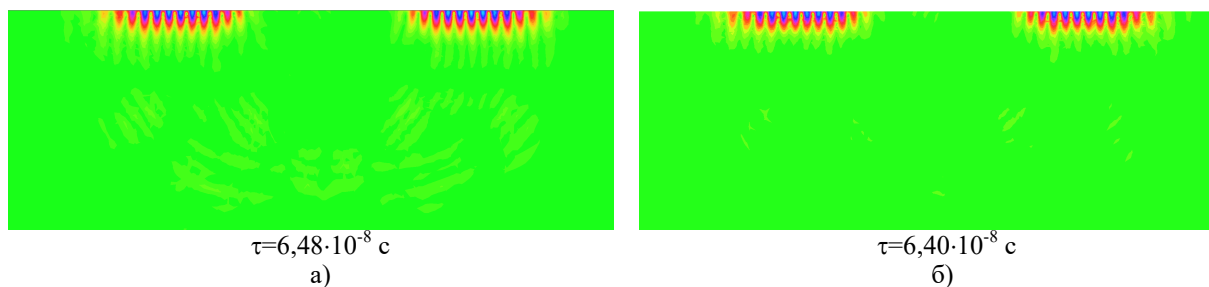


Рис.7. Модуль смещения $(U_3^2+U_1^2)^{1/2}$ акустических волн, возбуждаемых преобразователем, имеющего пять пар встречно-штыревых электродов: а) для Z^{+45° -среза и направления распространения волны вдоль оси X, б) для Z-среза и направления распространения волны вдоль оси X+45° в кристалле $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3$. τ – время, прошедшее с момента начала возбуждения волн преобразователем

Fig.7. Displacement module $(U_3^2+U_1^2)^{1/2}$ acoustic waves excited by the transducer, which has five pairs of interdigital electrodes: a) for Z^{+45° -cut and the direction of wave propagation along the X axis, b) for Z-cut and the direction of wave propagation along the X+45° axis in the $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3$ crystal. τ – time elapsed since the start of excitation of waves by the transducer

Заключение

В результате численных исследований свойств поверхностных акустических волн в новом кристалле $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3$ показано, что поверхностная волна имеет максимальное значение коэффициента электро-механической связи (0,17%) в Z-срезе кристалла. Для случая Z+45°-среза и направления распространения волны вдоль оси X кристалла коэффициент электро-механической связи ПАВ равен 0,1%. Рассчитана частотная зависимость проводимости встречно-штыревых преобразователей (ВШП) для этих двух срезов. Преобразователь имел 100 электродов с периодом структуры в 20 микрон для двух срезов кристалла $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3$. В обоих случаях возбуждение объемных акустических волн преобразователем отсутствует. Моделирование МКЭ временной зависимости возбуждения акустических волн коротким цугом гармонического сигнала показывает отсутствие распространяющихся вдоль поверхности кристалла объемных волн. Приведенные исследования указывают, что кристалл $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3$ является перспективным материалом для применений в устройствах на ПАВ.

Список литературы

1. Wu G., Fan M., Jiang C., Chen F., Yu F., Cheng X., Zhao X. Noncentrosymmetric orthophosphate $\text{YM}_3(\text{PO}_4)_3$ (M=Sr, Ba) crystals: single crystal growth, structure, and properties // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. P. 2390–2397.
2. Wu G., Kong L., Fan M., Yu F., Jiang C., Cheng X., Zhao X. Electro-elastic features of $\text{YBa}_3(\text{PO}_4)_3$ and $\text{YbBa}_3(\text{PO}_4)_3$ crystals with pure face-shear mode for acoustic wave sensor applications // *Journal of Materiomics.* 2021. V. 7. P. 828–836.
3. Bausk E.V., Taziev R.M., Lee A. Synthesis of slanted and quasi-slanted SAW transducers // *IEEE Trans. on Ultrason. Ferroelectrics, and Freq. Control.* 2004. V. 50. P. 1002–1009.
4. Sinha B.K., Tanski W.J., Lukaszek T., Ballato A. Influence of biasing stress on the propagation of surface waves // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57. P. 767–776.
5. Taziev R.M., Kolosovsky E.A., Kozlov A.S. Deformation-sensitive cuts for surface acoustic waves in alpha-quartz // *Proc. 1993 IEEE International Frequency Control Symposium.* 1993. 660.
6. Kielczyn'ski P., Szalewski M., Balcerzak A. Effect of a viscous liquid loading on Love wave propagation // *International Journal of Solids and Structures.* 2012. V. 49. P. 2314–2319.
7. Shilton R.J., Travagliati M., Beltram F., Cecchini M. Nanoliter-droplet acoustic streaming via ultra high frequency surface acoustic waves // *Advanced materials.* 2014. 26. P. 4941–4946.
8. Beyssen D., Brizouala L., Elmazriaa O., Alnota P. Microfluidic device based on surface acoustic wave // *Sensors and Actuators B.* 2006. V. 118, N. 1-2. P. 380–385.
9. Yeo L.Y., Friend J.R. Ultrafast microfluidics using surface acoustic waves // *Biomicrofluidics.* 2009. V. 3, N. 1. 012002.
10. Haines J., Cambon O., Keen D.A., Tucker M.G., Dove M.T. Structural disorder and loss of piezoelectric properties in α -quartz at high temperature // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P. 2968–2970.
11. Zu H., Wu H., Wang Q.-M. High-temperature piezoelectric crystals for acoustic wave sensor applications // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* 2016. V. 63. P. 486–505.

12. Jiang X., Kim K., Zhang S., Johnson J., Salazar G. High-temperature piezoelectric sensing // *Sensors*. 2014. V. 14. P. 144–169.
13. Zhang S., Yu F. Piezoelectric materials for high temperature sensors // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. P. 3153–3170.
14. Taziev R.M. FEM/BEM for simulation of LSAW devices // *IEEE Trans. on Ultrason. Ferroelectrics, and Freq. Control*. 2007. V. 54. P. 2060–2069.
15. Slobodnik A.J. Surface Acoustic Waves and SAW Materials // *Proc. IEEE*. 1976. V. 64. P. 581–596.
16. Morgan D.P. Surface-Wave Devices for Signal Processing. N.Y.: Elsevier, 1985. 448 p.
17. FrexPDE6 [Электронный ресурс] / Официальный сайт <https://www.pdesolutions.com>. Дата обращения 29.03.2022.

Информация об авторах

P. M. Taziev – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН.

References

1. Wu, G., Fan, M., Jiang, C., Chen, F., Yu, F., Cheng, X. & Zhao, X. (2020). Noncentrosymmetric orthophosphate $YM_3(PO_4)_3$ (M=Sr, Ba) crystals: single crystal growth, structure, and properties. *Cryst. Growth Des.*, (20), 2390–2397.
2. Wu, G., Kong, L., Fan, M., Yu, F., Jiang, C., Cheng, X. & Zhao, X. (2021). Electro-elastic features of $YBa_3(PO_4)_3$ and $YbBa_3(PO_4)_3$ crystals with pure face-shear mode for acoustic wave sensor applications. *Journal of Materiomics*, (7), 828–836.
3. Bausk, E. V., Taziev, R. M. & Lee, A. (2004). Synthesis of slanted and quasi-slanted SAW transducers. *IEEE Trans. on Ultrason. Ferroelectrics, and Freq. Control*, (50), 1002–1009.
4. Sinha, B. K., Tanski, W. J., Lukaszek, T. & Ballato, A. (1985). Influence of biasing stress on the propagation of surface waves. *J. Appl. Phys.*, (57), 767–776.
5. Taziev, R. M., Kolosovsky, E. A. & Kozlov, A. S. (1993). Deformation-sensitive cuts for surface acoustic waves in alpha-quartz. *Proc. 1993 IEEE International Frequency Control Symposium*, 660.
6. Kielczyn'ski, P., Szalewski, M. & Balcerzak, A. (2012). Effect of a viscous liquid loading on Love wave propagation. *International Journal of Solids and Structures*, (49), 2314–2319.
7. Shilton, R. J., Travagliati, M., Beltram, F. & Cecchini, M. (2014). Nanoliter-droplet acoustic streaming via ultra high frequency surface acoustic waves. *Advanced materials*, (26), 4941–4946.
8. Beyssen, D., Brizouala, L., Elmazriaa, O. & Alnota, P. (2006). Microfluidic device based on surface acoustic wave. *Sensors and Actuators B*, 1-2(118), 380–385.
9. Yeo, L. Y. & Friend, J. R. (2009). Ultrafast microfluidics using surface acoustic waves. *Biomechanics*, 1(3), 012002.
10. Haines, J., Cambon, O., Keen, D. A., Tucker, M. G. & Dove, M. T. (2002). Structural disorder and loss of piezoelectric properties in α -quartz at high temperature. *Appl. Phys. Lett.*, (81), 2968–2970.
11. Zu, H., Wu, H. & Wang, Q.-M. (2016). High-temperature piezoelectric crystals for acoustic wave sensor applications. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, (63), 486–505.
12. Jiang, X., Kim, K., Zhang, S., Johnson, J. & Salazar, G. (2014). High-temperature piezoelectric sensing. *Sensors*, (14), 144–169.
13. Zhang, S. & Yu, F. (2011). Piezoelectric materials for high temperature sensors. *J. Amer. Ceram. Soc.*, (94), 3153–3170.
14. Taziev, R. M. (2007). FEM/BEM for simulation of LSAW devices. *IEEE Trans. on Ultrason. Ferroelectrics, and Freq. Control*, (54), 2060–2069.
15. Slobodnik, A. J. (1976). Surface Acoustic Waves and SAW Materials. *Proc. IEEE*, (64), 581–596.
16. Morgan, D. P. (1985). Surface-Wave Devices for Signal Processing. N.Y.: Elsevier. P. 448.
17. FrexPDE6 [Electronic resource] / Official site <https://www.pdesolutions.com>. Date of the application 29.03.2022.

Information about the authors

R. M. Taziev – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS.

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

Статья поступила в редакцию 29.03.2022; одобрена после рецензирования 11.04.2022; принята к публикации 18.04.2022.

The article was received by the editorial board on 29 Mar. 22; approved after reviewing on 11 Apr. 22; accepted for publication on 18 Apr. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.3

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.005

ПЕРЕМЕШИВАНИЕ АТОМОВ НА ГРАНИЦЕ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Полина Викторовна Полякова^{1†}, Юлия Айдаровна Баимова²

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, 450062, Уфа, Россия

^{1,2} Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Степана Халтурина, 39, 450001, Уфа, Россия

¹ polina.polyakowa@yandex.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-6534-3405>

² julia.a.baimova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5953-1186>

Аннотация. В настоящей работе методом молекулярной динамики исследована взаимная диффузия на границе перемешивания Al/Ti под действием деформационной обработки. Проведены испытания полученного композита на растяжение после комбинированного сжатия до степени деформации 0,16. Схема комбинированного сжатия, используемая в настоящей работе, представляет собой упрощение сценария, экспериментально реализованного ранее для получения композитов Al/Cu и Al/Nb. Показано, что одноосное сжатие в сочетании с деформацией сдвига является эффективным способом получения композитной структуры. Установлено, что под действием комбинированного сжатия атомы Al диффундируют в блок Ti легче, чем атомы Ti диффундируют в блок Al. Испытания на растяжение показали, что разрушение происходит в алюминиевой части композита, а значит граница перемешивания атомов Al и Ti прочнее, чем чистая алюминиевая часть.

Ключевые слова: композит, молекулярная динамика, алюминий, титан, сдвиговая деформация, механические свойства.

Благодарности: Работа поддержана госзаданием ИПСМ РАН.

Для цитирования: Полякова П.В., Баимова Ю.А. Перемешивание атомов на границе алюминия и титана под действием деформационной обработки: атомистическое моделирование // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 2. С. 179–187. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.005.

Original article

ATOMIC MIXING ON THE ALUMINUM / TITANIUM INTERFACE UNDER COMPRESSION: ATOMISTIC SIMULATION

Polina V. Polyakova^{1†}, Julia A. Baimova²

¹ Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov Str., 1, Ufa, 450062, Russia

^{1,2} Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences, Khalturina, 39, Ufa, 450001, Russia

¹ polina.polyakowa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6534-3405>

² julia.a.baimova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5953-1186>

Abstract. In the present work, molecular dynamics simulation is carried out to investigate the atomic mixing on the Al/Ti interface by severe plastic deformation. The tensile response and fracture mechanisms of the obtained interface are studied. The loading scheme applied in the present work is a simplification of the scenario experimentally realized previously to obtain Al/Cu and Al/Nb composites. It is found that uniaxial compression combined with shear deformation is an effective way to obtain the composite structure. The results indicate that the symmetrical atomic movement took place in the Ti/Al interface during deformation. However, Al atoms diffuse into Ti block

easier than Ti atoms diffuse into Al block. Tensile tests showed that fracture took place in the Al part of the final composite sample, which means that the interlayer region where the mixing of Ti and Al atoms observed is stronger than the pure Al part.

Keywords: composite, molecular dynamics, aluminum, titanium, shear strain, mechanical properties.

Acknowledgements: The work is supported by the State Assignment of IMSP RAS.

For citation: Polyakova, P. V. & Baimova, J. A. (2022). Atomic mixing on the aluminum and titanium interface under compression: atomistic simulation. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(19), 179–187. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.005.

Введение

Композиты на основе алюминия (Al) являются хорошо известными материалами с превосходными свойствами, такими как малый вес и высокая коррозионная стойкость, что в результате открывает широкую перспективу их применения в аэрокосмической, авиационной, автомобильной промышленности [1-5]. Прочностные свойства чистого алюминия являются довольно низкими. Однако эти механические свойства могут быть сильно улучшены, если армировать алюминий более прочными фазами. Одним из таких металлов, который может способствовать упрочнению алюминия, является титан (Ti), так как данный металл имеет низкую плотность, высокую удельную прочность и повышенную коррозионную стойкость [6]. Для композитов с алюминиевой матрицей требуются дополнительные армирующие элементы из-за анизотропии вязкого разрушения и малого удлинения до разрушения при температурах ниже 700 °C [7-11].

К настоящему времени изучено несколько методов получения композитов Al/Ti с улучшенными механическими свойствами. Наиболее перспективными являются холодная сварка [12], сварка взрывом [13] и консолидация порошков методом кручения под квазигидростатическим давлением (КГД) [14]. Метод КГД ранее успешно применялся для получения *in-situ* композитов из отдельных металлических пластин Al/Nb, Al/Ti, Al/Cu [15-21]. Обработка методом КГД может значительно увеличить диффузию в структуре при сжатии за счет наличия высокой плотности вакансий, дислокаций и границ зерен. Это приводит к образованию интерметаллидных фаз и упрочнению материала. В соответствии с фазовой диаграммой можно обнаружить несколько интерметаллидных фаз, таких как $TiAl_3$, которые можно полу-

чить при более низких температурах, или другие интерметаллидные фазы, Ti_3Al , $TiAl$ и $TiAl_2$, которые, как ожидается, образуются при высоких температурах. Как известно, образование интерметаллидных фаз в системе Ti/Al существенно зависит от скорости диффузии атомов Ti и Al. Известно, что Al доминирует в процессе диффузии при температурах ниже точки плавления Al ($T_{пл}=660,3$ °C) [22, 23]. Однако процесс перемешивания атомов на границе раздела двух металлов при КГД ранее был малоизучен, поскольку этот метод является достаточно новым для изготовления композитов.

В экспериментах подобные особенности структурных и фазовых превращений не всегда возможно рассмотреть в деталях. Однако это можно сделать с помощью методов компьютерного моделирования. Метод молекулярной динамики (МД) – это мощный инструмент для изучения различных структурных превращений на атомистическом уровне, что позволяет отслеживать структурные и фазовые превращения при деформации или отжиге, в частности, проследить за движением атомов в системе. Ранее МД применяли для исследования механических свойств композитов различного состава [24-26] и, изучения атомного смещения и отклика на растяжение композитов Al/Cu и Al/Mg [27-29].

Целью данной работы является изучение процесса взаимной диффузии атомов Al и Ti на границе между разнородными металлами под действием деформационной обработки. В качестве деформационной обработки выбрано одноосное сжатие перпендикулярное границе перемешивания атомов, в комбинации с деформацией сдвига в плоскости границы. Для исследования прочности и механизмов разрушения полученной композитной структуры проводится испытание на растяжение.

Детали моделирования

Атомная структура Al/Ti представляет собой двухслойный образец, состоящий из слоя Ti (ГПУ-решетка – верхняя часть кристалла) и слоя Al (ГЦК-решетка, нижняя часть кристалла). Параметры решеток: $a_{Ti} = 2,951 \text{ \AA}$, $c_{Ti} = 4,697 \text{ \AA}$ и $a_{Al} = 4,05 \text{ \AA}$. Размеры начальной структуры: $L_x = L_y = L_z \approx 100 \text{ \AA}$. Расстояние между двумя кристаллами принимается равным среднему значению параметров решетки обоих металлов $(a_{Ti} + a_{Al})/2$, что составляет $3,5 \text{ \AA}$. Периодические граничные условия применяются во всех направлениях. Структура изначально подвергается релаксации при 300 К для нахождения структурной конфигурации с минимальной потенциальной энергией.

Исследование проводится с использованием свободно распространяемого программного пакета LAMMPS. В системе поддерживается постоянная температура 300 К при помощи термостата Носе-Хувера. Используется алгоритм Верле с шагом интегрирования 2 фс. Визуализация данных моделирования и структурный анализ выполняются с использованием инструментов VMD [30] и OVITO [31]. В качестве межатомного потенциала для системы Ti/Al выбран потенциал EAM [32], который демонстрирует результаты, хорошо согласующиеся как с экспериментальным, так и с численными данными о различных свойствах в системе Ti/Al [32-34]. В работе [35] было изучено деформационное поведение Ti/Al с использованием различных потенциалов при одноосном растяжении в широком диапазоне температур. Показано, что этот потенциал может быть успешно использован для изучения механических свойств. Данный потенциал также подходит для описания механизмов деформации [34, 36] и разрушения [37] системы Ti/Al.

Для изучения процесса формирования композитной структуры Ti/Al применяется одноосное сжатие, перпендикулярное границе перемешивания атомом, вдоль оси z (ε_{zz}), в сочетании с деформацией сдвига в плоскости xy (ε_{xy}). Подобная деформационная обработка отчасти воспроизводит экспериментальное получение композитов методом КГД [15-21]. Скорости деформации составляют: $\dot{\varepsilon}_{zz} = 6,2 \times 10^{-8} \text{ пс}^{-1}$ и $\dot{\varepsilon}_{xy} = 6,2 \times 10^{-7} \text{ пс}^{-1}$.

Для изучения процесса формирования композитной структуры Ti/Al применяется одноосное сжатие, перпендикулярное границе перемешивания атомом, вдоль оси z (ε_{zz}), в сочетании с деформацией сдвига в плоскости xy (ε_{xy}). Подобная деформационная обработка отчасти воспроизводит экспериментальное получение композитов методом КГД [15-21]. Скорости деформации составляют: $\dot{\varepsilon}_{zz} = 6,2 \times 10^{-8} \text{ пс}^{-1}$ и $\dot{\varepsilon}_{xy} = 6,2 \times 10^{-7} \text{ пс}^{-1}$.

Результаты и обсуждение

На рис.1 представлены структуры в процессе сжатия, где (а) начальная структура, (б) при деформации сжатия 0,04 и (в) при деформации сжатия 0,16 (блок Ti на рисунке сдвинут вправо на 100 Å для лучшей визуализации перемешивания атомов). Активное перемешивание атомов Al и Ti происходит уже на начальных стадиях деформирования (до $\varepsilon_{zz} = 0,04$).

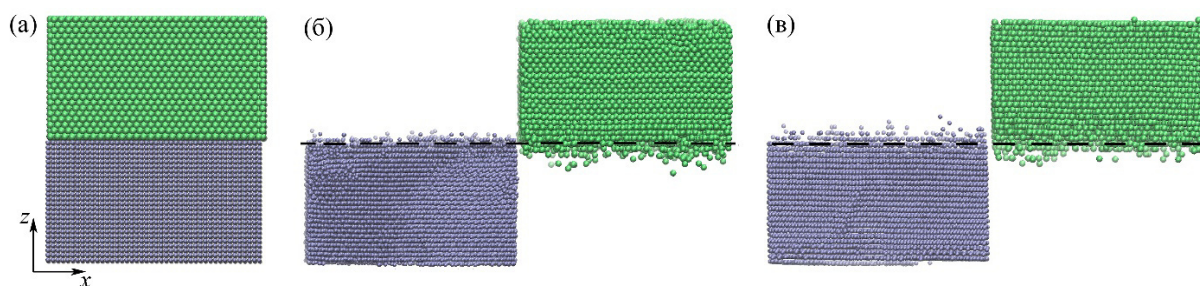


Рис.1. (а) Начальная структура Ti/Al. (б, в) Взаимная диффузия атомов Ti и Al при 300 К при $\varepsilon_{zz}=0,04$ (б) и $\varepsilon_{zz}=0,16$ (в). Зелеными показаны атомы Ti, синим – атомы Al. Черная пунктирная линия соответствует начальному положению границы раздела Ti/Al.

Fig.1. (a) Initial structure. (b,c) Snapshots of the mutual diffusion of Ti and Al atoms at 300 K at $\varepsilon_{zz}=0.04$ (b) and $\varepsilon_{zz}=0.16$ (c). The green and blue atoms represent Ti and Al, respectively. The black dashed lines represent the initial positions of Ti/Al interface

Процесс миграции атомов можно описать средним и максимальным расстояниями атомного смещения по сравнению с начальным положением границы (рис.2а,б). Видно (рис.2а), что при сжатии до деформации $\varepsilon_{zz} = 0,09$ атомы Ti ведут себя ак-

тивнее, чем атомы Al, однако после $\varepsilon_{zz} = 0,09$ атомы Ti практически больше не продвигаются вглубь блока Al. В результате при $\varepsilon_{zz}=0,16$ количество атомов Al, диффундирующих в блок Ti, больше, чем количество атомов Ti, диффунди-

рующих в блок Al. Это можно объяснить различием их атомных радиусов ($r_{Al} = 1,43 \text{ \AA}$, $r_{Ti} = 1,47 \text{ \AA}$), масс ($m_{Al} = 26,98 \text{ г/моль}$, $m_{Ti} = 47,867 \text{ г/моль}$) и температуры плавления ($T_{Al} = 660 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{Ti} = 1668 \text{ }^\circ\text{C}$).

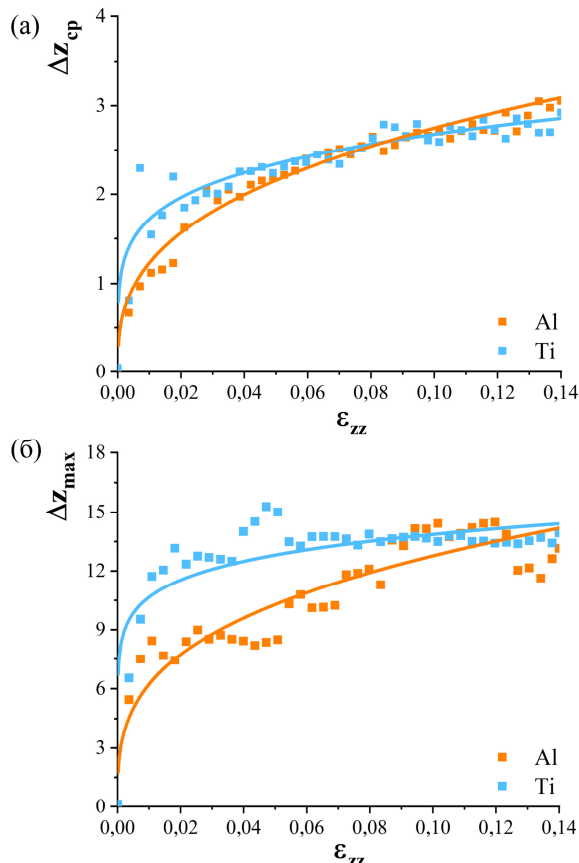


Рис.2. Изменение положений атомов Δz в зависимости от степени сжатия: (а) среднее значение, (б) максимальное

Fig.2. Changes of the atomic positions Δz as the function of compression strain

Для исследования механических свойств полученной композитной структуры проводится одноосное растяжение нормально границе перемешивания атомов после комбинированного сжатия до $\varepsilon_{zz} = 0,16$. На рис.3а представлена кривая напряжение-деформация. Процесс начинается с упругой деформации (примерно до $\varepsilon_{zz} = 0,03$). Разрушение происходит в алюминиевой части композита при растягивающем напряжении $\sigma_{zz} = 22 \text{ ГПа}$ и степени деформации $\varepsilon = 0,215$. Во время пластической деформации на кривой напряжение-деформация наблюдаются несколько скачков напряжения, которые можно объяснить высвобождением энергии, накопленной во время деформации, за счет активности дефектов.

Анализ дислокационной структуры осуществляется с помощью программы OVITO [31]. Дислокации окрашены в соответствии с векторами Бюргерса: зеленым цветом показаны неполные или частичные дислокации (дислокации Шокли), синим – полные (единичные) дислокации, розовым – дислокации Ломер-Коттрелла, голубым – дислокации Франка.

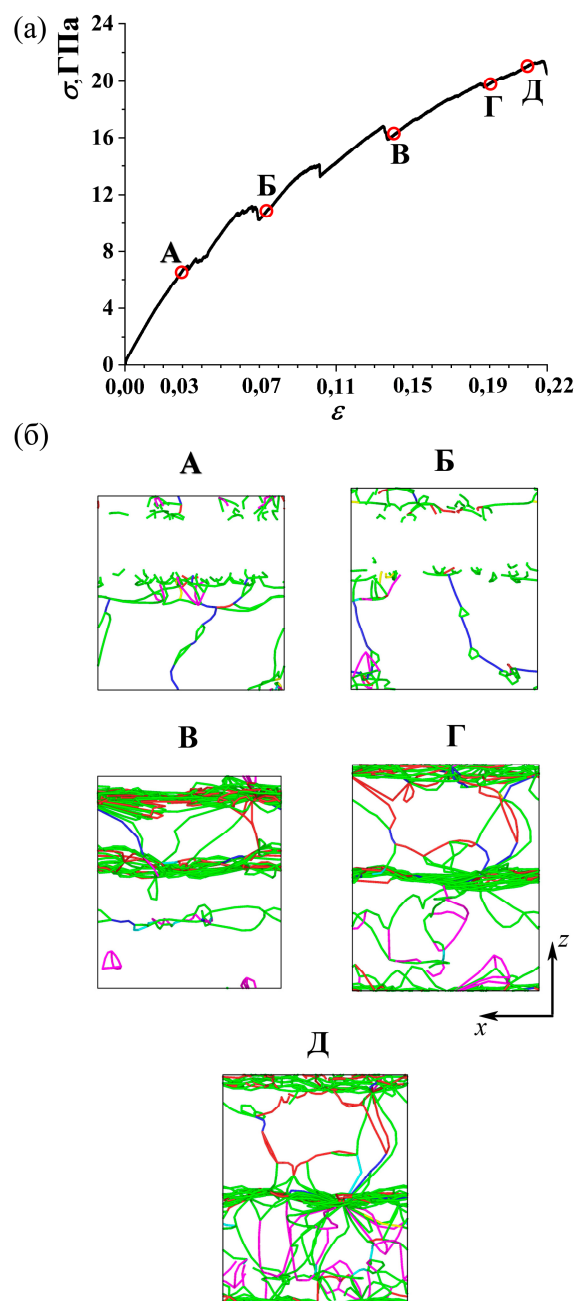


Рис.3. (а) Кривая напряжение-деформация при растяжении нормально границе перемешивания атомов Ti/Al. (б) Дислокационный анализ структуры

Fig.3. (a) Stress-strain curve during tension normal to the interface. (b) Dislocation analysis of the structure

В процессе упругой деформации наблюдается изменение дислокационной структуры. Как видно, с увеличением деформации растяжения количество дислокаций значительно увеличивается. Большинство дислокаций сосредоточено на границе перемешивания двух металлов. В Al части композита заметно больше дислокаций, чем в Ti, что связано с разными механизмами деформации ГЦК- и ГПУ-металлов.

Также проводится анализ общих соседей (анализ типа кристаллической решетки) в процессе растяжения. Показано, что после сжатия до $\varepsilon_{zz} = 0,16$ в Ti части образца преобладает ОЦК-решетка, а пограничная область со смешанными атомами Al и Ti имеет ГЦК-решетку. Появление ОЦК-решетки происходит из-за приложенного большого давления, что также было показано в экспериментах. В процессе растяжения решетка титана восстанавливается (появляются участки ГПУ-решетки), в результате чего на кривой растяжения наблюдаются скачки напряжения.

Заключение

В настоящей работе изучен процесс формирования композита Ti/Al из двух первоначально разделенных кристаллов под действием деформационной обработки. Предлагаемая модель является упрощением сценария, экспериментально наблюдавшегося ранее в [15-21]. В экспериментах образцы представляют собой поликристаллы, в настоящей работе рассматривается монокристалл. Однако даже такая простая модель позволяет изучить механизмы перемешивания атомов на границе Ti и Al.

Установлено, что одноосное сжатие в сочетании со сдвиговой деформацией является эффективным способом получения композитной структуры. Сдвиговая деформация играет наиболее важную роль и значительно ускоряет перемешивание атомов. Анализ диффузии атомов на границе двух металлов показывает, что атомы Al диффундируют в блок Ti легче, чем атомы Ti диффундируют в блок Al.

Однако для понимания влияния различных факторов на процесс диффузии в бинарной системе Al/Ti необходимы дальнейшие исследования.

Список литературы

1. Shao C., Zhao S., Wang X., Zhu Y., Zhang Z., Ritchie R. O. Architecture of high-strength aluminum-matrix composites processed by a novel microcasting technique // *NPG Asia Mat.* 2019. V. 11. P. 69.
2. Kim Y.-W., Kim S.-L. Advances in gammalloy materials-processes-application technology: Successes, dilemmas, and future // *JOM.* 2018. V. 70. P. 553–560.
3. Bewlay B.P., Nag S., Suzuki A., Weimer M.J. TiAl alloys in commercial aircraft engines // *Mat. at High Temp.* 2016. V. 33. P. 549–559.
4. Shouren W., Peiquan G., Liying Y. Centrifugal precision cast TiAl turbocharger wheel using ceramic mold // *J. Mater. Process. Techn.* 2008. V. 204. P. 492–497.
5. Tetsui T., Kobayashi T., Ueno T., Harada H. Consideration of the influence of contamination from oxide crucibles on TiAl cast material, and the possibility of achieving low-purity TiAl precision cast turbine wheels // *Intermetallics.* 2012. V. 31. P. 274–281.
6. Fan M., Domblesky J., Jin K., Qin L., Cui S., Guo X., Kim N., Tao J. Effect of original layer thicknesses on the interface bonding and mechanical properties of TiAl laminate composite // *Mater. Des.* 2016. V. 99. P. 535–542.
7. Li W., Yang Y., Liu J., Zhou Y., Li M., Wen S., Wei Q., Yan C., Shi Y. Enhanced nano-hardness and new insights into texture evolution and phase transformation of TiAl/TiB₂ in-situ metal matrix composites prepared via selective laser melting // *Acta Mater.* 2017. V. 136. P. 90–104.
8. Lapin J., Kamyshnykova K. Processing, microstructure and mechanical properties of in-situ Ti₃AlTiAl matrix composite reinforced with Ti₂AlC particles prepared by centrifugal casting // *Intermetallics.* 2018. V. 98. P. 34–44.
9. Wu H., Leng J., Teng X., Fan G., Geng L., Liu Z. Strain partitioning behavior of in situ Ti₅Si₃/TiAl composites // *J. Alloy Compd.* 2018. V. 744. P. 182–186.
10. Murr L., Gaytan S., Ceylan A., Martinez E., Martinez J., Hernandez D., Machado B., Ramirez D., Medina F., Collins S. Characterization of titanium aluminide alloy components fabricated by additive manufacturing using electron beam melting // *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 1887–1894.
11. Kenel C., Grolimund D., Fife J., Samson V., Petegem S.V., Swygenhoven H.V., Leinenbach C. Combined in situ synchrotron micro X-ray dif-

- fraction and high-speed imaging on rapidly heated and solidified Ti-48Al under additive manufacturing conditions // *Scripta Mater.* 2016. V. 114. P. 117–120.
12. Ma M., Huo P., Liu W., Wang G., Wang D., Microstructure and mechanical properties of Al/Ti/Al laminated composites prepared by roll bonding // *Mater. Sci. Eng., A.* 2015. V. 636. P. 301–310.
13. Bazarnik P., Adamczyk-Cieslak B., Gałka A., Płonka B., Snieżek L., Cantoni M., Lewandowska M. Mechanical and microstructural characteristics of Ti6Al4V/AA2519 and Ti6Al4V/AA1050/AA2519 laminates manufactured by explosive welding // *Mater. Des.* 2016. V. 111. P. 146–157.
14. Sun Y., Aindow M., Hebert R.J., Langdon T.G., Lavernia E.J. High-pressure torsion-induced phase transformations and grain refinement in Al/Ti composites // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. P. 12170–12184.
15. Mulyukov R.R., Korznikova G.F., Nazarov G.F., Khisamov R.K., Sergeev S.N., Shayakhmetov R.U., Khalikova G.R., Korznikova E.A. Annealing-induced phase transformations and hardness evolution in Al-Cu-Al composites obtained by high-pressure torsion // *Acta Mech.* 2021. V. 232. P. 1815–1828.
16. Korznikova G., Korznikova E., Nazarov K., Shayakhmetov R., Khisamov R., Khalikova G., Mulyukov R. Structure and mechanical behavior of Al-Nb hybrids obtained by high-pressure-torsion-induced diffusion bonding and subsequent annealing // *Adv. Eng. Mater.* 2020. V. 23. P. 2000757.
17. Khalikova G., Korznikova G., Nazarov K., Khisamov R., Sergeev S., Shayakhmetov R., Mulyukov R. On the possibility of applying severe plastic deformation by high pressure torsion for the manufacture of Al-Nb metal matrix composites // *Lett. Mater.* 2020. V. 10. P. 475–480.
18. Korznikova G., Nazarov K., Khisamov R., Sergeev S., Shayakhmetov R., Khalikova G., Baimova J., Glezer A., Mulyukov R. Intermetallic growth kinetics and microstructure evolution in Al-Cu-Al metal-matrix composite processed by high pressure torsion // *Mater. Lett.* 2019. V. 253. P. 412–415.
19. Danilenko V., Sergeev S., Baimova J., Korznikova G., Nazarov K., Khisamov R.K., Glezer A., Mulyukov R. An approach for fabrication of Al-Cu composite by high pressure torsion // *Mater. Lett.* 2019. V. 236. P. 51–55.
20. Kawasaki M., Han J.-K., Lee D.-H., Jang J.-il, Langdon T.G. Fabrication of nanocomposites through diffusion bonding under high-pressure torsion // *J. Mater. Res.* 2018. V. 33. P. 2700–2710.
21. Bartkowska A., Bazarnik P., Huang Y., Lewandowska M., Langdon T. G. Using high-pressure torsion to fabricate an Al-Ti hybrid system with exceptional mechanical properties // *Mater. Sci. Eng., A.* 2021. V. 799. P. 140114.
22. Peng L., Wang J., Li H., Zhao J., He L. Synthesis and microstructural characterization of Ti-Al₃Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites // *Scripta Mat.* 2005. V. 52. P. 243–248.
23. Thiyaneshwaran N., Sivaprasad K., Ravisankar B. Work hardening behavior of Ti/Al-based metal intermetallic laminates // *Int. J. Adv. Manuf. Tech.* 2019. V. 93. P. 361–374.
24. Ding S., Wang X. Strain rate and temperature effects on the mechanical properties of TiN/VN composite: Molecular dynamics study // *J. Alloy Compd.* 2020. V. 814. P. 152151.
25. Su M., Deng Q., An M., Liu L., Chen L. Role of amorphous layer and interfaces on the tensile behaviors of triple-phase Ti/Ni nanolaminates: A molecular dynamic study // *J. Alloy Compd.* 2021. V. 868. P. 159282.
26. Han X., Liu P., Sun D., Wang Q. Molecular dynamics simulations of the tensile responses and fracture mechanisms of Ti₂AlN/TiAl composite // *Theor. Appl. Fract. Mech.* 2019. V. 101. P. 217–223.
27. Polyakova P.V., Baimova J.A. Molecular dynamics simulation of diffusion in Mg-Al system under pressure // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2021. V. 1008. P. 012052.
28. Polyakova P.V., Nazarov K.S., Khisamov R.K., Baimova J.A. Molecular dynamics simulation of structural transformations in Cu-Al system under pressure // *J. Phys. Conf. Ser.* 2020. V. 1435. P. 012065.
29. Polyakova P.V., Pukhacheva J.A., Shcherbinin S.A., Baimova J.A., Mulyukov R.R. Fabrication of magnesium-aluminum composites under high-pressure torsion: Atomistic simulation // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. P. 6801.
30. VMD [Электронный ресурс] / Официальный сайт <https://www.ks.uiuc.edu/>. Дата обращения 12.04.2022.
31. OVITO [Электронный ресурс] / Официальный сайт <https://www.ovito.org>. Дата обращения 12.04.2022.
32. Zope R. R., Mishin Y. Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti-Al sys-

tem // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. P. 024102

33. Xu D., Wang H., Yang R., Veyssière P. Molecular dynamics investigation of deformation twinning in TiAl sheared along the pseudotwinning direction // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 1065–1074.

34. Kanani M., Hartmaier A., Janisch R. Stacking fault based analysis of shear mechanisms at interfaces in lamellar TiAl alloys // *Acta Mater.* 2016. V. 106. P. 208–218.

35. Pei Q.-X., Jhon M., Quek S. S., Wu Z. A systematic study of interatomic potentials for mechanical behaviors of Ti-Al alloys // *Comp. Mat. Sci.* 2021. V. 188. P. 110239.

36. Chauniyal A., Janisch R. Influence of lattice misfit on the deformation behavior of 2/lamellae in TiAl alloys // *Mater. Sci. Eng., A*. 2020. V. 796 P. 140053.

37. Neogi A., Alam M., Hartmaier A., Janisch R. Anisotropic failure behavior of ordered intermetallic TiAl alloys under pure model loading // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 28. P. 065016.

Информация об авторах

П. В. Полякова – магистрант Уфимского государственного нефтяного технического университета, стажер-исследователь Института проблем сверхпластичного металлов РАН.

Ю. А. Баимова – доктор физико-математических наук, профессор РАН, заведующая лабораторией Института проблем сверхпластичного металлов РАН.

References

1. Humphreys, Shao, C., Zhao, S., Wang, X., Zhu, Y., Zhang, Z. & Ritchie, R. O. (2019). Architecture of high-strength aluminum-matrix composites processed by a novel microcasting technique. *NPG Asia Mat.*, 11. 69.

2. Kim, Y.-W. & Kim, S.-L. (2018). Advances in gammalloy materials-processes-application technology: Successes, dilemmas, and future. *JOM.*, 70. 553–560.

3. Bewlay, B. P., Nag, S., Suzuki, A. & Weimer, M. J. (2016). TiAl alloys in commercial aircraft engines. *Mat. at High Temp.*, 33. 549–559.

4. Shouren, W., Peiquan, G. & Liying, Y. (2008) Centrifugal precision cast TiAl turbo-charger wheel using ceramic mold. *J. Mater. Proc-*

ess. Techn., 204. 492–497.

5. Tetsui, T., Kobayashi, T., Ueno, T. & Harada, H. (2012). Consideration of the influence of contamination from oxide crucibles on TiAl cast material, and the possibility of achieving low-purity TiAl precision cast turbine wheels. *Intermetallics.*, 31. 274–281.

6. Fan, M., Domblesky, J., Jin, K., Qin, L., Cui, S., Guo, X., Kim, N. & Tao, J. (2016). Effect of original layer thicknesses on the interface bonding and mechanical properties of TiAl laminate composite. *Mater Des.*, 99. 535–542.

7. Li, W., Yang, Y., Liu, J., Zhou, Y., Li, M., Wen, S., Wei, Q., Yan, C. & Shi, Y. (2017). Enhanced nano-hardness and new insights into texture evolution and phase transformation of TiAl/TiB 2 in-situ metal matrix composites prepared via selective laser melting. *Acta Mater.*, 136. 90–104.

8. Lapin, J. & Kamyshnykova, K. (2018). Processing, microstructure and mechanical properties of in-situ Ti₃AlTiAl matrix composite reinforced with Ti₂AlC particles prepared by centrifugal casting. *Intermetallics.*, 98. 34–44.

9. Wu, H., Leng, J., Teng, X., Fan, G., Geng, L. & Liu, Z. (2018). Strain partitioning behavior of in situ Ti₅Si₃/TiAl composites. *J. Alloy Compd.*, 744. 182–186.

10. Murr, L., Gaytan, S., Ceylan, A., Martinez, E., Martinez, J., Hernandez, D., Machado, B., Ramirez, D., Medina, F. & Collins, S. (2010). Characterization of titanium aluminide alloy components fabricated by additive manufacturing using electron beam melting. *Acta Mater.*, 58. 1887–1894.

11. Kenel, C., Grolimund, D., Fife, J., Samson, V., Petegem, S. V., Swygenhoven, H. V. & Leinenbach, C. (2016). Combined in situ synchrotron micro X-ray diffraction and high-speed imaging on rapidly heated and solidified Ti–48Al under additive manufacturing conditions. *Scripta Mater.*, 114. 117–120.

12. Ma, M., Huo, P., Liu, W., Wang, G. & Wang, D. (2015). Microstructure and mechanical properties of Al/Ti/Al laminated composites prepared by roll bonding. *Mater. Sci. Eng., A*, 636. 301–310.

13. Bazarnik, P., Adamczyk-Cieslak, B., Gałka, A., Płonka, B., Sniezek, L., Cantoni, M. & Lewandowska, M. (2016). Mechanical and microstructural characteristics of Ti6Al4V/AA2519 and Ti6Al4V/AA1050/AA2519 laminates manufactured by explosive welding. *Mater. Des.*, 111. 146–

- 157.
14. Sun, Y., Aindow, M., Hebert, R. J., Langdon, T. G. & Lavernia, E. J. (2017). High-pressure torsion induced phase transformations and grain refinement in Al/Ti composites. *J. Mater. Sci.*, 52. 12170–12184.
 15. Mulyukov, R. R., Korznikova, G. F., Nazarov, G. F., Khisamov, R. K., Sergeev, S. N., Shayachmetov, R. U., Khalikova, G. R. & Korznikova, E. A. (2021). Annealing-induced phase transformations and hardness evolution in Al–Cu–Al composites obtained by high-pressure torsion. *Acta Mech.*, 232. 1815–1828.
 16. Korznikova, G., Korznikova, E., Nazarov, K., Shayakhmetov, R., Khisamov, R., Khalikova, G. & Mulyukov, R. (2020). Structure and mechanical behavior of Al–Nb hybrids obtained by high-pressure-torsion-induced diffusion bonding and subsequent annealing. *Adv. Eng. Mater.*, 23. 2000757.
 17. Khalikova, G., Korznikova, G., Nazarov, K., Khisamov, R., Sergeev, S., Shayakhmetov, R. & Mulyukov, R. (2020). On the possibility of applying severe plastic deformation by high pressure torsion for the manufacture of Al–Nb metal matrix composites. *Lett. Mater.*, 10. 475–480.
 18. Korznikova, G., Nazarov, K., Khisamov, R., Sergeev, S., Shayachmetov, R., Khalikova, G., Baimova, J., Glezer, A. & Mulyukov, R. (2019). Intermetallic growth kinetics and microstructure evolution in Al–Cu–Al metal-matrix composite processed by high pressure torsion. *Mater. Lett.*, 253. 412–415.
 19. Danilenko, V., Sergeev, S., Baimova, J., Korznikova, G., Nazarov, K., Khisamov, R. K., Glezer, A. & Mulyukov, R. (2019). An approach for fabrication of Al–Cu composite by high pressure torsion. *Mater. Lett.*, 236. 51–55.
 20. Kawasaki, M., Han, J.-K., Lee, D.-H., Jang, J.-il, Langdon, T. G. (2018). Fabrication of nanocomposites through diffusion bonding under high-pressure torsion. *J. Mater. Res.*, 33. 2700–2710.
 21. Bartkowska A., Bazarnik P., Huang Y., Lewandowska M. & Langdon T. G. (2021). Using high-pressure torsion to fabricate an Al–Ti hybrid system with exceptional mechanical properties. *Mater. Sci. Eng., A.*, 799. 140114.
 22. Peng, L., Wang, J., Li, H., Zhao, J. & He, L. (2005). Synthesis and microstructural characterization of Ti–Al₃Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites. *Scripta Mat.*, 52. 243–248.
 23. Thiyaneshwaran, N., Sivaprasad, K. & Ravisankar, B. (2019). Work hardening behavior of Ti/Al-based metal intermetallic laminates. *Int. J. Adv. Manuf. Tech.*, 93. 361–374.
 24. Ding, S. & Wang, X. (2020). Strain rate and temperature effects on the mechanical properties of TiN/VN composite: Molecular dynamics study. *J. Alloy Compd.*, 814. 152151.
 25. Su, M., Deng, Q., An, M., Liu, L. & Chen, L. (2021). Role of amorphous layer and interfaces on the tensile behaviors of triple-phase Ti/Ni nanolaminates: A molecular dynamic study. *J. Alloy Compd.*, 868. 159282.
 26. Han, X., Liu, P., Sun, D. & Wang, Q. (2019). Molecular dynamics simulations of the tensile responses and fracture mechanisms of Ti₂AlN/TiAl composite. *Theor. Appl. Fract. Mech.*, 101. 217–223.
 27. Polyakova, P. V. & Baimova, J. A. (2021). Molecular dynamics simulation of diffusion in Mg–Al system under pressure. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 1008. 012052.
 28. Polyakova, P. V., Nazarov, K. S., Khisamov, R. K. & Baimova, J. A. (2020). Molecular dynamics simulation of structural transformations in Cu–Al system under pressure. *J. Phys. Conf. Ser.*, 1435. 012065.
 29. Polyakova, P. V., Pukhacheva, J. A., Shcherbinin, S. A., Baimova, J. A. & Mulyukov, R. R. (2021). Fabrication of magnesium-aluminum composites under high-pressure torsion: Atomistic simulation. *Appl. Sci.*, 11. 6801.
 30. VMD Electronic resource] / Official site <https://www.ks.uiuc.edu/>. Date of the application 12.04.2022.
 31. OVITO Electronic resource] / Official site <https://www.ovito.org>. Date of the application 12.04.2022.
 32. Zope, R. R. & Mishin, Y. (2003). Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti–Al system. *Phys. Rev. B.*, 68. 024102.
 33. Xu, D., Wang, H., Yang, R. & Veysseyre, P. (2008). Molecular dynamics investigation of deformation twinning in TiAl sheared along the pseudotwinning direction. *Acta Mater.*, 56. 1065–1074.
 34. Kanani, M., Hartmaier, A. & Janisch, R. (2016). Stacking fault based analysis of shear mechanisms at interfaces in lamellar TiAl alloys. *Acta Mater.*, 106. 208–218.
 35. Pei, Q.-X., Jhon, M., Quek, S. S. & Wu, Z. (2020). A systematic study of interatomic potentials for mechanical behaviors of Ti–Al alloys. *Comp. Mat. Sci.* 188. 110239.

36. Chauniyal, A. & Janisch, R. (2020). Influence of lattice misfit on the deformation behavior of α /lamellae in TiAl alloys. *Mater. Sci. Eng., A.*, 796 140053.

37. Neogi, A., Alam, M., Hartmaier, A. & Janisch, R. (2020). Anisotropic failure behavior of ordered intermetallic TiAl alloys under pure model loading. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 28. 065016.

P. V. Polyakova – undergraduate of the Ufa State Petroleum Technological University, Trainee Researcher of the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.

J. A. Baimova – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Russian Academy of Sciences, Head of the Laboratory of the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.

Information about the authors

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

Статья поступила в редакцию 12.04.2022; одобрена после рецензирования 22.04.2022; принята к публикации 28.04.2022.

The article was received by the editorial board on 12 Apr. 22; approved after reviewing on 22 Apr. 22; accepted for publication on 28 Apr. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.911

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.006

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ Ti–Al И ДЕФОРМАЦИИ Ti НА СКОРОСТЬ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ Al: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Геннадий Михайлович Полетаев

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия
gmpoletaev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5252-2455>

Аннотация. С помощью метода молекулярной динамики проведено исследование влияния ориентации межфазной границы Ti–Al на интенсивность взаимной диффузии, а также влияния на нее деформации Ti при температурах выше температуры плавления Al. Для описания межатомных взаимодействий в системе Ti–Al использовались EAM потенциалы Зоупа и Мишина. Рассматривалось три ориентации границы относительно ГПУ кристалла Ti: (0001), $(10\bar{1}0)$ и $(10\bar{1}1)$. Было выяснено, что ориентация межфазной границы влияет на интенсивность диффузии в фазе Ti: более интенсивно атомы Al диффундировали в решетку титана при ориентации (0001), менее интенсивно – при ориентациях $(10\bar{1}0)$ и $(10\bar{1}1)$. Данное влияние ориентации межфазной границы связано с вероятностью отрыва атома Ti от границы кристалл-жидкость и определяется разницей энергий атомов Ti в фазе алюминия и встроенных в границу кристаллической фазы. На начальной стадии взаимной диффузии наблюдалось смещение границы между кристаллом и жидким металлом от самой границы раздела Ti и Al на две-три атомные плоскости в фазу алюминия – тонкий слой алюминия вблизи границы оставался в кристаллическом состоянии, повторяя кристаллическую решетку титана. Это обусловлено тем, что связи Ti–Al на границе значительно крепче межатомных связей в жидком алюминии. При исследовании влияния упругой деформации на интенсивность взаимной диффузии было получено, что почти во всех случаях интенсивность диффузии увеличивается при растяжении и уменьшается при сжатии, что связано с соответствующим изменением свободного объема, в значительной степени влияющего на диффузионную подвижность атомов.

Ключевые слова: молекулярная динамика, диффузия, межфазная граница, титан, алюминий.

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

Для цитирования: Полетаев Г.М. Влияние ориентации межфазной границы Ti–Al и деформации Ti на скорость взаимной диффузии при температурах выше температуры плавления Al: молекулярно-динамическое исследование // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 2. С. 188–196. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.006.

Original article

EFFECT OF Ti–Al INTERFACIAL ORIENTATION AND Ti DEFORMATION ON THE INTERDIFFUSION RATE AT TEMPERATURES ABOVE THE MELTING POINT OF Al: A MOLECULAR DYNAMICS STUDY

Gennady M. Poletaev

I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia
gmpoletaev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5252-2455>

Abstract. The influence of the orientation of Ti–Al interphase boundary on the intensity of mutual diffusion, as well as the influence of its deformation of Ti at temperatures above the melting temperature of Al, were studied by the method of molecular dynamics. Zope and Mishin EAM potentials were used to describe interatomic interactions in the Ti–Al system. Three orientations of the boundary relative to the hcp Ti crystal were considered: (0001), (10 $\bar{1}$ 0) and (10 $\bar{1}$ 1). It was found that the orientation of the interfacial boundary affects the intensity of diffusion in the Ti phase: Al atoms diffused more intensively into the titanium lattice at the (0001) orientation, and less intensively at the (10 $\bar{1}$ 0) and (10 $\bar{1}$ 1) orientations. This influence of the orientation of the interphase boundary is associated with the probability of detachment of the Ti atom from the crystal-liquid interface and is determined by the difference in the energies of the Ti atoms in the aluminium phase and those built into the boundary of the crystalline phase. At the initial stage of mutual diffusion, the boundary between the crystal and liquid metal was observed to shift from the very interface between Ti and Al by two or three atomic planes into the aluminium phase – a thin layer of aluminium near the boundary remained in the crystalline state, repeating the crystal lattice of titanium. This is due to the fact that the Ti–Al bonds at the boundary are much stronger than the interatomic bonds in liquid aluminium. When studying the effect of elastic deformation on the intensity of mutual diffusion, it was found that in almost all cases the intensity of diffusion increases with tension and decreases with compression, which is associated with a corresponding change in the free volume, which largely affects the diffusion mobility of atoms.

Keywords: molecular dynamics, diffusion, interphase boundary, titan, aluminium.

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

For citation: Poletaev, G. M. (2022). Effect of Ti–Al interfacial orientation and Ti deformation on the interdiffusion rate at temperatures above the melting point of Al: a molecular dynamics study. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(19), 188–196. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.006.

Введение

Интерметаллические соединения системы Ti–Al, благодаря таким свойствам, как высокая прочность при небольшой плотности при повышенных температурах, стойкость к коррозии и окислению, имеют высокий потенциал применения их в качестве высокотемпературных конструкционных материалов, в частности, для аэрокосмической и автомобильной отраслей [1–5]. В основе получения интерметаллидов лежит диффузионный процесс, который в данном случае имеет довольно сложный и многофакторный характер. При взаимной диффузии в процессе высокотемпературного синтеза на границе металлов Ti и Al формируется набор различных фаз, как твердых упорядоченных и разупорядоченных, так и жидких смесей с разным соотношением компонентов [6–9]. При этом характеристики диффузии могут значительно отличаться в различных фазах [8–11]. Для понимания и предсказания процессов, происходящих при синтезе интерметаллидов, большое значение имеет знание характеристик и механизмов диффузии отдельно в разных фазах системы Ti–Al.

Ранее в работах [12, 13] с помощью метода молекулярной динамики нами были рассчитаны характеристики самодиффузии отдельно

атомов Ti, Ni и Al в жидких сплавах систем Ti–Al и Ni–Al. В [12, 13] мы рассмотрели упорядоченные и разупорядоченные сплавы с составом $A_{75}B_{25}$, $A_{50}B_{50}$, $A_{25}B_{75}$ (A и B – компоненты сплава), а также чистые металлы. В работе [14] было проведено исследование влияния ориентации межфазной границы Ti–Al на интенсивность взаимной диффузии при твердофазном и твердо-жидкофазном контактах. В частности было показано, что интенсивнее диффузия атомов Al в Ti протекала при ориентации границы (0001) и медленнее при ориентациях (10 $\bar{1}$ 0) и (10 $\bar{1}$ 1).

Настоящая работа является продолжением работы [14] и посвящена дальнейшему изучению с помощью молекулярно-динамического моделирования влияния ориентации межфазной границы Ti–Al на интенсивность взаимной диффузии, а также влияния не нее деформации Ti при температурах выше температуры плавления Al. Интерес к исследованию влияния деформации вызван тем, что в последнее время одним из перспективных методов синтеза интерметаллидов является использование предварительной механоактивационной обработки [15, 16], в результате которой получают, так называемые, механокомпозиты, представляющие собой в случае системы Ti–Al матрицу из срав-

нительно более пластичного алюминия, в объеме которого находятся частицы более хрупкого и тугоплавкого титана [16]. Очевидно, что такая система характеризуется высокой степенью неравновесности из-за высокой концентрации дефектов, поверхностей раздела и внутренних напряжений.

Описание модели

Для описания межатомных взаимодействий в системе Ti–Al в молекулярно-динамической модели использовались EAM потенциалы Зоупа и Мишина [17]. Эти потенциалы были получены в [17] на основе сопоставления экспериментальных данных и результатов *ab initio* расчетов относительно различных свойств и структуры металлов Ti, Al и интерметаллидов Ti₃Al и TiAl. Они хорошо зарекомендовали себя при проведении различных исследований и прошли успешную апробацию по широкому

спектру механических и структурно-энергетических свойств сплавов системы Ti–Al [17–19].

Расчетные ячейки в модели включали около 120000 атомов и имели форму прямоугольных параллелепипедов (рис.1). Граница раздела двух металлов создавалась в центре расчетной ячейки вдоль плоскости YZ. По осям Y и Z задавались периодические граничные условия. При этом размеры ячейки вдоль осей Y и Z выбирались такими, чтобы они были кратны одновременно периодам повторяемости кристаллических структур Ti и Al (на начальном этапе Al создавался в кристаллическом состоянии). Кроме этого, производился учет различного теплового расширения при задании той или иной конкретной температуры, при которой планировалось проведение моделирования. По краям вдоль оси X структура расчетной ячейки была зафиксирована (жесткие граничные условия).

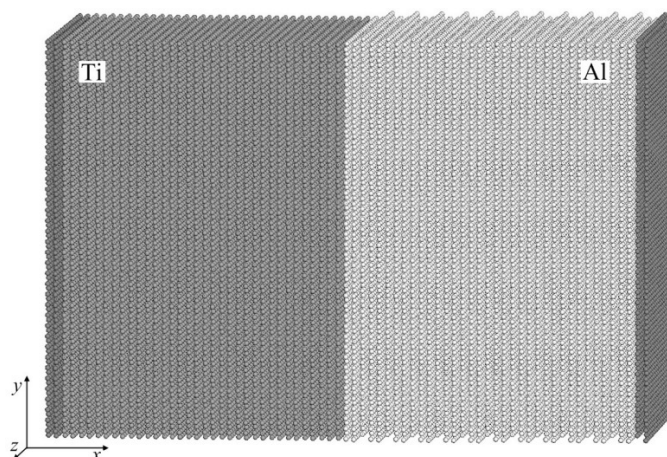


Рис.1. Расчетная ячейка для моделирования взаимной диффузии на межфазной границе Ti–Al. Темно-серые атомы на торцах ячейки оставались неподвижными в процессе моделирования (жесткие граничные условия)

Fig.1. Computational cell for modeling mutual diffusion at the Ti–Al interphase boundary. Dark gray atoms at the ends of the cell remained immobile during the simulation (hard boundary conditions)

Рассматривалось три ориентации границы раздела Ti–Al относительно ГПУ кристаллической решетки Ti: (0001), (10 $\bar{1}$ 0) и (10 $\bar{1}$ 1). Данные плоскости изображены на рис.2. Плоскость (0001) является наиболее плотноупакованной (она соответствует плоскости (111) ГЦК решетки) – плотность заполнения ее атомами (если их радиус принять равным половине расстояния до ближайших соседей в идеальном кристалле) равна 90,7%.

В настоящей работе моделирование проводилось при температуре выше температуры плавления алюминия, поэтому ориентация его

кристаллической структуры на начальном этапе не имела значения. Температура в модели задавалась через начальные скорости атомов согласно распределению Максвелла [20–22]. Для сохранения температуры постоянной в процессе моделирования использовался термостат Нозе-Гувера. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики был равен 2 фс. Применяемые потенциалы Зоупа и Мишина, наряду с другими свойствами, довольно хорошо описывают температуры плавления Ti и Al. В нашей модели были получены значения 1995 и 990 К соответственно (справочные зна-

чения: 1943 и 933 К). Плавление алюминия в модели происходило, как правило, значительно быстрее диффузии, в течение нескольких пикосекунд, тогда как моделирование взаимной диффузии проводилось в течение нескольких сот пикосекунд, в связи с чем, влияние самого процесса плавления на диффузионные характеристики было небольшим.

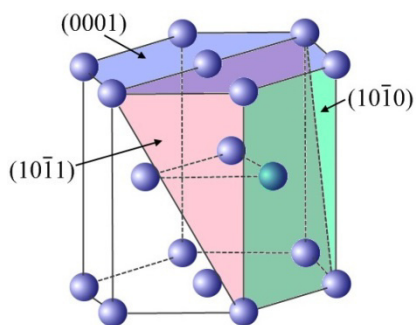


Рис.2. Рассматриваемые в работе три ориентации межфазной границы относительно ГПУ кристаллической решетки Ti

Fig.2. The three orientations of the interface considered in this work relative to the hcp crystal lattice of Ti

Результаты и обсуждение

В [14] ранее было замечено, что при твердо-жидкофазном контакте, после плавления алюминия, часть его вблизи межфазной границы Ti–Al остается в кристаллическом состоя-

нии, повторяя решетку титана, то есть фактически граница между твердым (кристаллическим) металлом и расплавом сдвигается на две-три (в зависимости от температуры) атомные плоскости вглубь алюминия (рис.3). Это обусловлено тем, что связи Ti–Al на границе значительно крепче межатомных связей в жидком алюминии.

Несмотря на фактическое смещение границы кристалл-жидкость в область алюминия, диффузия атомов Ti вглубь алюминия протекала достаточно интенсивно, чтобы ее можно было легко оценивать с помощью метода молекулярной динамики. Атомы Al диффундировали в кристаллический титан гораздо медленнее из-за сравнительно более высокой плотности кристаллической структуры по сравнению с жидким состоянием.

На рис.4 приведены кривые распределения концентрации атомов Ti в расчетных ячейках, полученные после моделирования взаимной диффузии при температурах 1500 и 1700 К в течение 300 и 200 пс соответственно для всех рассматриваемых ориентаций межфазной границы. Концентрационные кривые строились с помощью последовательного расчета, со сдвигом на 1 Å вдоль оси X, концентрации атомов Ti в слое толщиной 5 Å, параллельном плоскости YZ.

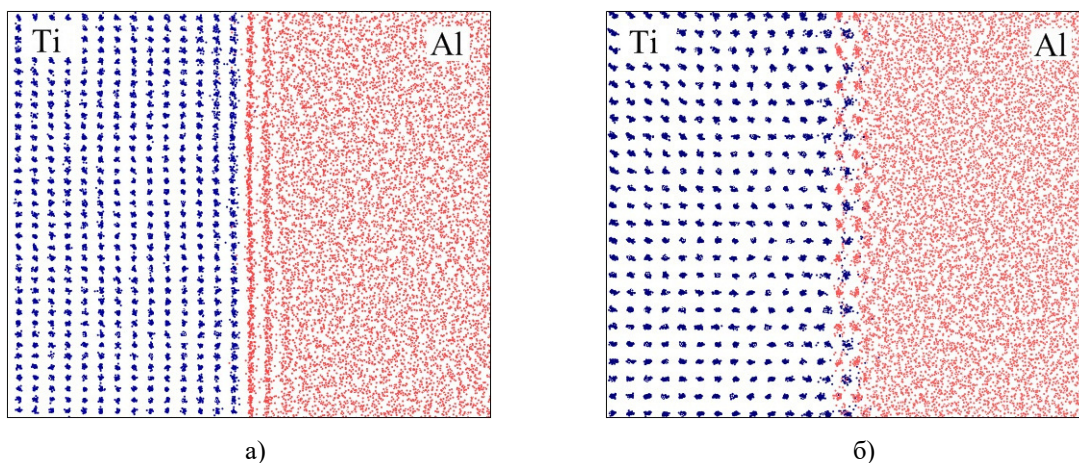


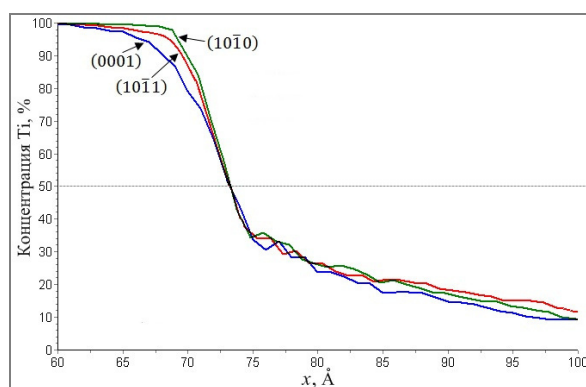
Рис.3. Формирование кристаллической структуры в Al вблизи межфазной границы при температуре выше температуры плавления алюминия (1300 К в данном случае): а) ориентация (0001); б) ориентация (10 $\bar{1}0$)

Fig.3. Formation of a crystal structure in Al near the interface at a temperature above the melting point of aluminum (1300 K in this case): а) orientation (0001); б) orientation (10 $\bar{1}0$)

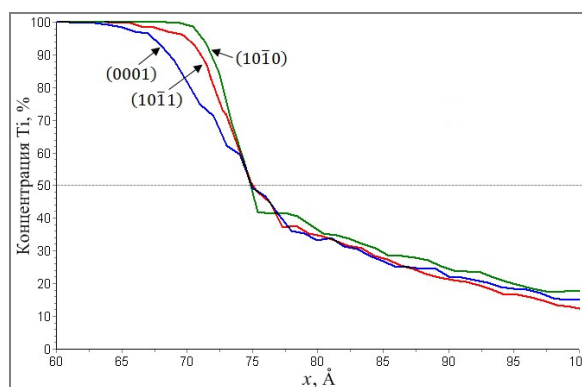
Следует отметить, что полученные кривые качественно идентичны концентрационным

кривым, получаемым в реальных экспериментах [8]. Здесь правая, более пологая, часть кри-

вых – это часть, отвечающая за диффузию атомов Ti вглубь жидкого алюминия. Заметно, что для кривых, соответствующих разной ориентации межфазной границы, эти части совпадают, что свидетельствует об очевидном факте, что ориентация границы не влияет на диффузию атомов Ti в жидком алюминии. Однако левые части концентрационных кривых, как можно видеть на рис.4, отличаются. Эта часть кривых, более крутой по сравнению с правой частью, характеризует диффузию атомов Al в кристаллическом титане. Следует заметить, что начинается эта часть еще до концентрации 50 %, то есть до «среднего» положения межфазной гра-



а)



б)

Рис.4. Распределение концентрации атомов Ti в расчетных ячейках с различной ориентацией межфазной границы: а) после 300 пс при температуре 1500 К; б) после 200 пс при температуре 1700 К

Fig.4. The concentration distribution of Ti atoms in the calculation cells with different orientations of the interfacial boundary: a) after 300 ps at a temperature of 1500 K; b) after 200 ps at 1700 K

Аналогичная анизотропия отмечается для скорости движения фронта гетерогенной кристаллизации в металлах [23-26]: фронт с относительно более «рыхлой» ориентацией (100) ГЦК решетки движется в 1,3-1,5 раза быстрее, чем фронт, имеющей ориентацию, соответствующую наибольшей упаковке (111). Данная анизотропия, очевидно, связана с энергией атомов, находящихся на межфазной границе. Вблизи границы раздела металлов при твердожидкофазном контакте, как и на границе кристалл-жидкость, определяющую роль играет разность свободных энергий атома вблизи границы в жидкой фазе и «встроенного» в границу кристаллической фазы. Эта разность, очевидно, пропорциональна энергии адатома на соответствующей свободной поверхности кристалла, а также энергии активации его миграции по данной поверхности. Например, в [27] с помощью компьютерного моделирования рассчитано, что энергия активации диффузии адатомов по сво-

бодной поверхности (100) ГЦК металлов почти в два раза больше, чем по поверхности (111).

Для подтверждения этого предположения нами отдельно были найдены значения потенциальной энергии атома Ti на различных поверхностях кристалла титана: (0001) – -3,07 эВ, (10 $\bar{1}$ 1) – -3,46 эВ, (10 $\bar{1}$ 0) – -3,71 эВ. Как можно видеть, потенциальная яма, в которой находятся адатомы, в случае поверхности (10 $\bar{1}$ 0) глубже по сравнению с ямой на поверхности (0001), вследствие вероятности отрыва атома от первой поверхности выше, чем от второй.

Влияние деформации на интенсивность взаимной диффузии оценивалось по коэффициенту диффузии атомов Ti вглубь алюминия в течение 50 пс в слое толщиной 10 Å, параллельном межфазной границе и охватывающем ее. Оценка эта качественная и характеризует в основном интенсивность отрыва атомов Ti от границы и последующее увлечение их вглубь

алюминия. Кроме этого, получаемые таким образом коэффициенты диффузии в значительной степени зависели от ширины и положения расчетного слоя. Тем не менее, данная характеристика достаточно наглядна для оценки интенсивности взаимной диффузии. Перед каждым вычислением коэффициента расчетная ячейка охлаждалась до минимальной температуры для исключения влияния тепловых колебаний атомов.

На рис.5 показаны найденные в настоящей работе зависимости коэффициента диффузии

атомов Ti вдоль оси x от относительной деформации отдельно вдоль осей y и z . Относительная деформация варьировалась от 3 % сжатия (отрицательные значения ε на рисунке) до 3 % растяжения (положительные значения). Несмотря на сравнительно большие значения деформации, пластические сдвиги при данных значениях в молекулярно-динамической модели не инициировались, т.е. в работе рассматривалась упругая деформация.

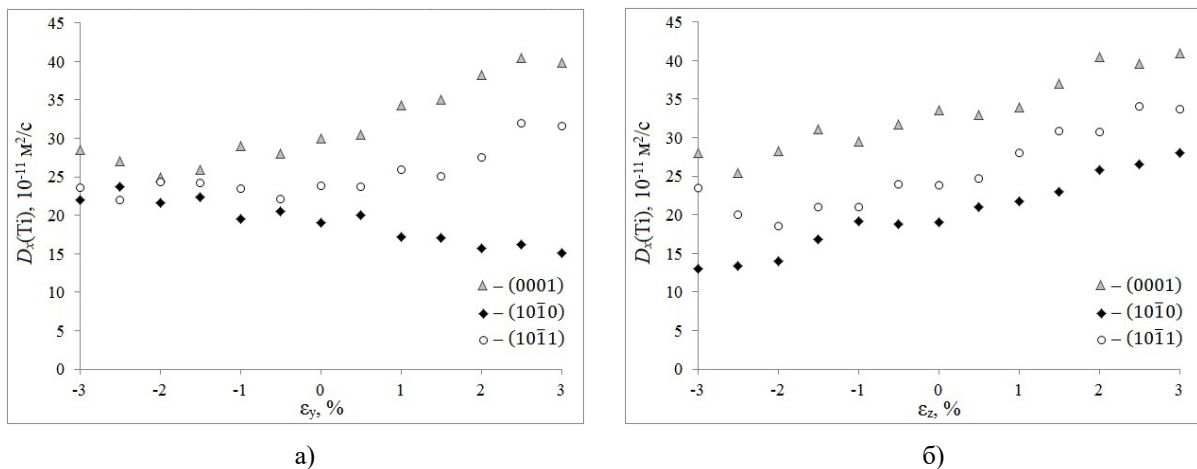


Рис.5. Распределение концентрации атомов Ti в расчетных ячейках: а) после 300 пс при температуре 1500 К; б) после 200 пс при температуре 1700 К. Цифрами отмечены рассматриваемые ориентации: 1 – (0001), 2 – (10 $\bar{1}$ 0), 3 – (10 $\bar{1}$ 1)

Fig.5. The concentration distribution of Ti atoms in the calculation cells: a) after 300 ps at a temperature of 1500 K; b) after 200 ps at a temperature of 1700 K. The numbers indicate the considered orientations: 1 – (0001), 2 – (10 $\bar{1}$ 0), 3 – (10 $\bar{1}$ 1)

В первую очередь следует обратить внимание на то, что почти во всех случаях, кроме деформации вдоль оси Y при ориентации , происходило увеличение интенсивности диффузии при растяжении и уменьшение при сжатии. Аналогичное влияние упругой деформации наблюдалось для самодиффузии в чистых металлах [28]: при упругом сжатии происходило увеличение энергии активации диффузии. В [29] было получено, что при всестороннем сжатии происходит снижение скорости миграции границ зерен, которая связана во многих случаях с диффузионными процессами. Упругая деформация, очевидно, влияет на долю свободного объема, наличие которого в значительной степени, помимо прочего, определяет миграционную подвижность как атомов, так и дефектов, ответственных за диффузию.

Заключение

С помощью метода молекулярной динамики проведено исследование влияния ориентации межфазной границы Ti–Al на интенсивность взаимной диффузии, а также влияния не нее деформации Ti при температурах выше температуры плавления Al. Рассматривалось три ориентации границы относительно ГПУ кристалла Ti: (0001), (10 $\bar{1}$ 0) и (10 $\bar{1}$ 1). Было выяснено, что ориентация межфазной границы влияет на интенсивность диффузии в фазе Ti: более интенсивно атомы Al диффундировали в решетку титана при ориентации (0001), менее интенсивно – при ориентациях (10 $\bar{1}$ 0) и (10 $\bar{1}$ 1). Данное влияние ориентации межфазной границы связано с вероятностью отрыва атома Ti от границы кристалл-жидкость и оп-

ределяется разницей энергий атомов Ti в фазе алюминия и встроенных в границу кристаллической фазы.

На начальной стадии взаимной диффузии наблюдалось смещение границы между кристаллом и жидким металлом от самой границы раздела Ti и Al на две-три атомные плоскости в фазу алюминия – тонкий слой алюминия вблизи границы оставался в кристаллическом состоянии, повторяя кристаллическую решетку титана. Это обусловлено тем, что связи Ti–Al на границе значительно крепче межатомных связей в жидком алюминии.

При исследовании влияния упругой деформации на интенсивность взаимной диффузии было получено, что почти во всех случаях интенсивность диффузии увеличивается при растяжении и уменьшается при сжатии, что связано с соответствующим изменением свободного объема, в значительной степени влияющего на диффузионную подвижность атомов.

Список литературы

1. Kim Y.W. Ordered intermetallic alloys, part III: gamma titanium aluminides // *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. 1994. V. 46. P. 30–39.
2. Appel F., Beaven P.A., Wagner R. Deformation processes related to interfacial boundaries in two-phase γ -titanium aluminides // *Acta Metallurgica et Materialia*. 1993. V. 41. P. 1721–1732.
3. Lapin J. TiAl-based alloys: Present status and future perspectives // *In Proceedings of the Metal; Tanger: Ostrava, Czech Republic*. 2009. V. 19, N 21.5. P. 2019–2031.
4. Tetsui T. Manufacturing technology for gamma-TiAl alloy in current and future applications // *Rare Metals*. 2011. V. 30. P. 294–299.
5. Voisin T., Monchoux J.-P., Couret A. Near-net shaping of titanium-aluminum jet engine turbine blades by SPS // *In book: Spark Plasma Sintering of Materials*. 2019. P. 713–737.
6. Wu Q., Wang J., Gu Y., Guo Y., Xu G., Cui Y. Experimental diffusion research on BCC Ti–Al–Sn ternary alloys // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2018. V. 39. P. 724–730.
7. Thiyaneswaran N., Sivaprasad K., Ravisankar B. Nucleation and growth of TiAl₃ intermetallic phase in diffusion bonded Ti/Al Metal Intermetallic Laminate // *Scientific Reports*. 2018. V. 8. 16797.
8. Wu H., Zhang Sh., Hu H., Li J., Wu J., Li Q., Wang Zh. Concentration-dependent diffusion kinetics of Ti–Al binary system at elevated temperatures: experiments and modeling // *Intermetallics*. 2019. V. 110. P. 106483.
9. Luo J.-G., Acoff V.L. Interfacial reactions of titanium and aluminum during diffusion welding // *Welding Journal*. 2000. V. 79. P. 239-s–243-s.
10. Rusing J., Herzig Ch. Titanium self-diffusion and chemical diffusion in Ti₃Al // *Saifta Metallurgica et Matetialia*. 1995. V. 33, N 4. P. 561–566.
11. Mishin Y., Herzig Ch. Diffusion in the Ti–Al system // *Acta Materialia*. 2000. V. 48, N 3. P. 589–623.
12. 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.
13. 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 // *Letters on Materials*. 2021. V. 11, N 4. P. 438–441.
14. 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.
15. Boldyrev V.V., Tkacova K. Mechanochemistry of solids: past, present, and prospects // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. – 2000. V. 8. P. 121–132.
16. Filimonov V.Y., Loginova M.V., Ivanov S.G., Sitnikov A.A., Yakovlev V.I., Sobachkin A.V., Negodyaev A.Z., Myasnikov A.Y. Peculiarities of phase formation processes in activated Ti+Al powder mixture during transition from combustion synthesis to high-temperature annealing // *Combustion Science and Technology*. 2020. V. 192, N 3. P. 457–470.
17. Zope R.R., Mishin Y. Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti–Al system // *Physical Review B*. 2003. V. 68. 024102.
18. Kim Y.-K., Kim H.-K., Jung W.-S., Lee B.-J. Atomistic modeling of the Ti–Al binary system // *Computational Materials Science*. 2016. V. 119. P. 1–8.
19. Pei Q.-X., Jhon M.H., Quek S.S., Wu Z. A systematic study of interatomic potentials for me-

chanical behaviours of Ti–Al alloys // *Computational Materials Science*. 2021. V. 188. 110239.

20. Poletaev G.M., Zorya I.V., Rakitin R.Y., Iliina 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.

21. 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.

22. 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.

23. 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.

24. 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.

25. 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.

26. 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.

27. 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.

28. Драпкин Б.М. О некоторых закономерностях диффузии в металлах // *Физика металлов и металловедение*. 1992. № 7. С. 58–63.

29. Molodov D.A., Straumal B.B., Shvindlerman L.S. The effect of pressure on migration of $\langle 001 \rangle$ tilt grain boundaries in tin bicrystals // *Scripta Metallurgica*. 1984. V. 18, N 3. P. 207–211.

Информация об авторах

Г. М. Полетаев – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий

кафедрой Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

References

1. Kim, Y. W. (1994). Ordered intermetallic alloys, part III: gamma titanium aluminides. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 46, 30–39.

2. Appel, F., Beaven, P. A. & Wagner, R. (1993). Deformation processes related to interfacial boundaries in two-phase γ -titanium aluminides. *Acta Metallurgica et Materialia*, 41, 1721–1732.

3. Lapin, J. (2009). TiAl-based alloys: Present status and future perspectives. In *Proceedings of the Metal; Tanager: Ostrava, Czech Republic*, 19(21.5), 2019–2031.

4. Tetsui, T. (2011). Manufacturing technology for gamma-TiAl alloy in current and future applications. *Rare Metals*, 30, 294–299.

5. Voisin, T., Monchoux, J.-P. & Couret, A. (2019). Near-net shaping of titanium-aluminum jet engine turbine blades by SPS. In *book: Spark Plasma Sintering of Materials*, 713–737.

6. Wu, Q., Wang, J., Gu, Y., Guo, Y., Xu, G. & Cui, Y. (2018). Experimental diffusion research on BCC Ti–Al–Sn ternary alloys. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 39, 724–730.

7. Thiyaneshwaran, N., Sivaprasad, K. & Ravisankar, B. (2018). Nucleation and growth of TiAl₃ intermetallic phase in diffusion bonded Ti/Al Metal Intermetallic Laminate. *Scientific Reports*, 8, 16797.

8. Wu, H., Zhang, Sh., Hu, H., Li, J., Wu, J., Li, Q. & Wang, Zh. (2019). Concentration-dependent diffusion kinetics of Ti–Al binary system at elevated temperatures: experiments and modeling. *Intermetallics*, 110, 106483.

9. Luo, J.-G. & Acoff, V. L. (2000). Interfacial reactions of titanium and aluminum during diffusion welding. *Welding Journal*, 79, 239-s–243-s.

10. Rusing, J. & Herzig, Ch. (1995) Titanium self-diffusion and chemical diffusion in Ti₃Al. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 33(4), 561–566.

11. Mishin, Y. & Herzig, Ch. (2000). Diffusion in the Ti–Al system. *Acta Materialia*, 48(3), 589–623.

12. 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.

13. 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.
14. 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. *Physics of the Solid State*, 64(4), 412–417.
15. Boldyrev, V. V. & Tkacova, K. (2000). Mechanochemistry of solids: past, present, and prospects. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 8, 121–132.
16. Filimonov, V. Y., Loginova, M. V., Ivanov, S. G., Sitnikov, A. A., Yakovlev, V. I., Sobachkin, A. V., Negodyaev, A. Z. & Myasnikov, A. Y. (2020). Peculiarities of phase formation processes in activated Ti+Al powder mixture during transition from combustion synthesis to high-temperature annealing. *Combustion Science and Technology*, 192(3), 457–470.
17. Zope, R. R. & Mishin, Y. (2003). Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti-Al system. *Physical Review B*, 68, 024102.
18. Kim, Y.-K., Kim, H.-K., Jung, W.-S. & Lee, B.-J. (2016). Atomistic modeling of the Ti-Al binary system. *Computational Materials Science*, 119, 1–8.
19. Pei, Q.-X., Jhon, M. H., Quek, S. S. & Wu, Z. (2021). A systematic study of interatomic potentials for mechanical behaviours of Ti-Al alloys. *Computational Materials Science*, 188, 110239.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. Mendeleev, 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.
26. 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.
27. 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.
28. Drapkin, B. M. (1992). On some regularities of diffusion in metals. *Physics of metals and metallurgy*, (7), 58–63.
29. Molodov, D. A., Straumal, B. B. & Shvindlerman, L. S. (1984). The effect of pressure on migration of <001> tilt grain boundaries in tin bicrystals. *Scripta Metallurgica*, 18(3), 207–211.

Information about the authors

G. M. Poletaev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of department, 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 25.04.2022; одобрена после рецензирования 02.05.2022; принята к публикации 10.05.2022.

The article was received by the editorial board on 25 Apr. 22; approved after reviewing on 02 May. 22; accepted for publication on 10 May.22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.91

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.007

КРИТИЧЕСКИЕ РАЗМЕРЫ ДИАМЕТРОВ ЗЕРЕН ЛИБО ОТДЕЛЬНЫХ ЧАСТИЦ ДЛЯ СТАРТА МАРТЕНСИТНОЙ РЕАКЦИИ С ПОЗИЦИЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Михаил Петрович Кашенко^{1†}, Наталья Альбертовна Скорикова²,
Надежда Михайловна Кашенко³, Вера Геннадиевна Чашина⁴

^{1,3,4} Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 2, 620002, Екатеринбург, Россия

^{1,2,4} Уральский государственный лесотехнический университет, ул. Сибирский тракт 37, 620100, Екатеринбург, Россия

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

² skorikova@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3217-6030>

³ nad.kashenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2362-5567>

⁴ vera.chashina.77@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7480-2562>

Аннотация. В случае спонтанного (при охлаждении) γ – α мартенситного превращения в сплавах железа формирование мартенситного кристалла задается управляющим волновым процессом и протекает со сверхзвуковой скоростью по отношению к продольным волнам. Инициация трехмерной пороговой деформации связана с согласованным действием относительно длинноволновых ℓ - и относительно коротковолновых s -волн. За описание габитусных плоскостей отвечают ℓ -волны, возникающие при образовании начального возбужденного состояния (НВС). Этот подход эффективен как при описании двойникованных кристаллов, так и в предельном случае вырожденной двойниковой структуры, сопоставляемой с формированием дислокационных кристаллов при размерах зерен исходной γ -фазы, превышающих критические значения D_c . В случае нанокристаллического состояния наблюдаются варианты превращения зерен как целого, условно относящиеся к аккомодационному мартенситному превращению (АМП). Критический размер D_{ac} для АМП меньше D_c . В динамической теории величину D_{ac} можно связать с процессом пространственного масштабирования НВС, сопоставляемого с распространением волн цилиндрического и сферического типа для относительного изменения объема. При таком сценарии превращения размер D_{ac} , как и критический размер для превращения малых свободных частиц, определяется значением пороговой деформации.

Ключевые слова: мартенсит охлаждения, начальное возбужденное состояние, критический размер зерна, аккомодационное мартенситное превращение, пороговая деформация.

Благодарности: 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., Скорикова Н.А., Кашенко Н.М., Чашина В.Г. Критические размеры диаметров зерен либо отдельных частиц для старта мартенситной реакции с позиций динамической теории // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 2. С. 197–204. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.007.

Original article

CRITICAL DIMENSIONS OF GRAIN DIAMETERS OR INDIVIDUAL PARTICLES FOR THE START OF A MARTENSITIC REACTION FROM THE DYNAMIC THEORY POSITION

Mikhail P. Kashchenko^{1†}, Natalya A. Skorikova², Nadezhda M. Kashchenko³,
Vera G. Chashchina⁴

^{1,3,4} Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Mira Str., 19, Yekaterinburg, 620002, Russia

^{1,2,4} Ural State Forest Engineering University, Sybirskiy Tract Str., 37, Yekaterinburg, 620100, Russia

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

² skorikova@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3217-6030>

³ nad.kashchenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2362-5567>

⁴ vera.chashchina.77@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7480-2562>

Abstract. In the case of spontaneous (upon cooling) $\gamma - \alpha$ martensitic transformation in iron alloys, the formation of a martensitic crystal is determined by a controlling wave process and proceeds at supersonic speed with respect to longitudinal waves. The initiation of three-dimensional threshold deformation is associated with the coordinated action of relatively long-wavelength ℓ -wave and relatively short-wavelength s-waves. For the description of habitus planes, ℓ -waves that arise during the formation of the initial excited state (IES) are responsible. This approach is effective both in describing twinned crystals and in the limiting case of a degenerate twin structure comparable to the formation of dislocation crystals at grain sizes of the initial γ -phase exceeding critical D_c values. In the case of the nanocrystalline state, variants of the transformation of grains as a whole are observed, provisionally associated to the accommodative martensitic transformation (AMT). The critical D_{ac} size for AMT is less than D_c . In dynamic theory, the value of D_{ac} can be associated with the process of spatial scaling of the IES, which is compared with the propagation of cylindrical and spherical waves for a relative change in volume. In such a transformation scenario, the size of the D_{ac} , as well as the critical size for the transformation of small free particles, is determined by the threshold deformation value.

Keywords: cooling martensite, initial excited state, critical grain size, accommodative martensitic transformation, threshold deformation.

Acknowledgements: 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., Skorikova, N. A., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2022). Critical dimensions of grain diameters or individual particles for the start of a martensitic reaction from the dynamic theory position. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(19), 197–204. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.007.

Введение

В сплавах на основе железа с достаточно крупными зёрнами аустенита (~ 100 мкм) $\gamma - \alpha$ мартенситное превращение (МП) протекает кооперативным (бездиффузионным) путем при охлаждении и обладает ярко выраженными признаками фазовых переходов I рода [1]. Кроме мартенсита охлаждения (МО) различают мартенсит напряжения (МН) и мартенсит деформации (МД). Для роста кристаллов МО и МН характерна высокая (сверхзвуковая даже по отношению к продольным волнам) скорость роста, адекватно описываемая динамической теорией (см., например, [2-4]). Управляющий волной процесс (УВП) переносит трехмерную пороговую деформацию, инициирующую поте-

рю устойчивости исходной аустенитной γ -фазы. В составе УВП согласованно действуют относительно длинноволновые ℓ - и относительно коротковолновые s-волны. Формирование кристаллов МО и МН пластинчатой формы стартует с возникновения в упругом поле дислокационного центра зарождения (ДЦЗ) начального возбужденного состояния (НВС), кристаллы же МД возникают на стадии пластического течения материала. Колебания в области НВС и порождают управляющий волновой процесс. Важно отметить, что образование характерных ориентаций плоских границ раздела (габитусных плоскостей) обусловлено исключительно ℓ -волнами. В то же время s-волны отвечают за формирование тонкой структуры двойников превращения) [5-7] и, в частности,

вырожденной двойниковой структуры [8-10], позволяющей понять природу возникновения дислокационного мартенсита.

Хорошо известно, что температура M_s – старта МП при охлаждении зависит от размера зерна поликристаллических образцов, снижаясь при уменьшении диаметра D зерен. Для каждого химического состава сплава существует свое критическое значение D_c , при котором $M_s(D_c) = 0K$, так что при $D \leq D_c$ формирование кристаллов МО подавляется. В развитой динамической теории $\gamma - \alpha$ МП найдена формула для зависимости $M_s(D)$ и показано, что величину D_c можно связать, с одной стороны, с характерными для начала МП соотношениями пространственных масштабов, а с другой стороны, с характеристиками электронной подсистемы, поддерживающей УВП. Развитые представления хорошо согласуются с опытными данными для МП, обладающих стандартным набором морфологических признаков. Однако, наряду с превращениями, когда внутри зерна возникают пластинки мартенсита, наблюдаются и варианты превращения зерен «как целого», когда превращение быстро охватывает не малую, а подавляющую часть объема зерна. Эксперименты с малыми шарообразными частицами исходного аустенита также иногда обнаруживали деформацию частиц как целого, превращающую их в эллипсоиды [11]. В связи с исследованиями нанокристаллического состояния выяснение механизма подобного превращения является актуальным. В [12] уже обращалось внимание на эту проблему.

Цель данной работы обсудить в русле общей идеологии динамические механизмы МП, связывающие критические размеры частиц для их превращения «как целого» с пороговыми значениями деформации.

Детализация части информации, существенная для дальнейших оценок

Конкретизируем ряд представлений и выводов динамической теории МП.

1. Поперечные размеры $d_{1,2}$ ($d_{1,2}$ одного порядка величины $\sim d_m$) НВС в форме вытянутого параллелепипеда порядка сотой доли от среднего междислокационного расстояния L :

$$d_m/L \sim 10^{-2}, \quad (1)$$

где d_m – поперечный размер НВС, а L – размер свободного от дислокаций объема зерна (при единственной дислокации в зерне L сов-

падает с размером зерна D). Это соотношение схематично отражено на рис.1.

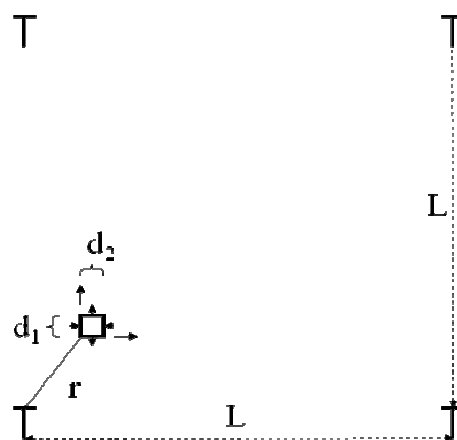


Рис.1. Схема, иллюстрирующая соотношение пространственных масштабов при образовании НВС в упругом поле ДЦЗ

Fig.1. Diagram illustrating the ratio of spatial scales during the formation of the IES (initial excited state) in the elastic field of the dislocation nucleation center (DNC)

2. Выполняется условие $d_{1,2} < \lambda_{1,2}/2$, где $\lambda_{1,2}$ – длины пары волн, входящих в составе УВП. Такая пара квазипродольных волн (точнее, волновых пучков) обеспечивает возможность быстрого (со скоростью равной векторной сумме скоростей волн) формирования кристалла мартенсита в области наложения пороговых деформаций (растяжение в $\bar{\xi}_1$ – направлении и сжатие в $\bar{\xi}_2$ – направлении) и задает ориентацию габитуса. Этот процесс иллюстрируется на рис.2.

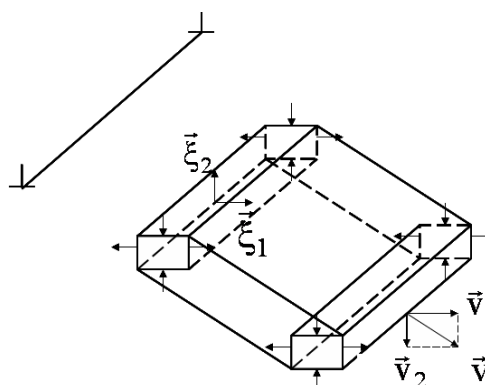


Рис.2. Волновая модель управления ростом мартенситного кристалла (без учета двойников превращения) [3]

Fig.2. Wave model of growth control martensite crystal (excluding transformation twins) [3]

3. Самыми короткими из s-волн, актуальных для преодоления пороговой деформации бейновского типа (см. рис.3), являются волны вдоль осей симметрии 4-го порядка, половина длины волны которых равна параметру решетки a исходной γ (ГЦК)-фазы.

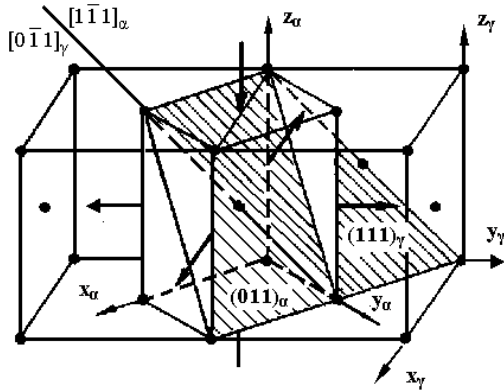


Рис.3. Схема деформации Бейна [1]

Fig.3. Bain's deformation scheme [1]

Соответственно, длины волновых векторов этих волн равны половине от максимально возможного значения. При расчете скоростей таких волн обязательным является учет закона дисперсии.

4. 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 ($\varepsilon_1 > 0$, $\varepsilon_2 < 0$), а третья деформация $\varepsilon_3 = 0$.

5. Естественно полагать, что кинематическое описание габитусной плоскости совпадает с динамическим (деформационным). Тогда при пороговых деформациях, малых по сравнению с единицей, один из простейших вариантов наследования деформации упругого поля ДЦЗ дается соотношением:

$$\varkappa^2 \approx \frac{\varepsilon_1}{|\varepsilon_2|}, \quad \varkappa = \frac{v_2}{v_1}. \quad (2)$$

6. При быстром росте кристаллов МО соотношение (2) оказывается применимым не только для пороговых, но и для финальных деформаций.

7. В [13] обсуждался вариант пространственного масштабирования НВС за счет распространения волны цилиндрического типа для изменения удельного объема δ , возбуждаемой колеблющимся НВС. Предполагается, что на-

чальное значение δ_0 порядка порогового значения $\delta_{th}(T_0)$ при температуре T_0 равновесия фаз. Если выполняется сильное неравенство

$$\delta_{th}(M_s) \ll \delta_{th}(T_0), \quad (3)$$

то поперечный размер НВС может заметно возрастать, как это отражено на рис.4.

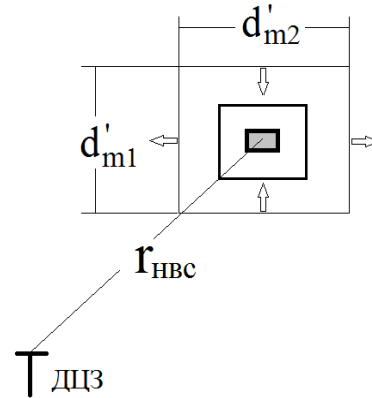


Рис.4. Схема, демонстрирующая зависимость поперечного сечения НВС от соотношения δ_0 и δ_{th} : серый наименьший прямоугольник соответствует случаю $\delta_0 \approx \delta_{th}$, два других варианта $\delta_0 > \delta_{th}$. Направления стрелок отражают различие знаков деформаций в ортогональных направлениях, $r_{НВС}$ – расстояние исходного НВС от ДЦЗ

Fig.4. Scheme demonstrating the dependence of the IES cross section on the ratio of δ_0 and δ_{th} : the smallest gray rectangle corresponds to the case $\delta_0 \approx \delta_{th}$, the other two options are $\delta_0 > \delta_{th}$. The directions of the arrows reflect the difference of the signs of deformations in orthogonal directions, r_{IES} is the distance of the initial IES from the DNC

Соотношение между $\delta_{th}(M_s)$ и δ_0 имеет вид

$$\delta_0/\delta_{th} = (\rho/\rho_0)^{3/2} = (d'_m/d_m)^{3/2}, \quad (4)$$

где ρ – радиус расширяющейся цилиндрической волны от исходного значения ρ_0 . Индекс m в обозначении d_m (в приближении $d_m \approx d_{m1} \approx d_{m2}$) отражает выбор системой максимально большого поперечного размера НВС еще совместимого с пороговыми условиями деформации метастабильно устойчивого аустенита. Последнее требование позволяет обеспечить максимальное отношение объема к поверхности для области локализации НВС и, следовательно, способствует максимальному высвобождению энергии в переохлажденной системе, обеспечивая максимальную скорость релаксации. Таким образом, при $\delta_0 \gg \delta_{th}$ соотношение (1) модифицируется

$$L/d'_m \sim 10^2/(\delta_0/\delta_{th})^{2/3}. \quad (5)$$

Очевидно, что при выполнении (5) длины волн возбуждаемых волновых пучков и толщина d кристалла мартенсита возрастут в $(\delta_0/\delta_{th})^{2/3}$ раз.

8. Если идеологию возможного пространственного масштабирования применить для случая НВС в форме колеблющегося кубика, моделируя трехмерное распространение относительного изменения объема не цилиндрической, а сферической волной с радиусом фронта r , то вместо (4) получим соотношение:

$$\delta_0/\delta_{th} = (r/r_0)^2 = (d'_m/d_m)^2, \quad (6)$$

а вместо (5)

$$L/d'_m \sim 10^2/(\delta_0/\delta_{th})^{1/2}. \quad (7)$$

Различие показателей степени в (4) и (6) и, соответственно, в (5) и (7) отражает различие зависимостей амплитуд волн от радиусов кривизны их фронтов.

Обсуждение результатов

Прежде всего, напомним, что использование в качестве геометрически предельного (минимального) значения $d_m = a$ позволяет в качестве формальной оценки величины D_c (при наличии нескольких дислокаций в зерне), согласно (1), принять $10^2 a$. Следовательно, при типичных для ГЦК сплавов железа значениях $a \sim (0,35-0,36)$ нм $D_c \sim (350-360)$ нм. Если же в зерне имеется единственная дислокация на границе зерна, то оценка величины D_c на порядок меньше. Напомним, критический размер зерна D_c ограничивает снизу размеры зерен, в которых возможно протекание МП с образованием кристаллов мартенсита, обладающих характерным набором морфологических признаков.

Для превращения, при котором основной объем зерен в нанокристаллическом состоянии трансформируется как целое, в [12, 14] использован термин аккомодационное мартенситное превращение (АМП) и, по определению, введен критический размер D_{ac} , ограничивающий сверху диаметры зерен, способные к АМП. Ожидаемо выполнение неравенства

$$D_{ac} < D_c. \quad (8)$$

Оценка верхнего значения величины D_{ac} осуществлялась на основе условия сохранения макросплошности, предполагающей, что смещения атомов на границе зерна, обусловленные однородной деформацией зерна, оказываются порядка параметра решетки.

Механизм пространственного масштабирования [13] позволяет дать динамическую трактовку параметру D_{ac} . Действительно, в [13] отмечалось, что изменение поперечного размера НВС за счет распространения цилиндрической волны способно инициировать превращение большей части нанозерна как целого.

Для равноосных же зерен вариант подобной трансформации, скорее всего, соответствует сценарию сферической расширяющейся волны для относительного изменения объема. Ясно, что, задавая значение параметра δ_0/δ_{th} , можно определить критический размер зерен D_{ac} , связанный с однократным расширением НВС от минимального размера $d_m = a$, соответствующего δ_0 , до значения d'_m , соответствующего δ_{th} и фактически задающего D_{ac} .

Оценим D_{ac} , полагая $\delta_0 \geq \delta_B/2$, где δ_B – соответствует типичным для деформации Бейна значениям $\sim 2 \cdot 10^{-2}$. Например, при $\delta_0 \approx 1,3 \cdot 10^{-2}$ и $\delta_{th} \approx 3,6 \cdot 10^{-5}$ для диаметра зерна аустенита, испытывающего АМП для $D_{ac} \approx d'_m$, согласно (6), имеем $D_{ac} \approx 19a$. Тогда при $a \approx 0,36$ нм $D_{ac} \approx 7$ нм. Заметим, что при тех же значениях δ_0 , δ_{th} и a , но при использовании (4) получили бы $D_{ac} \approx 18$ нм, то есть при расширении НВС, связанном с цилиндрической симметрией имеем примерно в 2,5 раза большее значение. Ясно, что в зависимости от величины δ_{th} оценка D_{ac} может как уменьшиться, так и возрасти.

Сделаем ряд дополнительных замечаний.

1. В нанокристаллическом состоянии размер $D_{ac} > a$, поскольку зерно с объемом порядка объема элементарной ячейки не может превратиться как целое из-за большого отношения поверхности к объему. Однако для свободной частицы подобное ограничение не критично. Разумеется, состояние кластеров из малого количества частиц требует отдельного анализа.

2. Для варианта, связанного с трехмерным масштабированием НВС вдоль трех ортогональных осей симметрии 4 порядка, ОЦК решетка при учете (2), реализуется при равных величинах $(\sqrt{2}-1)/(\sqrt{2}+1)$ для деформаций сжатия и растяжения [15], что приводит к значительному объемному эффекту. В стесненных условиях нанокристаллического состояния, подобное расширение будет лимитироваться процессом рождения дислокаций.

3. Имеющиеся факты [11] превращения, как целого, относительно крупных свободных шарообразных частиц (с диаметрами

$D \leq 100$ нм) допускают альтернативные интерпретации потери устойчивости. С одной стороны, как следствия достаточно высоких амплитуд низкочастотных мод колебаний нанокристалла как целого. При этом самой низкочастотной моде соответствует движение в противофазе диаметрально расположенных параллельных участков поверхностного слоя нанокристалла. С другой стороны, возрастание D_{ac} может быть следствием двухступенчатого нарастания d'_m , как это отмечалось в [13]. Для конкретизации динамического сценария АМП требуется серия современных экспериментов на частицах малого диаметра, предполагающая прецизионное исследование структуры дефектов отожженных частиц с последующим превращением при их охлаждении. Данная информация важна, так как именно упругое поле ДЦЗ способствует инициации процесса возникновения НВС с начальным уровнем δ_0 , достаточным для последующего пространственного масштабирования.

Заключение

1. Выполненный анализ показал, что вариантам $\gamma - \alpha$ мартенситного превращения зерен в нанокристаллическом состоянии и малых свободных частиц «как целого» можно сопоставить динамические сценарии пространственного масштабирования НВС, связанные с волнами не только цилиндрического, но и сферического типа для относительного изменения объема.

2. Для оценки пороговых деформаций представляется целесообразным установление ДЦЗ, инициирующих превращения нанозерен и малых свободных частиц с критическими размерами.

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 реконструктивных 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. М. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотич-

еская 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 $\gamma - \alpha$ превращениях 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. Kajiwara S., Ohno S., Honma K. and Uda M. Martensitic transformation in ultrafine particles of Fe-Ni alloys // The Japan institute of metals. 1986. P. 359–364.

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

13. 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.

14. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Динамическая теория $\gamma - \alpha$ мартенситного превращения в сплавах железа и решение проблемы критического размера зерна. М. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевский институт компьютерных исследований, 2010. 132 с.

15. Кащенко М.П., Семеновых А.Г., Нефедов А.В., Кащенко Н.М., Чащина 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.

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.

Н. А. Скорикова – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры 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 materialovedenia (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. Moscow-Izhevsk, NITs «Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika», Izhevsk Institute of Computer Research. P. 280. (In Russ.).

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

5. 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. Saarbrucken (Germany). Lambert Academic. P. 110. (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 responsible for the realization of the wave process that controls the growth of transformation twins. *Phys. Met. Metallogr.*, 5(120), 422–428. (In Russ.).

8. Kashchenko, M. P., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2018). The formation of martensite crystals with a degenerate structure of transformation twin. *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 dislocation density in martensite crystals. *Phys. Solid State*, 12(61), 2254–2259. (In Russ.).

10. Kashchenko, M. P., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2020). The degenerate structure of transformation twins and the monocrystallinity of part of the thin-plate martensite initiated by a strong magnetic field. *Mechanics of Solids*, 5(55), 6–15. (In Russ.).

11. Kajiwara, S., Ohno, S., Honma, K. & Uda, M. (1986). Martensitic transformation in ultrafine particles of Fe-Ni alloys. *The Japan institute of metals*, 359–364.

12. 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.).

13. Kashchenko, M. P., Kashchenko, N. M. & Chashchina, V. G. (2021). Dynamic model of spa-

tial scaling of the initial excited state upon reconstructive martensitic transformations. *Phys. Met. Metallogr.*, 9(122), 834–840. (In Russ.).

14. Kashchenko, M. P. & Chashchina, V. G. (2010). Dynamic theory of $\gamma - \alpha$ martensitic transformation in iron alloys and solution of the problem of critical grain size. Moscow-Izhevsk, NITs «Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika», Izhevsk Institute of Computer Research. P. 132. (In Russ.).

15. Kashchenko, M. P., Semenovkyh, 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.).

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.

N. A. Skorikova – 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 27.04.2022; одобрена после рецензирования 10.05.2022; принята к публикации 17.05.2022.

The article was received by the editorial board on 27 Apr. 22; approved after reviewing on 10 May. 22; accepted for publication on 17 May. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 536.425:669.017

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.008

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЭС КАНТОРА FeCoCrNiMn, НАПЛАВЛЕННОГО НА СПЛАВ 5083

Виктор Евгеньевич Громов^{1†}, Сергей Валерьевич Коновалов², Юрий Федорович Иванов³,
Кирилл Александрович Осинцев⁴, Юлия Андреевна Шлярова⁵,
Анастасия Николаевна Гостевская⁶

^{1, 2, 4, 5, 6} Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

³ Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический, 2/3, 634055, Томск, Россия

⁴ Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, ул. Московское шоссе, 34, 443086, Самара, Россия

¹ gromov@physics.sibsiu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>

² ksv@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

³ yufi55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958>

⁴ osincev.ka@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1150-6747>

⁵ rubannikova96@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5677-1427>

⁶ lokon1296@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7328-5444>

Аннотация. Начало 21 века ознаменовано вниманием ученых в области физического материаловедения к созданию и изучению покрытий из высокоэнтропийных сплавов. Используя технологию проволоочно-дугового аддитивного производства (WAAM), на подложке из алюминиевого сплава 5083, было сформировано покрытие высокоэнтропийного сплава Кантора FeCoCrNiMn неэквивалентного состава. Методами современного физического материаловедения проведен анализ структуры, элементного состава, микротвердости, износостойкости системы «покрытие-подложка». Установлено, что нанесение покрытия ВЭС FeCoCrNiMn на поверхность сплава 5083 сопровождается формированием градиентов микротвердости и элементного состава. В поперечном сечении покрытия выявлено присутствие микротрещин и микропор. Показано, что в объеме покрытия микротвердость составляет 2,5–3,5 ГПа и возрастает до 9,9 ГПа на границе с подложкой. В средней части покрытия фактор износа равен $2,3 \cdot 10^{-4}$ мм³/Н·м, коэффициент трения равен 0,7. На границе раздела покрытия и подложки формируется переходный слой толщиной до 450 мкм. Выполнен анализ градиента элементного состава переходного слоя и отмечен высокий уровень химической однородности покрытия. Установлен факт легирования покрытия элементами подложки (алюминием), приводящий к образованию ВЭС FeCoCrNiMnAl, и показано, что легирование покрытия элементами подложки приводит к формированию пластинчатой структуры на границе переходного слоя и подложки.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав Кантора FeCoCrNiMn, покрытие, подложка, сплав алюминия 5083, механические, трибологические свойства, структура.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00452).

Для цитирования: Громов В.Е., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Осинцев К.А., Шлярова Ю.А., Гостевская А.Н. Структура и свойства ВЭС Кантора FeCoCrNiMn, наплавленного на сплав 5083 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 2. С. 205–212. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.008.

Original article

STRUCTURE AND PROPERTIES OF CANTOR FeCoCrNiMn HEA WELDED ON 5083 ALLOY

Victor E. Gromov^{1†}, Sergey V. Konovalov², Yurii F. Ivanov³, Kirill A. Osintsev⁴, Yulia A. Shliarova⁵, Anastasia N. Gostevksaya⁶^{1, 2, 4, 5, 6} Siberian State Industrial University, Kirov Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia³ Institute of High Current Electronics SB RAS, Akademicheskiy Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia⁴ Samara National Research University, 34 Moskovskoe Route, Samara, 443086, Russia¹ gromov@physics.sibsiu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>² ksv@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>³ yufi55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958>⁴ osincev.ka@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1150-6747>⁵ rubannikova96@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5677-1427>⁶ Iokon1296@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7328-5444>

Abstract. The beginning of the 21st century is marked by the attention of scientists in the field of physical materials science to the creation and study of coatings from high-entropy alloys. Using the technology of wire-arc additive manufacturing (WAAM), a coating of high-entropy Cantor alloy FeCoCrNiMn of non-equiatomic composition was formed on a 5083 aluminum alloy substrate. Using the methods of modern physical materials science, the analysis of the structure, elemental composition, microhardness, and wear resistance of the "coating-substrate" system was carried out. It has been established that the deposition of the HEA FeCoCrNiMn coating on the surface of the 5083 alloy is accompanied by the formation of microhardness and elemental composition gradients. The presence of microcracks and micropores was revealed in the cross section of the coating. It is shown that the microhardness in the bulk of the coating is 2.5-3.5 GPa and increases to 9.9 GPa at the boundary with the substrate. In the middle part of the coating, the wear factor is $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$, the friction coefficient is 0.7. A transition layer up to 450 μm thick is formed at the interface between the coating and the substrate. The gradient of the elemental composition of the transition layer was analyzed and a high level of chemical homogeneity of the coating was noted. The fact of coating doping with substrate elements (aluminum), which leads to the formation of FeCoCrNiMnAl HEA, is established, and it is shown that coating doping with substrate elements leads to the formation of a lamellar structure at the interface between the transition layer and the substrate.

Keywords: high-entropy Cantor alloy FeCoCrNiMn, coating, substrate, aluminum alloy 5083, mechanical, tribological properties, structure.

Acknowledgements: The research was supported by the grant of the Russian Science Foundation (project No. 20-19-00452).

For citation: Gromov, V. E., Konovalov, S. V., Ivanov, Yu. F., Osintsev, K. A., Shliarova, Yu. A. & Gostevksaya, A. N. (2022). Structure and properties of HEA of Cantor FeCoCrNiMn welded on 5083 alloy. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(19), 205–212. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.008.

Введение

В последние два десятилетия внимание исследователей в области физического материаловедения привлечено к исследованию высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС). Оригинальные результаты, полученные в области ВЭС, подробно рассмотрены в аналитических обзорах и монографиях [1-5], где описана микроструктура, свойства, термодинамика ВЭС, рассмотрены результаты моделирования их структуры и обсуждены новые варианты методов получения многокомпонентных сплавов. Ранее Джорджем Е.П. с сотрудниками [1] и нами [5] было показано, что из-за различных методов получения

ВЭС, содержащих химические элементы с различными атомными радиусами, возможно образование наноструктур и даже аморфного состояния. Одним из первых исследуемых высокоэнтропийных сплавов является сплав FeCoCrNiMn, который способен сохранять градиентированную кубическую структуру в широком диапазоне температур, а также обладает хорошим балансом прочности и пластичности [6]. В работе [7] продемонстрировано, что этот сплав одновременно демонстрирует увеличение прочности при комнатной температуре и вязкости при криогенной (77 К) в результате доминирования двойникования в качестве механизма деформации.

Одним из аспектов технического прогресса является разработка и применение новых ВЭС, обладающих высокими механическими, крио- и жаропрочными, коррозионностойкими, особыми магнитными и электрическими свойствами, а также соединений (карбиды, нитриды, оксиды, бориды, силициды) [8, 9]. Приведенный в обзоре [9] анализ областей применения нитридных покрытий из ВЭС охватывает широкий диапазон, включая биомедицину. Они обладают низким модулем эластичности, высокой химической стабильностью, износостойкостью и коррозионной стойкостью в физиологических средах, низким коэффициентом трения, биологической совместимостью и отличной адгезией к поверхности, на которую осаждаются защитные покрытия.

Вышеизложенное указывает на актуальность и перспективность изучения покрытий из ВЭС. Целью настоящей работы является анализ структуры и свойств покрытия ВЭС Кантора FeCoCrNiMn, наплавленного на сплав 5083.

Материал и методики исследования

В качестве материала исследования были использованы образцы системы «покрытие/подложка». Покрытием являлся высокоэнтропийный сплав неэквивалентного элементного состава FeCoCrNiMn, который был сформирован на подложке методом проволоочной электродуговой аддитивной технологии (WAAM) [8, 10-12]. Подложкой являлся сплав на основе алюминия 5083 (Табл.1).

Таблица 1. Химический состав сплава 5083 вес %

Table 1. Chemical composition of alloy 5083 weight %

Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn	Другие элементы	Al
<0,25	<0,10	<0,40	4,0÷4,9	<1,0	<0,10	<0,15	<0,25	<0,15	Остальное

Методами сканирующей электронной микроскопии исследовали структуру и элементный состав покрытия и прилегающего к покрытию слоя подложки (микроскоп LEO EV50, Carl Zeiss с энергодисперсионным анализатором). Свойства покрытия и подложки характеризовали микротвердостью (прибор HV-1000) (нагрузка на индентор 0,5 Н) и износостойкостью (прибор TRIBOTester) (факторы: нормальная нагрузка 2 Н, скорость вращения 25 мм/с, длина пути трения 100 м, радиус дорожки трения 2 мм, контртело – карбид вольфрама в форме шарика диаметром 6 мм, испытания путем сухого трения на воздухе при комнатной температуре).

Результаты исследования и их обсуждение

Исследования механических свойств покрытия, выполненные путем построения профиля микротвердости, показали, что в объеме покрытия значения микротвердости изменяются в пределах (2,5-3,5) ГПа (рис.1, область 1) и возрастают практически до 10 ГПа (9,91 ГПа) на границе с подложкой (рис.1, область 2). Твердость подложки у границы с покрытием достигает 8 ГПа и быстро (на расстоянии 300 мкм) снижается до 1,1 ГПа, практически соответствуя твердости подложка (1,0 ГПа) (рис.1, область 3). Трибологические испытания, выполненные на продольном сечении покрытия (сечение, параллельное границе раздела покры-

тие/подложка) в средней его части, показали, что фактор износа покрытия равен $2,3 \cdot 10^{-4}$ мм³/Н·м, коэффициент трения покрытия равен 0,7.

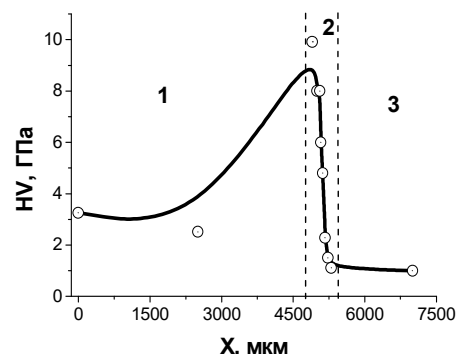


Рис.1. Профиль микротвердости системы «покрытие/подложка»; 1 – область покрытия; 2 – переходный слой; 3 – область подложки

Fig.1. Microhardness profile of the “coating/substrate” system; 1 – coverage area; 2 – transitional layer; 3 – area of the substrate

Результаты исследования структуры системы «покрытие/подложка», полученные методами сканирующей электронной микроскопии травленного шлифа и приведенные на рис.2, демонстрируют наличие трех слоев, а именно, собственно покрытие, переходный слой и собственно подложка. Толщина переходного слоя различается весьма значительно и изменяется в пределах от 100 мкм до 450 мкм. Очевидно, что

сравнительно протяженный переходный слой соответствует области 2 на рис.1 с высокими значениями микротвердости.

Исследование поперечного сечения покрытия выявило присутствие микропор и микротрещин. Травление покрытия показало, что оно, по степени травимости, может быть разделено на три подслоя. Различие степени травимости, очевидно, свидетельствует о неоднородности элементного состава покрытия.

Переходный слой системы «покрытие/подложка» имеет высокоразвитый рельеф, что свидетельствует о вплавлении покрытия в поверхностный слой подложки (рис.2а). Между

переходным слоем и подложкой располагается подслоя, имеющий игольчатую (пластинчатую) структуру (рис.2б).

На рис.3 приведены результаты микрорентгеноспектрального анализа элементного состава верхней области покрытия. Результаты, представленные на данном рисунке, свидетельствуют о наличии в покрытии элементов, не только входящих в состав ВЭС, но и алюминия, элемента подложки. Результаты количественного анализа элементного состава верхней и средней областей покрытия приведены в Табл.2.

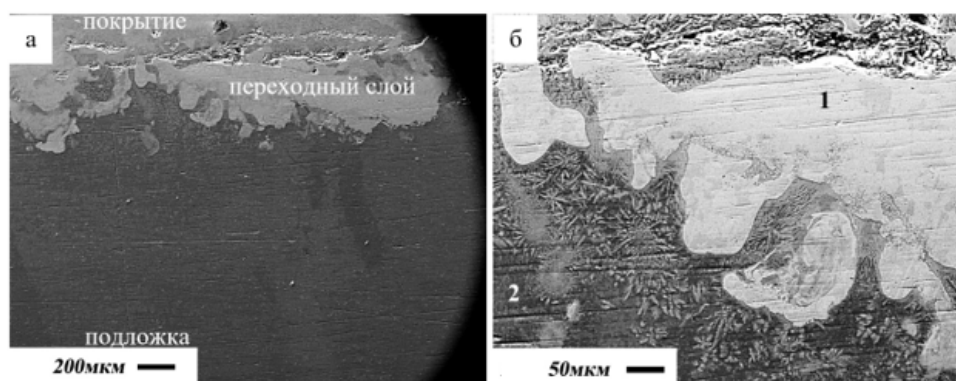


Рис.2. Структура поперечного сечения системы «покрытие/подложка» (Сканирующая электронная микроскопия). На б): 1 – переходный слой, примыкающий к покрытию, 2 – переходный слой, примыкающий к подложке

Fig.2. Cross-sectional structure of the coating/substrate system (Scanning electron microscopy). On b): 1 – transition layer adjacent to the coating, 2 – transition layer adjacent to the substrate

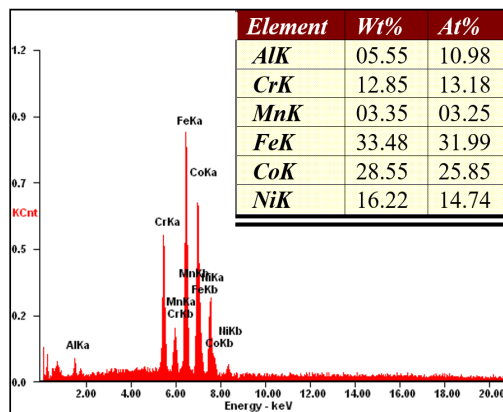


Рис.3. Энергетические спектры, полученные с верхнего участка покрытия

Fig.3. Energy spectra obtained from the upper area of the coating

Таблица 2. Элементный состав различных областей покрытия

Table 2. Elemental composition of different coverage areas

Область покрытия	Элементный состав, ат.%					
	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Верх покрытия	10,9	13,2	3,3	32,0	25,9	14,7
Середина покрытия	9,6	13,1	3,3	32,7	26,7	14,6

Результаты исследования градиента элементного состава покрытия, полученные методом микрорентгеноспектрального анализа «по точкам» и приведенные в Табл.3, свидетельствуют о высоком уровне химической однород-

ности покрытия. Значимые изменения концентрации выявлены лишь у алюминия, являющегося элементом подложки и попавшем в покрытие в результате диффузии в процессе формирования системы «покрытие/подложка».

Таблица 3. Элементный состав покрытия на различном расстоянии от его поверхности

Table 3. Elemental composition of the coating at different distances from its surface

X, мкм	Элементный состав, ат.%					
	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
60	7,2	13,4	3,9	33,0	27,7	14,8
380	7,2	13,2	3,4	34,0	26,9	15,3
840	5,7	13,7	3,3	34,0	28,4	14,9
1700	8	13,1	3,4	33,2	27,9	14,4
2100	9,5	13,1	3,3	32,7	26,7	14,7

Результаты анализа градиента элементного состава переходного слоя приведены на рис.4. Исследования проводили вдоль двух дорожек, расположенных перпендикулярно поверхности покрытия. Отчетливо видно, что толщина легирующего слоя подложки достигает 450-500 мкм. Легирующие элементы распределены по толщине подложки неравномерно. Для дорожки на рис.4а, концентрация химических элементов, формирующих покрытие, снижается по мере удаления от верхней границы переходного слоя. Для дорожки, приведенной на рис.4б, выявлен максимум концентрации хими-

ческих элементов покрытия в слое, имеющем пластинчатую структуру. Данные результаты подтверждаются результатами исследования, представленными на рис.5.

Выполнен элементный анализ переходного слоя с пластинчатой структурой (рис.5). Результаты количественного анализа областей 1 и 2 приведены в Табл.4.

Анализируя результаты, представленные в Табл.4, можно отметить, что формирование пластинчатой структуры на границе переходного слоя и подложки обусловлено легированием покрытия элементами подложки.

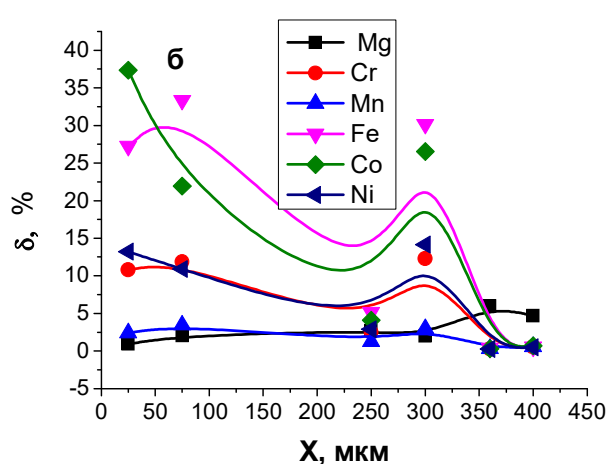
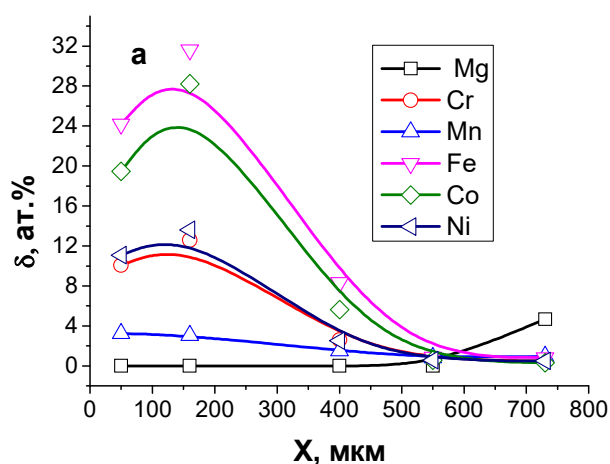


Рис.4. Зависимость концентрации химических элементов, формирующих переходный слой и прилегающий к нему слой подложки, от расстояния от границы раздела переходного слоя и покрытия (Al – остальное); (а) и (б) – две дорожки анализа

Fig.4. Dependence of the concentration of chemical elements that form the transition layer and the substrate layer adjacent to it, on the distance from the interface between the transition layer and the coating (Al is the rest); (a) and (b) two lanes of analysis



Рис.5. Электронно-микроскопическое изображение структуры пластинчатой кристаллизации слоя подложки, примыкающего к переходному слою; значком «+» обозначены участки, элементный состав которых приведен в Табл.4

Fig.5. Electron microscopic image of the structure of lamellar crystallization of the substrate layer adjacent to the transition layer; the “+” sign indicates the areas whose elemental composition is given in Table 4

Таблица 4. Элементный состав участков, указанных на рис.5 значком «+»

Table 4. The elemental composition of the areas shown in Fig.5 with a “+” sign

Область анализа	Элементный состав, ат.%						
	Mg	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
1	4.7	92.3	0.6	0.6	0.6	0.7	0.5
2	3.1	80.5	2.1	1.5	6.2	4.4	2.2

Заключение

Методами сканирующей электронной микроскопии, путем определения микротвердости и износостойкости проведены исследования структуры, элементного состава, механических и трибологических свойств системы «пленка (ВЭС)/(сплав 5083) подложка», сформированной WAAM методом. Получены следующие основные результаты:

- нанесение ВЭС на поверхность сплава 5083 сопровождается формированием градиентной структуры, характеризующейся закономерным изменением микротвердости, элементного и, очевидно, фазового состава;
- выявлен ступенчатый характер изменения микротвердости системы «пленка (ВЭС)/(сплав 5083) подложка»;
- выявлено формирование переходного слоя толщиной до 450 мкм, расположенного на границе раздела покрытия и подложки;
- выявлено легирование покрытия элементами подложки (алюминием), что приводит к формированию ВЭС химического состава Al-Mn-Fe-Cr-Co-Ni;
- выявлено формирование в слое подложки, примыкающей к покрытию, пластинчатой структуры.

Список литературы

1. Zhang Y. High-Entropy Materials. A Brief George E.P., Curtin W.A., Tazan C.C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms // *Acta Materialia*. 2020. V. 188. P. 435–474.
2. Alshataif Y.A., Sivasankaran S., Al-Mufadi F.A., Alaboodi A.S., Ammar H.R. Manufacturing methods, microstructural and mechanical properties evolutions of high-entropy alloy: a review // *Metals and Materials International*. 2019. V. 26. P. 1099–1133.
3. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. 2017. V. 122. P. 448–511.
4. Zhang W., Liaw P.K., Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys // *Science China Materials*. 2018. V. 61, N 1. P. 2–22.
5. Осинцев К.А., Громов В.Е., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Панченко И.А. ВЭС: структура, механические свойства, механизмы деформации и применение // *Известия Вузов. Черная металлургия*. 2021. № 4. С. 1–8.
6. Zhang T., Xin L., Wu F., Xiang Chen J., Jiang S., Huang Y., Chen S. Microstructure and mechanical of Fe_xCoCrNiMn high-entropy alloys // *Journal of Materials Science and Technology*. 2019. V. 35, N 10. P. 2331–2335.

7. Gludovatz B.A., Hohenwarther A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. Fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // *Science*. 2014. V. 345, N 6201. P. 1153–1158.

8. Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A. Structure and properties of high-entropy alloys. Springer. Advanced structured materials, 2021. V. 107. 110 p.

9. Погребняк А. Д., Багдасарян А. А., Якущенко И. В., Береснев В. М. Структура и свойства высокоэнтروпийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // *Успехи химии*. 2014. Т. 83, № 11. С. 1027–1061.

10. Ivanov Yu. F., Osintsev K. A., Gromov V. E., Konovalov S. V., Panchenko I. A. Deformation Behavior of a High-Entropy Al–Co–Cr–Fe–Ni Alloy Fabricated by Means of Wire-Arc Additive Manufacturing // *Steel in Translation*. 2021. V. 51, N 1. P. 27–32.

11. Osintsev K., Konovalov S., Gromov V., Panchenko I., Ivanov Yu. Microstructural and mechanical characterisation of non-equiatomic Al_{2.1}Co_{0.3}Cr_{0.5}FeNi_{2.1} highentropy alloy fabricated via wire-arc additive manufacturing // *Philosophical Magazine Letters*. 2021. 8 p.

12. Osintsev K., Konovalov S., Gromov V., Panchenko I., Chen X. Phase composition prediction of Al–Co–Cr–Fe–Ni high entropy alloy system based on thermodynamic and electronic properties calculations // *Materials Today: Proceedings*. 2021. 5 p.

Информация об авторах

В. Е. Громов – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля Сибирского государственного индустриального университета.

С. В. Коновалов – доктор технических наук, профессор, проректор по научной и инновационной деятельности Сибирского государственного индустриального университета.

Ю. Ф. Иванов – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Института Сильноточной электроники СО РАН.

К. А. Осинцев – аспирант кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения, Сибирский государственный индустриальный университет, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва.

Ю. А. Шлярова – аспирант кафедры естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля Сибирского государственного индустриального университета.

А. Н. Гостевкая – аспирант кафедры естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля Сибирского государственного индустриального университета.

References

1. Zhang, Y. High-Entropy Materials. A Brief George E.P., Curtin W.A., Tazan C.C. (2020). High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms. *Acta Materialia*, (188), 435–474.

2. Alshataif, Y. A., Sivasankaran, S., Al-Mufadi, F. A., Alaboodi, A. S. & Ammar, H. R. (2019). Manufacturing methods, microstructural and mechanical properties evolutions of high-entropy alloy: a review. *Metals and Materials International*, (26), 1099–1133.

3. Miracle, D. B. & Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, (122), 448–511.

4. Zhang, W., Liaw, P. K. & Zhang, Y. (2018). Science and technology in high-entropy alloys. *Science China Materials*, 1(61), 2–22.

5. Osintsev, K. A., Gromov, V. E., Konovalov, S. V., Ivanov, Yu. F. & Panchenko, I. A. (2021). VES: структура, механические свойства, механизмы деформации и применения. *Izvestiya Vuzov. Chernaya metallurgiya*, 4, 1–8. (In Russ.).

6. Zhang, T., Xin, L., Wu, F., Xiang Chen, J., Jiang, S., Huang, Y. & Chen, S. (2019). Microstructure and mechanical of Fe_xCoCrNiMn high-entropy alloys. *Journal of Materials Science and Technology*, 10(35), 2331–2335.

7. Gludovatz, B. A., Hohenwarther, A., Catoor, D., Chang, E. H., George, E. P. & Ritchie, R. O. (2014). Fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*, 6201(345), 1153–1158.

8. Gromov, V. E., Konovalov, S. V., Ivanov, Yu. F. & Osintsev, K. A. (2021). Structure and properties of high-entropy alloys. Springer. Advanced structured materials. V.107. P. 110.

9. Pogrebnyak, A. D., Bagdasaryan, A. A., Yakushchenko, I. V. & Beresnev, V. M. (2014). Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе. *Успехи химии*, 11(83), 1027–1061. (In Russ.).

10. Ivanov, Yu. F., Osintsev, K. A., Gromov, V. E., Konovalov, S. V. & Panchenko, I. A.

(2021). Deformation Behavior of a High-Entropy Al–Co–Cr–Fe–Ni Alloy Fabricated by Means of Wire-Arc Additive Manufacturing. *Steel in Translation*, 1(51), 27–32.

11. Osintsev, K., Konovalov, S., Gromov V., Panchenko, I. & Ivanov, Yu. (2021). Microstructural and mechanical characterisation of non-equiatom Al_{2.1}Co_{0.3}Cr_{0.5}FeNi_{2.1} highentropy alloy fabricated via wire-arc additive manufacturing. *Philosophical Magazine Letters*, 8.

12. Osintsev, K., Konovalov, S., Gromov, V., Panchenko, I. & Chen, X. (2021). Phase composition prediction of Al–Co–Cr–Fe–Ni high entropy alloy system based on thermodynamic and electronic properties calculations. *Materials Today: Proceedings*, 5 p.

Information about the authors

V. E. Gromov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the

Department of Natural Sciences named after prof. V.M. Finkel, Siberian State Industrial University.

S. V. Konovalov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Pro-Rector for Research and Innovation, Siberian State Industrial University.

Yu. F. Ivanov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Institute of High Current Electronics SB RAS.

K. A. Osintsev – Postgraduate of the Chair of Metals Technology and Aviation Materials, Siberian State Industrial University, Samara National Research University.

Yu. A. Shliarova – Post-graduate student of the Department of Natural Sciences named after prof. V.M. Finkel, Siberian State Industrial University.

A. N. Gostevkaya – postgraduate student of the Department of Natural Sciences named after A.I. prof. V.M. Finkel Siberian State Industrial University.

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

Статья поступила в редакцию 12.04.2022; одобрена после рецензирования 22.04.2022; принята к публикации 28.04.2022.

The article was received by the editorial board on 12 Apr. 22; approved after reviewing on 22 Apr. 22; accepted for publication on 28 Apr. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.3

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.009

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА АТОМОВ МЕТАЛЛА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НИКЕЛЬ/СКОМКАННЫЙ ГРАФЕН

Лилия Ришатовна Сафина^{1†}, Карина Александровна Крылова², Юлия Айдаровна Баимова³

^{1,2,3} Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Степана Халтурина, 39, 450001, Уфа, Россия

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, 450062, Уфа, Россия

³ Башкирский государственный университет, ул. З. Валиди, 32, 450076, Уфа, Россия

¹ saflia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6682-3278>

² bukreevakarina@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6109-6454>

³ julia.a.baimova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5953-1186>

Аннотация. Методом молекулярной динамики изучено влияние соотношения атомов металла и углерода на механические свойства композита никель/графен. Рассмотрены четыре структуры с разным числом атомов никеля от 1344 до 4992. Предшественником композита является скомканный графен, поры которого заполнены наночастицами никеля разного размера. Для получения композита используют выдержку при комнатной температуре с последующим гидростатическим сжатием при 1000 К. Показано, что полученный композит имеет хорошие прочностные характеристики и высокую пластичность для любого рассмотренного количества атомов никеля в структуре. Однако с увеличением числа атомов никеля в системе прочность композита снижается. Следовательно, для получения композита с улучшенными механическими свойствами желательно использовать наночастицы меньших размеров, чтобы они могли равномерно распределяться внутри пор скомканного графена, способствуя возникновению новых химических связей между отдельными элементами композита.

Ключевые слова: графен, наночастицы никеля, композит графен/никель, молекулярная динамика, механические свойства.

Благодарности: Работа Сафиной Л.Р. и Баимовой Ю.А. поддержана грантом РНФ (№ 20-72-10112). Работа Крыловой К.А. поддержана госзаданием ИПСМ РАН.

Для цитирования: Сафина Л.Р., Крылова К.А., Баимова Ю.А. Влияние количества атомов металла на механические свойства композита никель/скомканный графен // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 2. С. 213–220. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.009.

Original article

EFFECT OF THE PROPORTION OF METAL ATOMS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF THE NICKEL/CRUMPLED GRAPHENE COMPOSITE

Liliya R. Safina^{1†}, Karina A. Krylova², Julia A. Baimova³

^{1,2,3} Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences, Khalturina Str., 39, Ufa, 450001, Russia

² Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov Str., 1, Ufa, 450062, Russia

³ Bashkir State University, Vally Str., 32, Ufa, 450076, Russia

¹ saflia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6682-3278>

² bukreevakarina@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6109-6454>

³ julia.a.baimova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5953-1186>

Abstract. The effect of the ratio of metal and carbon atoms on the mechanical properties of the nickel/graphene composite is studied by molecular dynamics simulation. Four structures with different proportion of nickel atoms from 1344 to 4992 are considered. The precursor of the composite is crumpled graphene, with the pores filled with

nickel nanoparticles of different sizes. To obtain a composite, exposure at room temperature is used, followed by hydrostatic compression at 1000 K. It is shown that the resulting composite has good strength characteristics and high plasticity for any considered number of nickel atoms. However, with an increase in the number of nickel atoms in the system, the strength of the composite decreases. Therefore, to obtain a composite with improved mechanical properties, it is desirable to use small nanoparticles so that they can be evenly distributed inside the pores of crumpled graphene, facilitating the appearance of new chemical bonds between the individual elements of the composite.

Keywords: graphene, nickel nanoparticles, graphene-nickel composite, molecular dynamics, mechanical properties.

Acknowledgements: The work of LRS and JAB was supported by the grant of Russian Science Foundation (No. 20-72-10112). Work of KAK was supported by the State Assignment of IMSP RAS.

For citation: Safina, L. R., Krylova, K. A. & Baimova, J. A. (2022). Effect of the proportion of metal atoms on the mechanical properties of the nickel/crumpled graphene composite. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(19), 213–220. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.009.

Введение

К настоящему времени проведено множество исследований, посвященных нанокompозитам металл/углерод, полученным путем комбинации металлической матрицы и углеродного наполнителя, например, графена или углеродных нанотрубок [1, 2]. Показано, что такие материалы обладают малым весом, высокой жесткостью и уникальными механическими свойствами, что играет важную роль в различных отраслях промышленности [3-6], поскольку такие материалы могут сочетать в себе механические свойства графена [7, 8] с пластичностью металлической матрицы. Среди параметров, которые могут влиять на механическое поведение, структуру и свойства, можно назвать тип наполнителя или матрицы, количественное содержание компонентов, наличие дефектов и т.д. Например, в работе [9] показано, что прочность нанокompозитов металл/графен зависит от размера зерна металла и объемной концентрации графена.

Хорошо изучены также слоистые композиты металл/углерод. Установлено, что уменьшение толщины слоя металла приводит к упрочнению слоистых композитов графен/металл [10]. Наличие слоев графена определяет механизмы деформации таких композитов. В работе [11] показано, что покрытие на основе композита Ni/графен обладает отличными трибологическими свойствами за счет добавления графена, образующего смазочную пленку, что снижает коэффициент трения и повышает износостойкость. Кроме того, электроосаждение композитного покрытия Ni/оксид графена на низкоуглеродистой стали является эффективным антикоррозионным покрытием [12]. Композит Ni/графен, синтезированный электроосаждением на поверхность никелевой матрицы,

показал значительное увеличение механических свойств итогового материала [13]. Выбор наночастиц Ni в качестве наполнителя для скомканного графена вполне очевиден, поскольку никель/графеновые структуры рассматриваются как перспективные материалы и их взаимодействие хорошо изучено [14].

Растущий интерес к металлическим нанокompозитам на основе графена [15, 16] требует лучшего понимания механизмов упрочнения таких материалов. Однако экспериментальные исследования требуют больших усилий в виде использования специального оборудования или проведения дорогостоящих и трудоемких экспериментов. С этой точки зрения молекулярная динамика может быть эффективно использована для изучения различных структурных изменений и механических свойств, особенно для наноструктурированных материалов [17-22].

В данной работе методом молекулярной динамики исследуется влияние количества атомов металла на механические свойства композита никель/скомканный графен. Одним из перспективных методов получения композитов металл/графен является отжиг с последующим гидростатическим сжатием при повышенных температурах [23-25]. Для получения композита используются свернутые чешуйки графена, заполненные наночастицами никеля разного размера, в условиях высокотемпературного гидростатического сжатия.

Детали моделирования

Исходная структура состоит из системы свернутых чешуек графена (каждая чешуйка содержала $N_C = 252$ атома углерода), заполненных наночастицами Ni разного размера Ni₂₁, Ni₄₇, Ni₆₆ и Ni₇₈. Размеры наночастиц подобраны таким образом, чтобы самая крупная нано-

частица практически полностью заполнила полость чешуйки графена. Графен с наночастицами Ni случайным образом вращают для получения трехмерного образца за счет непрерывных атомных смещений по осям x , y , z . Подробная методика создания исходной структуры скомканного графена с наночастицами Ni описана в работах [23-25]. Периодические граничные условия применяются во всех направлениях.

Далее для упрощения скомканный графен с размером наночастички Ni₂₁, будем называть Композитом I, с Ni₄₇ – Композитом II, с Ni₆₆ – Композитом III, а с Ni₇₈ – Композитом IV. Таблица 1 показывает общее количество атомов во всех композитах Ni/графен и соотношение между количеством атомов углерода и никеля в структуре (N_{Ni}/N_C). На рис.1а представлена начальная структура скомканного графена, заполненного наночастицами никеля, состоящими из 47 атомов.

Таблица 1. Количество атомов в композитах Ni/графен и соотношение между атомами углерода ($N_C = 252$) и Ni (N_{Ni})

Table 1. Number of atoms in Ni/graphene composite and the ratio between carbon ($N_C = 252$) and Ni atoms (N_{Ni})

Название	Полное количество атомов	N_{Ni}	N_{Ni}/N_C
Композит I	17472	1344	0,083
Композит II	19136	3008	0,186
Композит III	20352	4224	0,261
Композит IV	21120	4992	0,309

Далее, для приведения в равновесное состояние, структуру скомканного графена, заполненную наночастицами никеля, выдерживают при комнатной температуре (300 К) в течение 20 пс (рис.1б). Следующий этап заключается в устранении пор между соседними элементами и приведение всех исходных структур примерно к одному размеру с помощью гидростатического сжатия. Начальный размер структур после предварительного сжатия составляет примерно $61 \times 61 \times 61$ Å. Для визуальной оценки, чешуйки графена и атомы металла показаны отдельно для четырех характерных структур на рис.1в-е.

На рис.1в хорошо видно, что скомканный графен после первичной обработки состоит из вытянутых чешуек графена и, соответственно, металлические наночастицы меньшего размера выглядят плоскими. Жесткая чешуйка графена сжимает более мягкую наночастицу металла. Также важно отметить, что графен по отношению к никелю обладает высокой энергией адгезии и легко притягивает металлическую наночастицу. В работе [14] показано, что в процессе выдержки наночастицы Ni интенсивно контактирует с графеновой подложкой.

Структура с Ni₄₇ рассматривается как промежуточный случай (рис.1г). Видно, что в процессе выдержки отдельные элементы скомканного графена перемешались друг с другом и с наночастицами металла потеряв свою идеальную сферическую форму.

Структуры с наибольшим числом атомов углерода показаны на рис.1д,е. Следует отметить, что Ni₆₆ и Ni₇₈ практически полностью заполняют чешуйку графена, что затрудняет перемешивание и деформацию структур. Большие частицы никеля потеряли начальную сферическую форму, но не стали плоскими в отличие от наночастиц меньшего размера.

Далее для получения композита Ni/графен применяется гидростатическое сжатие ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = \epsilon$) при 1000 К со скоростью деформации $\dot{\epsilon} = 0,01$ пс⁻¹.

Все расчеты проводятся с помощью общедоступного программного пакета LAMMPS. Для описания взаимодействия между атомами углерода использовался межатомный потенциал AIREBO [26], а взаимодействие Ni-Ni и Ni-C описывалось простым парным межатомным потенциалом Морзе с параметрами для Ni-Ni и Ni-C, представленные в работах [27-29].

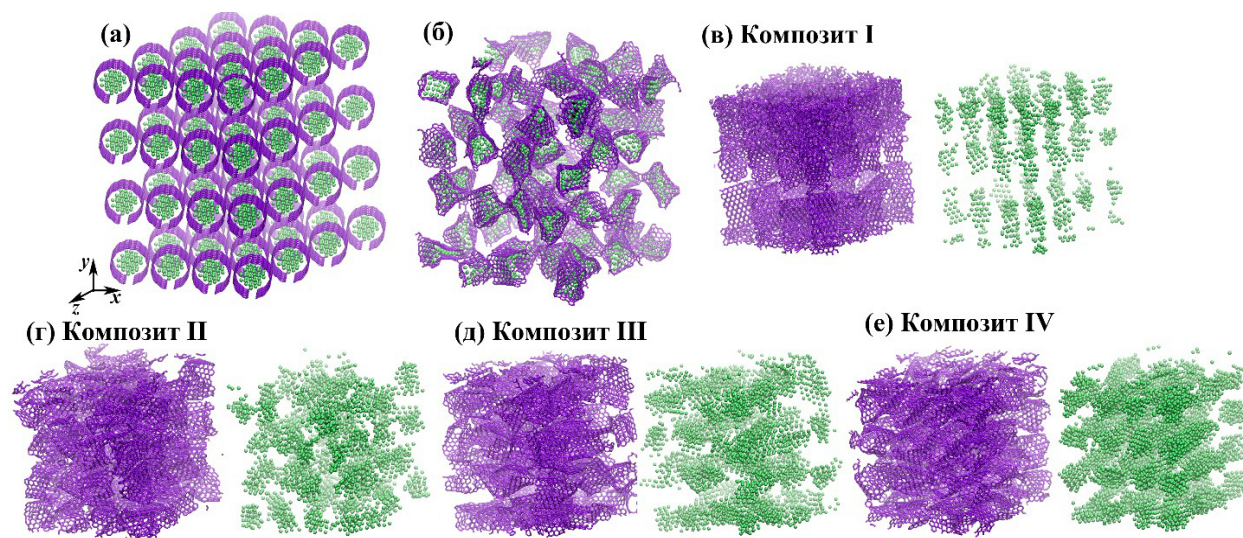


Рис.1. Скомканный графен, заполненный наночастицами Ni_{47} : (а) исходная структура; (б) структура после выдержки при 300 К. (в-е) Предварительно сжатая структура, в которой скомканный графен и металлические наночастицы показаны отдельно для Ni_{21} (в), Ni_{47} (г), Ni_{66} (д) и Ni_{78} (е). Атомы углерода показаны фиолетовым цветом, а атомы никеля – зеленым

Fig.1. Crumpled graphene filled with NP_{47} nanoparticles: (a) initial state; (b) after exposure at 300 K. (c-f) A pre-compressed state where crumpled graphene and metal nanoparticles are shown separately for Ni_{21} (c), Ni_{47} (d), Ni_{66} (e) and Ni_{78} (f). Carbon atoms are shown in purple and nickel atoms are shown in green

Результаты и их обсуждение

На рис.2а показаны кривые после одноосного растяжения для структур, полученных гидростатическим сжатием при 1000 К. Как видно, размер наночастиц Ni играет важную роль в прочности композита. С увеличением размера наночастиц Ni прочность композита снижается. Например, для Композита I наибольшее растягивающее напряжение равно 182 ГПа, а для Композита IV это значение в три раза ниже. Это можно объяснить тем, что более крупные наночастицы полностью заполняют полость чешуйки графена и, следовательно, деформировать структуру труднее.

В работе [14] показано, что температура плавления наночастиц Ni составляет 1360 К. В следствии этого, плавление крупных наночастиц никеля в процессе гидростатического сжатия при 1000 К не происходит, что приводит к неоднородному распределению металла внутри углеродной матрицы. В структурах с наночастицами малого размера металлическая частица Ni легче деформируется в процессе гидростатического сжатия, в связи с тем, что находится в предрасплавленном состоянии. Соответственно, появление новых химических связей, отвечающих за прочностные свойства композита, происходит быстрее. Несмотря на вышеска-

занное, важно подчеркнуть, что во всех четырех случаях можно получить композит, к тому же все структуры могут выдерживать большие деформации. Так при $\varepsilon = 5,0$ предел прочности еще не достигнут и структуры могут подвергаться дальнейшему растяжению.

Для более детального понимания процесса деформирования на рис.2б-д показаны одиночные элементы композитов – чешуйка графена, заполненная наночастицей Ni – в процессе одноосного растяжения на начальной и конечной стадиях деформирования. На начальном этапе видно, что все структуры находятся в скомканном состоянии. Следует отметить, что на данном рисунке образовавшиеся в процессе гидростатического сжатия химические связи между соседними единичными элементами структуры не отражены. Анализ ближайших соседей подтвердил, что большинство атомов углерода в этих условиях изменяют свою гибридизацию с sp^2 на sp^3 . С увеличением степени деформации чешуйки графена начинают разрушаться посредством формирования углеродных цепочек разной длины, что является известным «трикотажеподобным» механизмом разрушения графена [25]. Такие одноатомные углеродные цепочки образуются при больших растяжениях непосредственно перед разрушением [30, 31]. На рис.2б-д одиночные атомы углерода при-

надлежат соседним чешуйкам графена, которые не показаны. Благодаря прочности графена и наличию интенсивного контакта между графе-

ном и наночастицами Ni структуры могут выдерживать столь большие деформации.

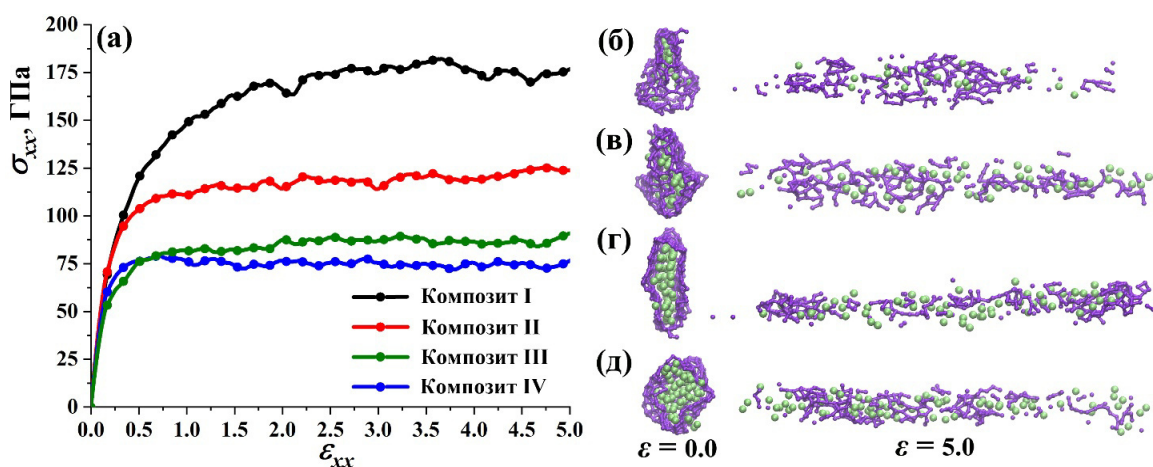


Рис.2. (а) Кривые напряжение-деформация в процессе одноосного растяжения для четырех типов композитов. (б-д) Единичный элемент композита – чешуйка графена, заполненная наночастицей никеля, в процессе одноосного растяжения для (б) Композита I, (в) Композит II, (г) Композит III и (д) Композит IV при $\epsilon = 0,0$ и $\epsilon = 5,0$. Цвета атомов такие же как на рис.1

Fig.2. (a) Stress-strain curves after uniaxial tension for four types of composites. (b-e) Snapshots of one structural unit – graphene flake filled with nickel nanoparticle under uniaxial tension for (a) Composite I, (b) Composite II, (c) Composite III and (d) Composite IV at $\epsilon = 0.0$ and $\epsilon = 5.0$. Colors as in Fig.1

На рис.3 представлена структура до и после одноосного растяжения до $\epsilon = 5,0$. Видно, что до растяжения Композит I выглядит более однородным из-за малого размера наночастицы: наночастицы Ni и чешуйки графена хорошо перемешаны. Для других композитов можно увидеть металлические наночастицы, которые не расплавились и поэтому неравномерно распределились по структуре. Однако при растяжении эти наночастицы взаимодействуют с графеном слабыми силами Ван-дер-Ваальса и более равномерно распределяются в структуре. Композиты после растяжения до $\epsilon = 5,0$ практически однородны. Несмотря на очень высокую приложенную деформацию, все композиты не имеют пор. Отсюда можно сделать вывод о возможности получения нового прочного и пластичного композитного материала на основе скомканного графена и наночастиц Ni.

Выводы

Таким образом, с помощью молекулярно-динамического моделирования изучено влияние соотношения атомов Ni и углерода на механические свойства композита Ni/графен. На основании полученных результатов установлено, что выдержка при комнатной температуре с

последующим гидростатическим сжатием при 1000 К может являться эффективным способом получения композита никель/графен. С помощью численных испытаний на одноосное растяжение установлено, что наибольшей прочностью обладает композит с наименьшим числом атомов никеля (Композит I), поскольку наночастицы внутри скомканного графена частично расплавляются в процессе гидростатического сжатия при 1000 К, что облегчает процесс перемешивания атомов никеля и углерода и способствует формированию большего числа прочных ковалентных связей.

Список литературы

1. Khisamov R., Nazarov K., Trinh P., Nazarov A., Phuong D., Mulyukov R. Field electron emission from a copper-based composite reinforced with carbon nanotubes // Lett. Mater. 2019. V. 9. P. 566–570.
2. Kurbanova E.D., Polukhin V.A., Galashev A.E. The comparative analysis of dependence on temperature of diffusion and strength characteristics of graphene reinforced Al, Ni and Ti films // Lett. Mater. 2016. V. 6. P. 271–275.
3. Neubauer E., Kitzmantel M., Hulman M., Angerer P. Potential and challenges of metal-

- matrix-composites reinforced with carbon nanofibers and carbon nanotubes // *Compos. Sci. Technol.* 2010. V. 70. P. 2228–2236.
4. Hu Z., Tong G., Lin D., Nian Q., Shao J., Hu Y., Saei M., Jin S., Chen G. J. Corrigendum to laser sintered graphene nickel nanocomposites // *J. Mater. Process. Technol.* 2016. V. 235. P. 105.
5. Shiozawa H., Briones-Leon A., Domanov O., Zechner G., Sato Y., Suenaga K., Saito T., Eisterer M., Weschke E., Lang W., Peterlik H., Pichler T. Nickel clusters embedded in carbon nanotubes as high performance magnets // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 15033.
6. Jiang J., He X., Du J., Pang X., Yang H., Wei Z. In-situ fabrication of graphene-nickel matrix composites // *Mater. Lett.* 2018. V. 220. P. 178–180.
7. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // *Science.* 2008. V. 321. P. 385–388.
8. Cao K., Feng S., Han Y., Gao L., Ly T.H., Xu Z., Lu Y. Elastic straining of free-standing monolayer graphene // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. P. 284.
9. Xia X., Du Z., Zhang J., Li J., Weng G.J. A hierarchical scheme from nano to macro scale for the strength and ductility of graphene/metal nanocomposites // *Int. J. Eng. Sci.* 2021. V. 162. P. 103476.
10. Rezaei R. Tensile mechanical characteristics and deformation mechanism of metal-graphene nanolayered composites. // *Comp. Mater. Sci.* 2018. V. 151. P. 181–188.
11. Xiang L., Shen Q., Zhang Y., Bai W., Nie C. One-step electrodeposited ni-graphene composite coating with excellent tribological properties // *Surf. Coat. Technol.* 2019. V. 373. P. 38–46.
12. Kamil M., Kim M., Ko Y. Direct electro-co-deposition of ni-reduced graphene oxide composite coating for anti-corrosion application // *Mater. Lett.* 2020. V. 273. P. 127911.
13. Ren Z., Meng N., Shehzad K., Xu Y., Qu S., Yu B., Luo J.K. Mechanical properties of nickel-graphene composites synthesized by electrochemical deposition // *Nanotechnology.* 2015. V. 26. P. 065706.
14. Safina L.R., Baimova J.A., Mulyukov R.R. Nickel nanoparticles inside carbon nanostructures: atomistic simulation // *Mech. Adv. Mater. Mod. Process.* 2019. V. 5. P. 2.
15. Khan M., Tahir M.N., Adil S.F., Khan H.U., Siddiqui M.R.H., Al-warthan A.A., Tremel W. Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 18753–18808.
16. Feng S., Guo Q., Li Z., Fan G., Li Z., Xiong D.-B., Su Y., Tan Z., Zhang J., Zhang D. Strengthening and toughening mechanisms in graphene-al nanolaminated composite micro-pillars // *Acta Mater.* 2017. V. 125. P. 98–108.
17. Baimova J.A., Liu B., Dmitriev S.V., Zhou K. Mechanical properties of crumpled graphene under hydrostatic and uniaxial compression // *J. Phys. D Appl. Phys.* 2015. V. 48, P. 095302.
18. Baimova J.A., Liu B., Dmitriev S.V., Srikanth N., Zhou K. Mechanical properties of bulk carbon nanostructures: effect of loading and temperature // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 19505.
19. Katin K.P., Prudkovskiy V.S., Maslov M.M. Molecular dynamics simulation of nickel-coated graphene bending // *Micro Nano Lett.* 2018. V. 13. P. 160–164.
20. Katin K.P., Maslov M.M. Thermal stability of carbon [n,5] prismanes (n = 2–4): a molecular dynamics study // *Mol. Simulat.* 2018. V. 44. P. 703–707.
21. Savin A.V., Mazo M.A. Molecular dynamics simulation of two-sided chemical modification of carbon nanoribbons on a solid substrate // *Dokl. Phys. Chem.* 2017. V. 473. P. 37–40.
22. Savin A.V., Korznikova E.A., Dmitriev S.V. Low frequency vibrations of carbon nanoscrolls // *Lett. Mater.* 2016. V. 6. P. 77–81.
23. Safina L.R., Baimova J.A. Molecular dynamics simulation of fabrication of Ni-graphene composite: temperature effect // *Micro Nano Lett.* 2020. V. 15. P. 176–180.
24. Safina L.R., Murzaev R.T., Krylova K.A. Molecular dynamics simulation of crumpled graphene filled with Ni nanoparticles // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2021. V. 1008. P. 012054.
25. Krylova K.A., Safina L.R., Murzaev R.T., Baimova J.A., Mulyukov R.R. Effect of nanoparticle size on the mechanical strength of Ni-graphene composites // *Materials.* 2021. V. 14. P. 3087.
26. Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. P. 6472–6486.
27. Girifalco L.A., Weizer V.G. Application of the Morse potential function to cubic metals // *Phys. Rev.* 1959. V. 114. P. 687–690.

28. Katin K.P., Prudkovskiy V.S., Maslov M.M. Molecular dynamics simulation of nickel-coated graphene bending // *Micro Nano Lett.* 2018. V. 13. P. 160–164.

29. Galashev A.Y., Katin K.P., Maslov M.M. Morse parameters for the interaction of metals with graphene and silicone // *Phys. Lett. A.* 2019. V. 383. P. 252–258.

30. Jhon Y.I., Zhu S.-E., Ahn J.-H., Jhon M.S. The mechanical responses of tilted and non-tilted grain boundaries in graphene // *Carbon.* 2012. V. 50. P. 3708–3716.

31. Sousa J.D., Aguiar A., Girão E., Fonseca A.F., Filho A.S., Galvão D. Computational study of elastic, structural stability and dynamics properties of penta-graphene membrane // *Chem. Phys.* 2021. V. 542. P. 111052.

32. Shuang F., Dai Z., Aifantis K.E. Strengthening in metal/graphene composites: Capturing the transition from interface to precipitate hardening // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2021. V. 13. P. 26610–26620.

Информация об авторах

Л. Р. Сафина – исполняющий обязанности младшего научного сотрудника Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

К. А. Крылова – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

Ю. А. Баимова – доктор физико-математических наук, профессор РАН, заведующая лабораторией Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

References

1. Khisamov, R., Nazarov, K., Trinh, P., Nazarov, A., Phuong, D. & Mulyukov, R. (2019). Field electron emission from a copper-based composite reinforced with carbon nanotubes. *Lett. Mater.*, 9, 566–570.

2. Kurbanova, E. D., Polukhin, V. A. & Galashev, A. E. (2016). The comparative analysis of dependence on temperature of diffusion and strength characteristics of graphene reinforced Al, Ni and Ti films. *Lett. Mater.*, 6, 271–275.

3. Neubauer, E., Kitzmantel, M., Hulman, M. & Angerer, P. (2010). Potential and challenges of metal-matrix-composites reinforced with carbon

nanofibers and carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.*, 70, 2228–2236.

4. Hu, Z., Tong, G., Lin, D., Nian, Q., Shao, J., Hu, Y., Saei, M., Jin, S. & Chen, G. J. (2016). Corrigendum to laser sintered graphene nickel nanocomposites. *J. Mater. Process. Technol.*, 235, 105.

5. Shiozawa, H., Briones-Leon, A., Domanov, O., Zechner, G., Sato, Y., Suenaga, K., Saito, T., Eisterer, M., Weschke, E., Lang, W., Peterlik, H. & Pichler, T. (2015). Nickel clusters embedded in carbon nanotubes as high performance magnets. *Sci. Rep.*, 5, 15033.

6. Jiang, J., He, X., Du, J., Pang, X., Yang, H. & Wei, Z. (2018). In-situ fabrication of graphene-nickel matrix composites. *Mater. Lett.*, 220, 178–180.

7. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321, 385–388.

8. Cao, K., Feng, S., Han, Y., Gao, L., Ly, T. H., Xu, Z. & Lu, Y. (2020) Elastic straining of free-standing monolayer graphene. *Nat. Commun.*, 11, 284.

9. Xia, X., Du, Z., Zhang J., Li, J. & Weng, G. J. (2021). A hierarchical scheme from nano to macro scale for the strength and ductility of graphene/metal nanocomposites. *Int. J. Eng. Sci.*, 162, 103476.

10. Rezaei, R. (2018). Tensile mechanical characteristics and deformation mechanism of metal-graphene nanolayered composites. *Comp. Mater. Sci.*, 151, 181–188.

11. Xiang, L., Shen, Q., Zhang, Y., Bai, W. & Nie, C. One-step electrodeposited ni-graphene composite coating with excellent tribological properties. (2019). *Surf. Coat. Technol.*, 373, 38–46.

12. Kamil, M., Kim, M. & Ko, Y. (2020). Direct electro-co-deposition of ni-reduced graphene oxide composite coating for anti-corrosion application. *Mater. Lett.*, 273, 127911.

13. Ren, Z., Meng, N., Shehzad, K., Xu, Y., Qu, S., Yu, B. & Luo, J. K. (2015). Mechanical properties of nickel-graphene composites synthesized by electrochemical deposition. *Nanotechnology*, 26, 065706.

14. Safina, L. R., Baimova, J. A. & Mulyukov, R. R. (2019). Nickel nanoparticles inside carbon nanostructures: atomistic simulation. *Mech. Adv. Mater. Mod. Process.*, 5, 2.

15. Khan, M., Tahir, M. N., Adil, S. F., Khan, H. U., Siddiqui, M. R. H., Al-warthan, A. A. &

- Tremel, W. (2015). Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications. *J. Mater. Chem. A*, 3, 18753-18808.
16. Feng, S., Guo, Q., Li, Z., Fan, G., Li, Z., Xiong, D.-B., Su, Y., Tan, Z., Zhang, J. & Zhang, D. (2017). Strengthening and toughening mechanisms in graphene-al nanolaminated composite micro-pillars. *Acta Mater.*, 125, 98–108.
17. Baimova, J. A., Liu, B., Dmitriev, S. V. & Zhou, K. (2015). Mechanical properties of crumpled graphene under hydrostatic and uniaxial compression. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 48, 095302.
18. Baimova, J. A., Liu, B., Dmitriev S. V., Srikanth, N. & Zhou, K. (2014). Mechanical properties of bulk carbon nanostructures: effect of loading and temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 19505.
19. Katin, K. P., Prudkovskiy, V. S. & Maslov, M. M. (2018.) Molecular dynamics simulation of nickel-coated graphene bending. *Micro Nano Lett.*, 13, 160–164.
20. Katin, K. P. & Maslov, M. M. (2018). Thermal stability of carbon [n,5] prismanes (n = 2–4): a molecular dynamics study. *Mol. Simulat.*, 2018, 44, 703–707.
21. Savin, A. V. & Mazo, M. A. (2017). Molecular dynamics simulation of two-sided chemical modification of carbon nanoribbons on a solid substrate. *Dokl. Phys. Chem.*, 473, 37–40.
22. Savin, A. V., Korznikova, E. A. & Dmitriev, S. V. (2016). Low frequency vibrations of carbon nanoscrolls. *Lett. Mater.*, 6, 77–81.
23. Safina, L. R. & Baimova, J. A. (2020). Molecular dynamics simulation of fabrication of Ni-graphene composite: temperature effect. *Micro Nano Lett.*, 15, 176–180.
24. Safina, L. R., Murzaev, R. T. & Krylova, K. A. (2021). Molecular dynamics simulation of crumpled graphene filled with ni nanoparticles. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 1008, 012054.
25. Krylova, K. A., Safina, L. R., Murzaev, R. T., Baimova, J. A. & Mulyukov, R. R. (2021). Effect of nanoparticle size on the mechanical strength of Ni-graphene composites. *Materials*, 14, 3087.
26. Stuart, S. J., Tutein, A. B. & Harrison, J. A. (2000). A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.*, 112, 6472–6486.
27. Girifalco, L. A. & Weizer, V. G. (1959). Application of the morse potential function to cubic metals. *Phys. Rev.*, 114, 687–690.
28. Katin, K. P., Prudkovskiy, V. S. & Maslov, M. M. (2018). Molecular dynamics simulation of nickel-coated graphene bending. *Micro Nano Lett.*, 13, 160–164.
29. Galashev, A. Y., Katin, K. P. & Maslov, M. M. (2019). Morse parameters for the interaction of metals with graphene and silicone. *Phys. Lett. A*, 383, 252–258.
30. Jhon, Y. I., Zhu, S.-E., Ahn, J.-H. & Jhon, M. S. (2012). The mechanical responses of tilted and non-tilted grain boundaries in graphene. *Carbon*, 50, 3708–3716.
31. Sousa, J. D., Aguiar, A., Girão, E., Fonseca, A. F., Filho, A. S. & Galvão, D. (2021). Computational study of elastic, structural stability and dynamics properties of penta-graphene membrane. *Chem. Phys.*, 542, 111052.
32. Shuang, F., Dai, Z. & Aifantis, K. E. (2021). Strengthening in metal/graphene composites: Capturing the transition from interface to precipitate hardening. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 13, 26610–26620.

Information about the authors

L. R. Safina – Junior Researcher at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.

K. A. Krylova – PhD in Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.

J. A. Baimova – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Russian Academy of Sciences, Head of Laboratory at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences.

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

Статья поступила в редакцию 12.04.2022; одобрена после рецензирования 22.04.2022; принята к публикации 28.04.2022.

The article was received by the editorial board on 12 Apr. 22; approved after reviewing on 22 Apr. 22; accepted for publication on 28 Apr. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.3

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.010

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКТИВНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В СПЛАВЕ $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$

Владимир Александрович Плотников^{1†}, Анна Васильевна Гусева²,
Александр Сергеевич Грязнов³

^{1,2} Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049, Барнаул, Россия

³ Алтайский государственный педагогический университет, ул. Молодежная, 55, 656031, Барнаул, Россия

¹ plotnikov@phys.asu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-7051-1082>

² schannavac@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1671-1304>

³ gryaznov-as@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0413-907X>

Аннотация. Исследование механических свойств материалов на основе никелида титана, возникающих в ходе термоупругих мартенситных превращений, в том числе реактивных напряжений представляют огромный интерес. Эффект генерации реактивных напряжений в материалах с памятью формы оказывает влияние на различные области техники. Так, в материалах с эффектом памяти формы, выступающих в качестве механических преобразователей энергии и в качестве силовых элементов приводов используются условия, при которых происходит фиксирование деформации. Данное использование предполагает стабильность свойств и рабочих параметров в такого типа устройствах. В работе были исследованы реактивные напряжения, возникающие в образцах сплавов на основе никелида титана при фиксировании деформации, которая препятствует осуществлению эффекта памяти формы в процессе циклирования мартенситных превращений. Предполагается, что циклирование мартенситных превращений может привести к изменению реактивных напряжений вследствие структурной перестройки материала, что в свою очередь повлияет на рабочие характеристики узлов и агрегатов из сплавов на основе никелида титана. Показано, что уровень реактивных напряжений, развиваемых в образце в цикле нагрев-охлаждение уменьшается в последующих циклах. Наблюдаемое упрочнение от цикла к циклу, в условиях действия реактивных напряжений может характеризовать явление фазового наклепа.

Ключевые слова: реактивные напряжения, никелид титана, термоупругие мартенситные превращения, эффект памяти формы, деформация.

Для цитирования: Плотников В.А., Гусева А.В., Грязнов А.С. Исследование реактивных напряжений в сплаве $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 2. С. 221–226. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.010.

Original article

INVESTIGATION OF REACTIVE STRESSES IN AN ALLOY $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$

Vladimir A. Plotnikov^{1†}, Anna V. Guseva², Alexander S. Gryaznov³

^{1,2} Altai State University, Lenin Pr., 61, Barnaul, 656049, Russia

³ Altai State Pedagogical University, Molodezhnaya Str., 55, Barnaul, 656031, Russia

¹ plotnikov@phys.asu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-7051-1082>

² schannavac@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1671-1304>

³ gryaznov-as@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0413-907X>

Abstract. The study of the mechanical properties of titanium nickelide-based materials arising during thermoelastic martensitic transformations, including reactive stresses, is of great interest. The effect of generating reactive stresses in materials with shape memory has an impact on various fields of technology. Thus, in materials with the shape memory effect, acting as mechanical energy converters and as power elements of drives, the conditions under which the deformation is fixed are used. This use assumes stability of properties and operating parameters in this

type of devices. In this work, reactive stresses arising in titanium nickelide-based alloy samples during the fixation of deformation, which prevents the implementation of the shape memory effect during the cycling of martensitic transformations, were investigated. It is assumed that cycling of martensitic transformations can lead to changes in reactive stresses due to structural adjustment of the material, which in turn will affect the performance characteristics of components and assemblies made of titanium nickelide-based alloys. It is shown that the level of reactive stresses developed in the sample in the heating-cooling cycle decreases in subsequent cycles. The observed hardening from cycle to cycle, under the action of reactive stresses, can characterize the phenomenon of phase hardening.

Keywords: reactive stresses, titanium nickelide, thermoelastic martensitic transformations, shape memory effect, deformation.

For citation: Plotnikov, V. A., Guseva, A. V. & Gryaznov, A. S. (2022). Investigation of reactive stresses in an alloy $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(19), 221–226. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.010.

Введение

Функциональные свойства сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) обусловлены протеканием в них термоупругого мартенситного превращения. Способность таких сплавов совершать полезную работу позволяет решать широкий круг инженерных задач. Использование таких материалов в конструкции силовых приводов или двигателей позволяет создать компактные образцы устройств, которые по отношению развиваемая сила/габариты изделия превосходят классические электродвигатели. При работе привода рабочее тело из сплава с ЭПФ часто испытывает противодействие, перегрев и ограничение реализации эффекта памяти формы. Такие условия приводят к возникновению в материале механических напряжений реактивной природы [1].

Исследование реактивных напряжений в условиях фиксирования образца представляет достаточный интерес, так как в связи с этим могут возникнуть дополнительные изменения в структуре материала. Кроме изменений в кристаллах наблюдается генерирование полных дислокаций при достижении механических напряжений или в окрестности мартенситных кристаллов предела текучести сплава. Эти дислокации накапливаются в кристаллах, упрочняя сплав. Данное явление называется фазовый наклеп [2]. Процесс циклирования мартенситных превращений при изменении температуры в цикле приведет к эволюции процесса генерации реактивных напряжений, а также будет способствовать тому, что фазовый наклеп выйдет на насыщение.

Материалы и методы

Для исследования процесса генерации и релаксации реактивных напряжений был выбран тройной сплав $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$. Образец спла-

ва имеет геометрию: $h = 40$ мм, $a = 2,4$ мм, $b = 1,6$ мм (h – длина образца, a – высота, b – ширина).

Сплав был выплавлен в НИИ медицинских материалов и имплантатов с памятью формы Сибирского физико-технического института при Томском государственном университете. Данный сплав обладает различными механическими, морфологическими и кинетическими свойствами, хорошо изучен и широко используется на практике [3]. Поэтому его выбор дает возможность глубоко изучить явление возникновения реактивных напряжений в сплавах, которым присущи термоупругие мартенситные превращения.

Перед проведением эксперимента образец из сплава $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ отжигался при температуре 800 °С и охлаждался до температуры 200 °С, затем производилось механическое нагружение. В первой серии нагрузка составляла около 40 МПа, во второй около 67 МПа, в третьей – 107 МПа и в четвертой серии – 186 МПа. Согласно схеме эксперимента дальнейшее охлаждение происходило до комнатной температуры, при этом осуществлялось прямое $B2 \rightarrow B19'$ превращение под заданной нагрузкой [4, 5]. После завершения охлаждения деформация фиксировалась, и происходил нагрев образца до температуры 200 °С. При нагреве в его объеме происходит образование аустенитной фазы. По причине фиксирования деформации изменение формы невозможно, однако развиваемые реактивные напряжения удастся регистрировать с помощью тензодатчика. Они возникают из-за реакции системы на стремление материала восстановить предварительно накопленную деформацию. Основной вклад в рост реактивных напряжений вносит обратное мартенситное превращение [6].

В начале эксперимента рассчитывается значение напряжения, возникающее в образце при кручении согласно формуле [1]:

$$\sigma = \frac{mg \cdot r_{\text{шкифа}}}{(0,325a - 0,15072b) \cdot b^2} \cdot (1)$$

Таким образом, из расчёта по формуле (1) находятся значения реактивных напряжений для каждого цикла в сериях эксперимента.

Результаты и их обсуждение

На рисунке представлен график генерации и релаксации реактивных напряжений в цикле.

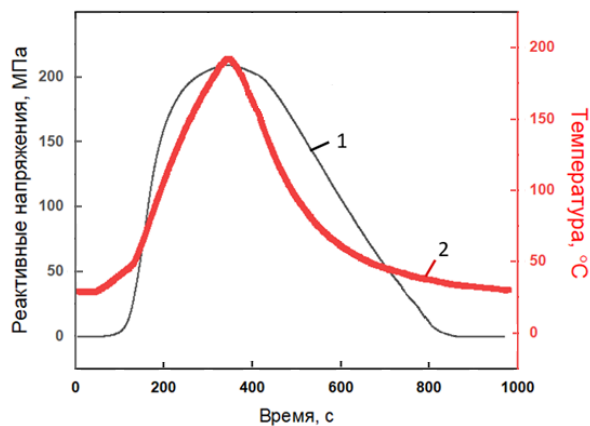


Рис.1. Генерация и релаксация реактивных напряжений в цикле нагрев-охлаждение:

1 – генерация и релаксация реактивных напряжений; 2 – температура в цикле нагрев-охлаждение образца

Fig.1. Generation and relaxation of reactive stresses in the heating-cooling cycle: 1 – generation and relaxation of reactive stresses; 2 – temperature in the heating-cooling cycle of the sample

Из рис.1 следует, что рост реактивных напряжений осуществляется при обратном мартенситном превращении, сопровождающемся ростом аустенитной фазы. В процессе охлаждения же происходит релаксация реактивных напряжений до нуля.

На рис.2 представлены значения накопленных деформаций в сериях эксперимента. Как видно из рисунка, с увеличением приложенной нагрузки к образцу увеличивается и значение накопленной деформации, очевидно, что тем самым будет увеличиваться и значение реактивных напряжений.

Результаты вычислений полученных значений реактивных напряжений по формуле (1) представлены на рис.3 как зависимость макси-

мальных значений реактивных напряжений от номера цикла в сериях эксперимента.

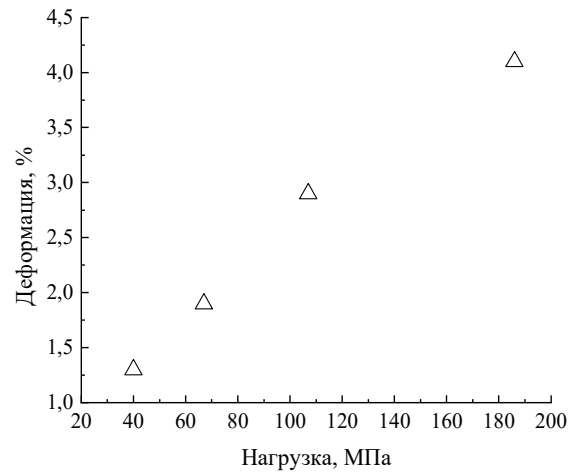


Рис.2. График зависимости накопленной деформации в сериях эксперимента при нагрузках 40 МПа, 67 МПа, 107 МПа, 186 МПа

Fig.2. Graph of the dependence of accumulated deformation in the experimental series at loads of 40 MPa, 67 MPa, 107 MPa, 186 MPa

Зависимость реактивных напряжений от номера цикла можно проанализировать экспоненциальной функцией для получения характеристик кривых [5]

$$\sigma(k) = \sigma_0 + \sigma_A \cdot \exp(-\beta \cdot k). \quad (2)$$

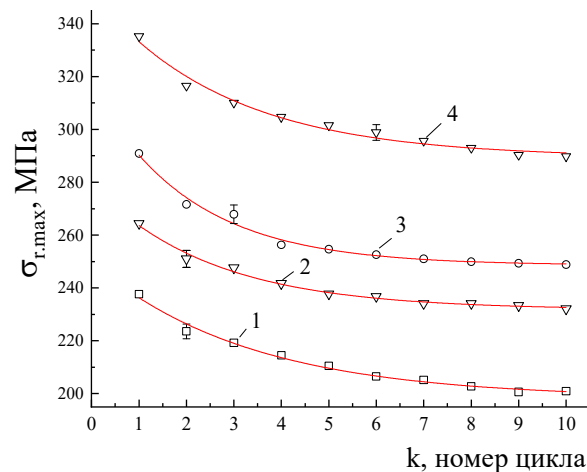


Рис.3. Зависимость реактивных напряжений от номера цикла в серии экспериментов и аппроксимация функцией (2): 1 – при 40 МПа; 2 – при 67 МПа; 3 – при 107 МПа; 4 – при 186 МПа

Fig.3. The dependence of reactive voltages on the cycle number in a series of experiments and approximation by function (2): 1 – 40 MPa; 2 – 67 MPa; 3 – 107 MPa; 4 – 186 MPa

Как видно из рис.3, в первом цикле серий достигается максимальное значение реактивных напряжений, в последующих же циклах идет уменьшение максимальных в цикле значе-

ний реактивных напряжений. Результаты анализа данных для реактивных напряжений, изображенных на рисунке 3 формулой (2) представим в таблице 1.

Таблица 1. Параметры аппроксимации уравнением (2)

Table 1. Approximation parameters by equation (2)

Нагрузка, МПа	σ_0 , МПа	σ_A , МПа	β	R^2
40 МПа	199+1,62	51,5+2,12	0,36+0,03	0,989
67 МПа	232+0,94	47,5+2,41	0,37+0,05	0,990
107 МПа	249+1,21	67,9+4,81	0,37+0,03	0,986
186 МПа	290+1,97	62,6+3,84	0,35+0,05	0,982

Характеристикой зависимости является коэффициент в показателе экспоненты – β . Как видно из таблицы 1 значения коэффициента β говорят о плавном экспоненциальном спаде максимального реактивного напряжения в цикле мартенситных превращений в сплаве $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$.

В условиях термоциклирования мартенситных превращений сплавов на основе никелида титана близкого к эквиатомному составу характерным является экспоненциальное снижение различных параметров, например, накопление фазового наклепа в ходе многократного циклирования мартенситных превращений. Этому снижению могут соответствовать различные факторы, влияющие на динамику структурного состояния образца, такие как фазовый наклёп и стабилизация мартенситной фазы. Внешнее механическое усилие может существенным образом влиять на динамику структурного состояния образца, например, усиливая влияние фазового наклёпа [7].

Со стабилизацией мартенситной фазы в условиях действия внешних механических напряжений связан недовозврат деформации, состоящий из необратимой деформации, связанной с фазовым наклёпом и обратимой, но только при высоких температурах, сопряженный с разблокировкой мартенситных кристаллов [8].

Возврат деформации при кратковременном отжиге путем нагрева до 800 °С обусловлен как отжигом дислокационной структуры фазового наклепа, так и увеличением термодинамической силы при высокой температуре. Более высокие значения заневоленной деформации неизбежно приведут к стабилизации мартенситной фазы [9].

Заключение

Усилия, создаваемые сплавом на основе никелида титана, возникают благодаря развитию в сплаве реактивных напряжений при условии внешнего противодействия восстановлению исходной формы. Эти напряжения зависят от фазового состава и структурного состояния сплава, а также от условий механического и температурного воздействия на образец. Циклирование мартенситных превращений при циклическом изменении температуры может привести к эволюции процесса генерации реактивных напряжений вследствие структурных изменений в материале.

Циклирование мартенситных превращений в условиях действия реактивных напряжений позволяет сделать вывод о том, что существует стабилизация мартенситной фазы в цикле. Этот эффект оказывает влияние на величину мартенситной, то есть обратимой деформации [10].

Стоит отметить, что при генерации реактивным напряжениям свойственен упругий характер. Когда происходит процесс достижения напряжения мартенситного сдвига, реактивные напряжения релаксируют. При этом наблюдается переориентация мартенситных кристаллов в поле упругих напряжений [11]. Пластическая деформация материала возникает, когда реактивные напряжения достигают предела текучести.

В экспериментах по циклированию мартенситных превращений в условиях заневоливания образца отмечается эффект генерации реактивных напряжений в ходе обратного мартенситного превращения, возникающий при фиксировании деформации в никелиде титана.

При достижении некоторого значения фиксированной деформации, когда обратимая деформация выходит на насыщение начинает проявляться эффект стабилизации мартенситной фазы механическими напряжениями, локализованными на единичных мартенситных кристаллах [12]. Чем выше реактивные напряжения в цикле, тем выше эффект стабилизации. Под стабилизацией мартенситной фазы понимается снижение содержания мартенситных кристаллов при проведении циклов мартенситного превращения.

Список литературы

1. Гусев Д.Е., Коллеров М.Ю., Шаронов А.А., Гуртовой С.И. Исследование реактивных напряжений, генерируемых имплантатами из сплавов на основе никелида-титана. Титан 1. 2015. С. 42–45.
2. Грязнов А.С., Плотников В.А., Макаров С.В. Регистрация и обработка экспериментальных данных при исследовании методом акустической эмиссии // Высокопроизводительные вычислительные системы и технологии. 2019. Т. 3, № 1. С. 138–143.
3. Солдатова М.И., Ходоренко В.Н., Гюнтер В.Э. Физико-механические и прочностные свойства сплавов на основе никелида титана (ТН-10, ТН-20, ТН-1В) // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322, № 2. С. 135–139.
4. Регистратор данных АЦП – (dotScope): свид. гос. рег. прог. ЭВМ № 2008612034 / В.А. Плотников, А.С. Грязнов; заявитель и правообладатель Алтайский государственный университет. № 2008610809; Заявл. 28.02.08. Оpubл. 23.04.2008.
5. «Регистратор данных АЦП» – dotScope opensource project [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://sf.net/p/dotscope/>, свободный.
6. Плотников В.А., Грязнов А.С. Аномальный акустический эффект при термоупругих мартенситных превращениях в никелиде титана в условиях фиксированной деформации // Материаловедение. 2009. № 3. С. 2–6.
7. Гюнтер В.Э. Эффект памяти формы и их применение в медицине. Новосибирск: Наука, 1992. 742 с.
8. Плотников В.А., Монасевич Л.А., Паскаль, Ю.И. Исследование фазового наклепа и его отжига в сплавах на основе TiNi методом

акустической эмиссии // ФММ. 1986. Т. 61, № 4. С. 769–773.

9. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Чекалкин Т.Л., и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Медицинские материалы с памятью формы. Т. 1. Томск: Изд-во МИЦ, 2011. 534 с.

10. Беляев С.А., Волков А.Е., Ермолаев В.А., Каменцева З.П., Кузьмин С.Л., Лихачев В.А., Хайров Р.Ю. Материалы с эффектом памяти формы. Т. 2. Санкт Петербург, Россия: Издательство Санкт-Петербургского университета. 1998. 474 с.

11. Егоров С.А. Влияние реактивных напряжений на теплоту мартенситных превращений в никелиде титана // Журнал Технической Физики. 2006. 76(1). С. 37–41.

12. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В. В. Никелид титана: Структура и свойства. Москва, СССР: Наука. 1992. 161 с.

Информация об авторах

В. А. Плотников – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Алтайского государственного университета.

А. В. Гусева – аспирант кафедры общей и экспериментальной физики Алтайского государственного университета.

А. С. Грязнов – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры технологических дисциплин Алтайского государственного педагогического университета.

References

1. Gusev, D. E., Kollerov, M. Yu., Sharonov, A. A. & Gurtovoy, S. I. (2015). Investigation of reactive stresses generated by implants made of nickel-titanium alloys. Titan 1. P. 42–45. (In Russ.).
2. Gryaznov, A. S., Plotnikov, V. A. & Makarov, S. V. (2019). Registration and processing of experimental data in the study by acoustic emission method. *High-performance computing systems and technologies*, 1(13), 138–143. (In Russ.).
3. Soldatova, M. I., Khodorenko, V. N. & Gunter, V. E. (2013). Physico-mechanical and strength properties of alloys based on titanium nickelide (TN-10, TN-20, TN-1B). *Izvestiya Tomsk Polytechnic University*, 2(322), 135–139. (In Russ.).

4. ADC data recorder (dotScope): svid. gos. reg. progr. Computer No. 2008612034 / V. A. Plotnikov, A. S. Gryaznov; applicant and copyright holder Altai State University. No. 2008610809. Application 28.02.08. Published 23.04.2008. (In Russ.).
5. «ADC Data Logger» – dotScope opensource project [Electronic resource]. – Access mode: <https://sf.net/p/dotscope/>, free. (In Russ.).
6. Plotnikov, V. A. & Gryaznov, A. S. (2009). Anomalous acoustic effect during thermoelastic martensitic transformations in titanium nickelide under conditions of fixed deformation. *Materials Science*, 3, 2–6. (In Russ.).
7. Gunter, V. E. (1997). Shape memory effect and their application in medicine. Novosibirsk: Nauka. P. 742. (In Russ.).
8. Plotnikov, V. A., Monasevich, L. A. & Pascal, Yu. I. (1986). Investigation of phase hardening and its annealing in TiNi-based alloys by acoustic emission method. *FMM*, 4(61), 769–773. (In Russ.).
9. Gunter, V. E., Khodorenko, V. N. & Chekalkin, T. L., et al. (2011). Medical materials and implants with shape memory. Medical materials with form memory. Vol. 1. Tomsk: Publishing House of MIT. P. 534. (In Russ.).
10. Belyaev, S. A., Volkov, A. E., Ermolaev, V. A., Kamentseva, Z. P., Kuzmin, S. L., Likhachev, V. A. & Khayrov, R. Yu. (1998). Materials with shape memory effect. Vol. 2. Saint Petersburg, Russia: St. Petersburg University Press. P. 474. (In Russ.).
11. Egorov, S. A. (2006). Influence of reactive stresses on the heat of martensitic transformations in titanium nickelide. *Journal of Technical Physics*, 76(1), 37–41. (In Russ.).
12. Khachin, V. N., Pushin, V. G., & Kondratiev, V. V. (1992). Titanium Nickelide: Structure and properties. Moscow, USSR: Nauka. P. 161. (In Russ.).

Information about the authors

V. A. Plotnikov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of General and Experimental Physics, Altai State University.

A. V. Guseva – Postgraduate student of the Department of General and Experimental Physics, Altai State University.

A. S. Gryaznov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Technological Disciplines, Altai State Pedagogical University.

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

Статья поступила в редакцию 25.04.2022; одобрена после рецензирования 02.05.2022; принята к публикации 10.05.2022.

The article was received by the editorial board on 25 Apr. 22; approved after reviewing on 02 May. 22; accepted for publication on 10 May.22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.9

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.011

К ВОПРОСУ О СООТНОШЕНИИ ВКЛАДОВ РАЗЛИЧНЫХ КАНАЛОВ РОЖДЕНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ ПРИ ЭВОЛЮЦИИ ДИСЛОКАЦИОННОГО АНСАМБЛЯ В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ

Игорь Станиславович Ясников^{1†}, Эйнар Альбертович Аглетдинов²,
Алексей Валериевич Данюк³

^{1, 2, 3} Тольяттинский государственный университет, ул. Белорусская, 14, 445020, Тольятти, Россия

¹ yasnikov@phystech.edu[†], <https://orcid.org/0000-0002-6120-7836>

² aeinar7@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6956-941X>

³ alexey.danyuk@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7352-9947>

Аннотация. В работе рассматриваются некоторые аспекты описания эволюции дислокационного ансамбля в рамках феноменологии Кокса-Мекинга для крупнозернистых материалов или Мекинга-Эстрина для ультрамелкозернистых материалов. Аргументировано использование объединенной феноменологии Кокса-Мекинга-Эстрина в широком диапазоне изменения размеров зерна и на ее основе предложена оценка вкладов различных каналов рождения дислокаций (тело зерна и граница зерна) на примере экспериментальных данных по одноосной деформации образцов поликристаллического никеля с размером зерна в диапазоне от 0.7 до 100 мкм. Показано, что при увеличении размера зерна вклады различных каналов рождения дислокаций (тело зерна и граница зерна) могут не являться монотонными функциями, и существенным образом зависят от особенностей подготовки образцов, которая задает начальное упрочнение материала с точки зрения соотношения плотности дислокаций в теле зерна и на границе зерна.

Ключевые слова: дислокации, дефекты, дислокационный ансамбль, эволюция структуры, зерно, феноменологическое описание, поликристаллический никель, одноосная деформация.

Благодарности: Авторы (Ясников И.С. и Аглетдинов Э.А.) выражают благодарность Российскому Научному Фонду за финансовую поддержку в рамках проекта № 22-29-00143 «Универсальный, практико-ориентированный критерий потери устойчивости пластического течения в металлических материалах как прямое следствие коллективной динамики дислокационного ансамбля».

Для цитирования: Ясников И.С., Аглетдинов Э.А., Данюк А.В. К вопросу о соотношении вкладов различных каналов рождения дислокаций при эволюции дислокационного ансамбля в процессе деформации поликристаллического никеля // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 2. С. 227–232. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.011.

Original article

ON THE RELATIONSHIP OF THE CONTRIBUTIONS OF DIFFERENT CHANNELS FOR THE DISLOCATIONS STORAGE RATE DURING THE EVOLUTION OF A DISLOCATION ENSEMBLE IN THE PROCESS OF DEFORMATION OF POLYCRYSTALLINE NICKEL

Igor S. Yasnikov^{1†}, Einar A. Agletdinov², Alexey V. Danyuk³

^{1, 2, 3} Togliatti State University, Belorusskaya Str., 14, Togliatti, 445020, Russia

¹ yasnikov@phystech.edu[†], <https://orcid.org/0000-0002-6120-7836>

² aeinar7@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6956-941X>

³ alexey.danyuk@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7352-9947>

Abstract. Some aspects of the description of the dislocation ensemble evolution in the framework of the Kocks-Mecking phenomenology for coarse-grained materials or Mecking-Estrin for ultrafine-grained materials are considered. The use of the combined Kocks-Mecking-Estrin phenomenology in a wide range of grain sizes is argued and, on its basis, an assessment of the contributions of various dislocation storage channels (grain body and grain boundary) is proposed using the example of experimental data on uniaxial deformation of polycrystalline nickel samples with a grain size ranging from 0.7 up to 100 microns. It is shown that, as the grain size increases, the contributions of various dislocation production channels (grain body and grain boundary) may not be monotonic functions, and significantly depend on the characteristics of sample preparation, which determines the initial hardness of the material in terms of the ratio of dislocation density in the grain body and on grain boundary.

Keywords: dislocations, defects, dislocation ensemble, structure evolution, grain, phenomenological description, polycrystalline nickel, uniaxial deformation.

Acknowledgements: The authors (Yasnikov I.S. and Agletdinov E.A.) express their gratitude to the Russian Science Foundation for financial support in the framework of project No. 22-29-00143 «The universal, practice-oriented criterion for the loss of stability of plastic flow of metallic materials as a direct consequence of the collective dynamics of a dislocation ensemble».

For citation: Yasnikov, I. S., Agletdinov, E. A. & Danyuk, A. V. (2022). On the relationship of the contributions of different channels for the dislocations storage rate during the evolution of a dislocation ensemble in the process of deformation of polycrystalline nickel. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(19), 227–232. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.011.

Введение

Многочисленные экспериментальные факты по нагружению металлических материалов свидетельствуют о существенно различном поведении дислокационного ансамбля как при различных микроструктурных параметрах материала (размер зерна), так и при различных условиях эксперимента (скорость деформации и температура испытаний). В частности, эволюция дислокационного ансамбля в крупнозернистых материалах описывается наиболее точным образом феноменологическим уравнением Кокса-Мекинга [1-5]:

$$\frac{d\rho}{d\gamma} = k_1^{KM} \sqrt{\rho} - k_2^{KM} \rho, \quad (1)$$

где ρ – плотность дислокационного ансамбля, γ – относительная деформация сдвига, k_1^{KM} , k_2^{KM} – феноменологические коэффициенты. Первое слагаемое в правой части уравнения (1) описывает процесс размножения дислокаций за счет дислокаций в теле зерна, а второе – их аннигиляцию в процессе дислокационного возврата.

В свою очередь, эволюция дислокационного ансамбля в ультрамелкозернистых материалах описывается наиболее точным образом феноменологическим уравнением Мекинга-Эстрина [1-5]:

$$\frac{d\rho}{d\gamma} = k_0^{ME} - k_2^{ME} \rho, \quad (2)$$

где k_0^{ME} , k_2^{ME} – феноменологические коэффициенты. Первое слагаемое в правой части уравнения (2) описывает процесс размножения на границах зёрен, а второе – их аннигиляцию в процессе дислокационного возврата.

Таким образом, описание динамики дислокационного ансамбля базируется на том факте, что изменение его плотности в процессе нагружения лимитируется двумя процессами: размножением дислокаций на длине свободного пробега и их аннигиляцией в процессе дислокационного возврата. Поскольку длина свободного пробега Λ может лимитироваться как дислокациями внутри зерна ($\Lambda \sim 1/\sqrt{\rho}$), так и размером зерна D ($\Lambda \sim D$), то удобно объединять вышеуказанные частные случаи в рамках единого феноменологического уравнения. Это позволяет избежать вынужденного разделения металлических материалов на крупнозернистые и ультрамелкозернистые, однозначно выявить вклад каналов рождения и гибели дислокаций при изменении размера зерна, а также приближать экспериментально полученные данные в рамках обобщённой кинетики дислокационного ансамбля наиболее точным образом. Данное уравнение можно записать в следующем виде:

$$\frac{d\rho}{d\gamma} = k_0^{KME} + k_1^{KME} \sqrt{\rho} - k_2^{KME} \rho. \quad (3)$$

Уравнение (3) представляет собой феноменологическое уравнение Кокса-Мекинга-Эстрина, описывающее динамику дислокационного ансамбля в наиболее общем случае [3-11]. Первое слагаемое данного уравнения опи-

сывает размножение дислокаций на границах зёрен, второе – размножение за счет дислокаций внутри зерна, а третье – их аннигиляцию в процессе дислокационного возврата.

В силу вышесказанного ранее вполне естественно ожидать, что в крупнозернистых материалах вклад первого слагаемого уравнения (3) будет пренебрежимо мал, в то время как в ультрамелкозернистых материалах вклад второго слагаемого уравнения (3) можно считать пренебрежимо малым. При этом по мере увеличения размера зерна вклад первого слагаемого монотонно увеличивается, а вклад второго слагаемого монотонно уменьшается. Проверке данной гипотезы и посвящена настоящая работа.

Методология исследований

Проверка данной гипотезы была проведена с использованием данных по деформации поликристаллического никеля, которые представлены в работе [12]. Там же достаточно подробно описана методика проведения экспериментов. Здесь отметим лишь, что заготовки образцов ультрамелкозернистого никеля получали методом равноканального углового прессования (РКУП) до четырех проходов через матрицу 90° при температуре 150 °С. Заготовки после РКУП подвергали отжигу при различных температурах в вакууме в течение 1 ч для получения образцов с различным размером зерна примерно от 0,7 мкм до 100 мкм.

Использование соотношения Тейлора:

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha G M b \sqrt{\rho}, \quad (4)$$

где σ_0 – напряжение трения при взаимодействии движущихся дислокаций с дефектами решетки и различными препятствиями недеформационного происхождения, G – модуль сдвига, M – ориентационный фактор, $\alpha \sim 0.4$ (коэффициент, отражающий скоростную чувствительность материала к деформированию [13, 14]) позволяет в уравнениях (1)-(3) перейти от зависимости $\rho = \rho(\gamma)$ к зависимости $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ и приближать соответствующие экспериментальные данные уравнениями (1)-(3).

Здесь стоит отметить следующее. Степень точности и коэффициент регрессии получаемых параметров динамического приближения экспериментальных данных уравнением (3) достаточно сильно зависит от выбора начального приближения. Это следствие решения практически любых типов многопараметриче-

ских уравнений с использованием известных методов оптимизации. Поэтому в качестве начального приближения нами было предложено использовать значения, полученные в результате нижеописанного подхода.

Предположим, мы приближаем экспериментальные данные уравнением Кокса-Мекинга-Эстрина в виде (3) и в качестве выходных параметров получаем k_0^{KME} , k_1^{KME} , k_2^{KME} и ρ_0 (начальную плотность дислокаций). Предварительно приблизим эти же экспериментальные данные в рамках двух различных феноменологий, являющихся частными случаями приближения Кокса-Мекинга-Эстрина. В приближении Кокса-Мекинга данное приближение будет выглядеть как уравнение (1), а в приближении Мекинга-Эстрина как уравнение (2). Выберем некоторое ξ ($0 < \xi < 1$), умножим почленно уравнение (1) на ξ , а уравнение (2) на $(1 - \xi)$ и сложим полученные уравнения. В результате получим:

$$\frac{d\rho}{d\gamma} = (1 - \xi)k_0^{ME} + \xi k_1^{KM} \sqrt{\rho} - (\xi k_2^{KM} + (1 - \xi)k_2^{ME})\rho, \quad (5)$$

что в точности повторяет уравнение (3) при следующих условиях:

$$\begin{aligned} k_0^{KME} &= (1 - \xi)k_0^{ME} \\ k_1^{KME} &= \xi k_1^{KM} \\ k_2^{KME} &= \xi k_2^{KM} + (1 - \xi)k_2^{ME} \end{aligned} \quad (6)$$

Соотношения (6) параметрически задают равномогущий континуум класс приближений с заданной точностью феноменологических коэффициентов уравнения (3). Далее, имея класс таких решений на основании теоремы о непрерывном изменении параметрической функции по отношению к изменениям параметра можно получить решения с точностью лучше заданной.

Однако, с физической точки зрения иметь параметрически заданный континуум решений уравнения (3) абсурдно. Из этого множества решений необходимо выделить одно на основе естественных физических ограничений на параметры модели. Таким ограничением, на взгляд авторов данной работы, может являться фиксированное значение феноменологического коэффициента k_0^{KME} . Поскольку в этом случае на длине свободного пробега Λ естественным препятствием является граница зерна размером

D , и, следуя результатам работ [1, 3] без ограничения общности можно полагать, что:

$$k_0^{KME} = \frac{1}{bM\Lambda} \sim \frac{1}{bMD}, \quad (7)$$

что позволяет вычислить из первого условия (6) с заданной точностью параметр ξ и по этому значению рассчитать остальные коэффициенты k_1^{KME} и k_2^{KME} . Полученные феноменологические коэффициенты определяют единственное, физически правильное решение уравнения (3) с заданной точностью. Более того, параметр ξ однозначно задает долю каналов рождения дислокаций в теле зерна и на границе зерна, которые равны ξ и $1-\xi$ соответственно ($0 < \xi < 1$) и является в некотором смысле ин-

дикатором механизмов размножения дислокаций для реализации кинетики, заданной уравнением (3).

Результаты и их обсуждение

Вышеописанный алгоритм динамического приближения был реализован для обработки экспериментально полученных кривых нагружения выбранных образцов поликристаллического никеля с различным размером зерна. Значения полученных значений параметра ξ , который описывает вклад канала рождения дислокаций в теле зерна по отношению к общему каналу (тело зерна + граница зерна), представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения параметра ξ при различных значениях среднего размера зерна D

Table 1. The values of the parameter ξ at different values of the average grain size D

Температура отжига T , °C	Средний размер зерна D , мкм	Параметр ξ
150	0.78	0.989
200	1.02	0.988
300	1.20	0.987
400	1.32	0.949
500	4.11	0.498
600	9.32	0.748
700	34.60	0.919
800	105.0	0.972

Визуализация результатов, представленных в таблице 1, представлена на рис.1, на котором показана зависимость параметра ξ от среднего размера зерна D . Как видно из рис.1, поведение параметра ξ с ростом размера зерна немонотонно, и мы связываем это с особенностью формирования начального упрочнения при подготовке образцов. Образец с минимальным размером зерна отжигался при малой температуре, и он остался насыщен дислокациями как в теле зерна, так и на границах зерна, и на длине свободного пробега дислокаций их размножение происходит преимущественно в теле зерна ($1/\sqrt{\rho} < D$). Повышение температуры отжига приводит как к увеличению размера зерна, так и к постепенному уходу дислокаций из тела зерна в границу зерна и это приводит к конкуренции двух возможных препятствий на длине свободного пробега дислокаций. Поскольку плотность дислокаций в теле зерна уменьшает-

ся (они уходят в границу зерна), то вероятность размножения дислокаций на дислокациях в теле зерна уменьшается, а на границе зерна увеличивается. Это приводит к тому, что параметр ξ начинает уменьшаться с ростом размера зерна вплоть до ~ 5 мкм. Далее параметр ξ начинает монотонно расти, поскольку при высоких температурах отжига существенно возрастает размер зерна и его граница уже не может рассматриваться как обязательное препятствие на длине свободного пробега дислокаций. Несмотря на то, что плотность дислокаций в теле зерна в процессе высокотемпературного отжига существенно уменьшилась, вероятность размножения на дислокациях внутри зерна с ростом размера зерна увеличивается по сравнению с размножением на границе зерна, которая при увеличивающихся размерах зерна перестает влиять на длину свободного пробега дислокаций. Таким образом, анализ конкуренции и вклада

двух возможных каналов размножения дислокаций при увеличении размера зерна рационально объясняет поведение графика на рис.1.

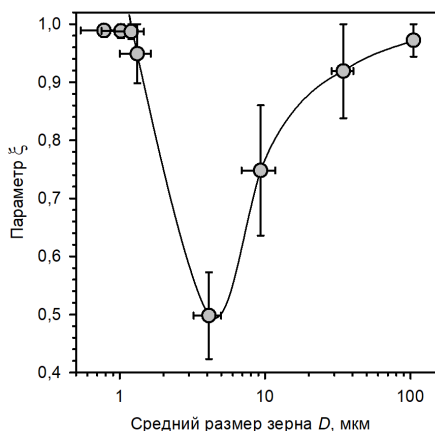


Рис.1. Выявленная зависимость параметра ξ при различных значениях среднего размера зерна D

Fig.1. The revealed dependence of the parameter ξ for different values of the average grain size D

Заключение

Проведенный анализ показывает, что говорить о монотонности различных вкладов размножения дислокаций в процессе роста зерна не представляется возможным. Вклад первого и второго слагаемого в уравнении Кокса-Мекинга-Эстрина при увеличении размера зерна существенным образом зависит от особенностей пробоподготовки, которая, в свою очередь, определяет упрочнение материала в соотношении плотности дислокаций в теле зерна и на границе зерна. Искусственно разделять эволюцию дислокационного ансамбля феноменологией Кокса-Мекинга (1) в случае крупнозернистого материала, и феноменологией Мекинга-Эстрина (2) в случае ультрамелкозернистого материала не всегда корректно. Наиболее корректным подходом в этом случае считается объединенная феноменология Кокса-Мекинга-Эстрина, которая эффективно учитывает размножение дислокаций как на границах зёрен, так и внутри зерна.

Список литературы

1. Klepaczko J. Thermally activated flow and strain rate history effects for some polycrystalline f.c.c. metals // *Mater. Sci. Eng.* 1975. V. 18. P. 121–135.
2. Kocks U.F. Laws for work-hardening and low-temperature creep // *J. Eng. Mater. Technol.* 1976. V. 98. P. 76–85.

3. Mecking H., Kocks U.F. Kinetics of flow and strain-hardening // *Acta Metall.* 1981. V. 29. P. 1865–1875.

4. Estrin Y., Mecking H. A unified phenomenological description of work hardening and creep based on one-parameter models // *Acta Metall.* 1984. V. 32. P. 57–70.

5. Kocks U.F., Mecking H. Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case // *Prog. Mater. Sci.* 2003. V. 48. P. 171–273.

6. Малыгин Г.А. Процессы самоорганизации дислокаций и пластичность кристаллов // *УФН.* 1999. Т. 169. С. 979–1010.

7. Малыгин Г.А. Прочность и пластичность нанокристаллических материалов и наноразмерных кристаллов // *УФН.* 2011. Т. 181. С. 1129–1156.

8. Kocks U.F., Argon A.S., Ashby M.F. Thermodynamics and kinetics of slip // *Prog. Mater. Sci.* 1975. V. 19. P. 1–281.

9. Alexandrov I.V., Chembarisova R.G. Development and application of the dislocation model for analysis of the microstructure evolution and deformation behavior of metals subjected to severe plastic deformation // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2007. V. 16. P. 51–72.

10. Hariharan K., Barlat F. Modified Kocks-Mecking-Estrin model to account nonlinear strain hardening // *Metall. Mater. Trans.* 2019. V. 50. P. 513–517.

11. Vinogradov A., Yasnikov I.S., Estrin Y. Evolution of Fractal Structures in Dislocation Ensembles during Plastic Deformation // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. P. 205504.

12. Yasnikov I.S., Kaneko Y., Uchida M., Vinogradov A. The grain size effect on strain hardening and necking instability revisited from the dislocation density evolution approach // *Mater. Sci. Eng. A.* 2022. V. 831. P. 142330.

13. Mughrabi H. The α -factor in the Taylor flow-stress law in monotonic, cyclic and quasi-stationary deformations: dependence on slip mode, dislocation arrangement and density // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2016. V. 20. P. 411–420.

14. Devincere B., Kubin L.P. Simulations of forest interactions and strain hardening in FCC crystals // *Model. Simulat. Mater. Sci. Eng.* 1994. V. 2. P. 559–570.

Информация об авторах

И. С. Ясников – доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского института прогрессивных технологий Тольят-

тинского государственного университета, профессор кафедры «Общая и теоретическая физика» Тольяттинского государственного университета.

Э. А. Аглетдинов – кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник научно-исследовательского института прогрессивных технологий Тольяттинского государственного университета.

А. В. Данюк – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательского института прогрессивных технологий Тольяттинского государственного университета.

References

1. Klepaczko, J. (1975). Thermally activated flow and strain rate history effects for some polycrystalline f.c.c. metals. *Mater. Sci. Eng.*, 18(1), 121–135.
2. Kocks, U. F. (1976). Laws for work-hardening and low-temperature creep. *J. Eng. Mater. Technol.*, 98(1), 76–85.
3. Mecking, H. & Kocks, U. F. (1981). Kinetics of flow and strain-hardening. *Acta Metall.*, 29(11), 1865–1875.
4. Estrin, Y. & Mecking, H. (1984). A unified phenomenological description of work hardening and creep based on one-parameter models. *Acta Metall.*, 32(1), 57–70.
5. Kocks, U. F. & Mecking, H. (2003). Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case. *Prog. Mater. Sci.*, 48(3), 171–273.
6. Malygin, G. A. (1999). Dislocation self-organization processes and crystal plasticity. *Phys. Usp.*, 42(9), 887–916. (In Russ.).
7. Malygin, G. A. (2011). Strength and plasticity of nanocrystalline materials and nanosized crystals. *Phys. Usp.*, 54(11), 1091–1116. (In Russ.).
8. Kocks, U. F., Argon, A. S. & Ashby M. F. (1975). Thermodynamics and kinetics of slip. *Prog. Mater. Sci.*, 19(1), 1–281.
9. Alexandrov, I. V. & Chembarisova, R. G. (2007). Development and application of the dislocation model for analysis of the microstructure evolution and deformation behavior of metals subjected to severe plastic deformation. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 16(1-2), 51–72.
10. Hariharan, K. & Barlat, F. (2019). Modified Kocks-Mecking-Estrin model to account nonlinear strain hardening. *Metall. Mater. Trans.*, 50(2), 513–517.
11. Vinogradov, A., Yasnikov, I. S. & Estrin, Y. (2012). Evolution of Fractal Structures in Dislocation Ensembles during Plastic Deformation. *Phys. Rev. Lett.*, 108(20), 205504.
12. Yasnikov, I. S., Kaneko, Y., Uchida, M. & Vinogradov, A. (2022). The grain size effect on strain hardening and necking instability revisited from the dislocation density evolution approach. *Mater. Sci. Eng. A.*, 831, 142330.
13. Mughrabi, H. (2016). The α -factor in the Taylor flow-stress law in monotonic, cyclic and quasi-stationary deformations: dependence on slip mode, dislocation arrangement and density. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 20(6), 411–420.
14. Devincere, B. & Kubin, L. P. (1994). Simulations of forest interactions and strain hardening in FCC crystals. *Model. Simulat. Mater. Sci. Eng.*, 2(3A), 559–570.

Information about the authors

I. S. Yasnikov – Doctor of Physical and Mathematical Science, Assistant Professor, Leading Researcher of Research Institute for Advanced Technologies of Togliatti State University, Professor of the Department «General and Theoretical Physics» of Togliatti State University.

E. A. Agletdinov – Candidate of Physical and Mathematical Science, Junior Researcher of Research Institute for Advanced Technologies of Togliatti State University.

A. V. Danyuk – Candidate of Physical and Mathematical Science, Senior Researcher of Research Institute for Advanced Technologies of Togliatti State University.

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

Статья поступила в редакцию 25.04.2022; одобрена после рецензирования 02.05.2022; принята к публикации 10.05.2022.

The article was received by the editorial board on 25 Apr. 22; approved after reviewing on 02 May. 22; accepted for publication on 10 May.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 621.762.242

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.012

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОДОРОДНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ СПЛАВА (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2,6} В ЗАДАННОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Евгений Кириллович Грачев^{1†}, Александр Сергеевич Буйновский²,
Александра Валерьевна Муслимова³, Евгений Юрьевич Карташов⁴,
Анатолий Анатольевич Клопотов⁵, Михаил Дмитриевич Старостенков⁶

^{1, 2, 3, 4} Северский технологический институт НИЯУ МИФИ, пр. Коммунистический, 65, 636036, Северск, Россия

⁵ Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, 634003, Томск, Россия

⁶ Алтайский государственный технический университет им. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

¹ e.k.grachev@gmail.com[†], <https://orcid.org/0000-0003-2780-2436>

² asbujnovskij@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3449-3643>

³ klameri7@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6891-498X>

⁴ kart.62@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3056-4555>

⁵ klopotovaa@tsuab.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3690-0436>

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

Аннотация. В работе представлены исследования водородного диспергирования сплава (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2,6} в широком диапазоне температур и давлений. Приведено обоснование химического состава исследуемого сплава (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2,6}, выбора метода получения исходного сплава на основе внепечного кальциетермического восстановления. Введение в состав сплава диспрозия способствует увеличению коэрцитивной силы. Дополнительное легирование кобальтом связано с необходимостью повышения температуры Кюри для данного класса магнитных материалов. Исследования проводили на двух группах сплавов. Первая группа сплавов – исходная. Вторая загружалась в стальной реактор и подвергалась изотермическому отжигу (термообработке) в вакууме при 833К в течение часа с последующей подачей аргона и закалкой образцов погружением реактора с ними в воду. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что термообработка привела к образованию микротрещин и повышению рельефности на поверхности образцов. Исходные и термообработанные образцы подвергались гидрированию при разных температурах и давлениях, что способствовало их переводу в порошкообразное состояние. Для гидрирования использовался водород высокой чистоты, полученный десорбированием его из сплава LaNi₅. Процесс гидрирования проводили в интервале температур от 298 до 473К, и давлениях от 100 до 200 кПа. Установлено, что наиболее высокие значения степени гидрирования получены при низких давлениях и температурах. Так же было установлено, что для сплава, прошедшего термообработку, индукционный период составляет 432 секунд в отличие от сплава, который не прошел термообработку, индукционный период, для которого – 3200 секунд.

Ключевые слова: термообработка, внепечное кальциетермическое восстановление, активная форма водорода, степень гидрирования, СЭМ, сплав (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2,6}.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004).

Для цитирования: Грачев Е.К., Буйновский А.С., Муслимова А.В., Карташов Е.Ю., Клопотов А.А., Старостенков М.Д. Исследование процесса водородного диспергирования сплава (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2,6} в заданном интервале температур и давлений // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 2. С. 233–242. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.012.

Original article

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF HYDROGEN DISPERSION OF (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2.6} ALLOY IN THE SET TEMPERATURE AND PRESSURE RANGEEvgeniy K. Grachev^{1†}, Alexander S. Buinovskiy², Alexandra V. Muslimova³,
Evgeniy Yu. Kartashov⁴, Anatoly A. Klopotov⁵, Mikhail D. Starostenkov⁶^{1, 2, 3, 4} Seversk Technological Institute National Research Nuclear University MEPHI, Kommunistichesky Pr., 65, Seversk, 636036, Russia⁵ Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya Sq., 2, Tomsk, 634003, Russia⁶ I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia[†] e.k.grachev@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2780-2436>² asbujnovskij@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3449-3643>³ klameri7@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6891-498X>⁴ kart.62@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3056-4555>⁵ klopotovaa@tsuab.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3690-0436>⁶ genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>

Abstract. The paper presents studies of hydrogen dispersion of the alloy (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2.6} in a wide range of temperatures and pressures. The substantiation of the chemical composition of the investigated alloy (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2.6}, the choice of the method of production of the initial alloy based on out-of-furnace calcium-thermal reduction is given. The introduction of dysprosium into the composition of the alloy contributes to an increase in the coercive force. Additional doping with cobalt is associated with the need to increase the Curie temperature for this class of magnetic materials. The studies were carried out on two groups of alloys. The first group of alloys is the initial one. The second was loaded into a steel reactor and subjected to isothermal annealing (heat treatment) in vacuum at 833 K for an hour, followed by the supply of argon and quenching of the samples by immersing the reactor with them in water. Using the method of scanning electron microscopy, it was found that heat treatment led to the formation of microcracks and an increase in relief on the surface of the samples. The initial and heat-treated samples were subjected to hydrogenation at different temperatures and pressures, which contributed to their transfer to a powdered state. High-purity hydrogen was used for hydrogenation, obtained by its desorption from the LaNi₅ alloy. The hydrogenation process was carried out in the temperature range from 298 to 473 °C, and pressures from 100 to 200 kPa. It was established that the degree of hydrogenation had the highest values of the main indicator of the process at low pressures and temperatures. It was also found that for an alloy that has undergone heat treatment, the induction period is 432 seconds, in contrast to the alloy that has not been heat treated, the induction period for which was 3200 seconds.

Keywords: hydrogen dispersion, heat treatment, calcium-thermal reduction, active form of hydrogen, solid-phase alloying, REM, powder metallurgy, high-coercivity magnets, SEM, magnetic alloys, HDDR.

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (subject No. FEMN-2020-0004).

For citation: Grachev, E. K., Buynovskiy, A. S., Muslimova, A. V., Kartashov, E. Yu., Klopotov, A. A. & Starostenkov, M. D. (2022). Investigation of the process of hydrogen dispersion of (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2.6} alloy in the set temperature and pressure range. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(19), 233–242. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.012.

Введение

В последнее десятилетие материалы на основе редкоземельных металлов (РЗМ) находят широкое применение в новых сферах промышленности и энергетики. Материалы на основе сплавов NdFeB, SmCo уже на протяжении долгих лет являются основными магнитными материалами, которые используются в разных отраслях [1-5]. Несмотря на усилия по созданию новых магнитных материалов без редкоземель-

ных металлов, замены магнитам на основе системы Nd-Fe-B не найдено, и их использование постоянно растет и по сей день [6]. В последнее время значительное внимание исследователей сосредоточено на разработке высококоэрцитивных магнитов с пониженным содержанием диспрозия и тербия или даже полностью без них, поскольку ресурсы этих металлов ограничены и сосредоточены, главным образом, в руках одной страны, определяющей их стоимость [6]. Таким образом, высокая стоимость этих

металлов и ограниченная доступность определяют необходимость путей их рационального применения [6].

Помимо этого, РЗМ стали применяться как водород-поглощающие материалы в набирающей популярность водородной энергетике. И с каждым годом ко всем вышеперечисленным материалам повышаются требования к чистоте, качеству их состава и свойствам [3-13].

Для промышленного использования сплавов на основе редкоземельных металлов необходимо разработать технологию получения доменной структуры с заданными размерами доменов и с заданным химическим составом. Для решения этих задач необходимы фундаментальные исследования, направленные на изучение физико-химических процессов взаимодействия сплавов на основе NdFeB с водородом в разных условиях.

В данной работе представлены результаты исследования процесса гидрирования сплава $(Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2.6}$ при различных температурах и давлениях, с целью уточнения механизмов взаимодействия водорода с редкоземельными металлами.

Материал и методика эксперимента

Для проведения исследований процесса водородного диспергирования (гидрирования) использовался сплав состава $(Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2.6}$, полученный методом внепечного кальциетермического восстановления на участке производства магнитных сплавов химико-металлургического завода АО «СХК» (г. Северск). Более подробная информация по данному методу получения сплавов РЗМ приведена в работе [14]. Химический состав сплава был подобран в соответствии с рекомендациями из работы [6]. Данный сплав был создан для реализации процессов твердофазного легирования отработанных или бракованных магнитных сплавов NdFeB, для увеличения их магнитных характеристик и соответствия техническим условиям.

Методика проведения исследований заключалась в том, что:

- перед всеми процессами проводили промывку технологической установки аргоном с последующим её вакуумированием;
- образцы сплава подвергали изотермическому отжигу (термообработке) в течение одного часа в вакууме в реакторе из стали

12X18H10T. Охлаждение образцов сплава осуществляли сначала напуском аргона, затем закалкой образцов в реакторе в охлажденной воде;

– следующим этапом осуществляли водородное диспергирование исходного сплава $(Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2.6}$ и образцов сплава, прошедших термическую обработку. Процесс диспергирования проводили на экспериментальной исследовательской установке гидрирования (рис.1). Параметры и принцип работы установки подробно описаны в работе [12].

Процесс осуществляли в интервале температур от 298 до 473 К и давлениях от 100 до 200 кПа. Вариации температуры и давления позволили определить степень гидрирования (α), которая характеризует количественное содержание водорода, поглощенного редкоземельными элементами сплава. Расчет степени гидрирования (α) проводили по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta m_{H_2}}{m_{0H_2}},$$

где Δm_{H_2} – изменение массы водорода к окончанию индукционного периода, г; m_{0H_2} – масса поглощенного водорода, г.

В свою очередь Δm_{H_2} определяли по формуле:

$$\Delta m_{H_2} = \frac{(P_0 - P_i) \cdot V}{R \cdot T},$$

где P_0 – начальное давление водорода в аппарате, МПа; P_i – давление водорода в аппарате в данный момент времени, МПа; $(P_0 - P_i)$ – давление, которое создавал бы прореагировавший водород в рабочем объеме аппарата, МПа; V – рабочий объем аппарата, м³.

Так же во время данного процесса был определен индукционный период, показывающий время от момента начала взаимодействия водорода со сплавом до момента образования гидроксида.

Водород чистотой 99,9999 % для процесса водородного диспергирования был получен десорбцией гидроксида сплава $LaNi_5H_x$, при нагревании до 323 К автоклава с ним в муфельной печи.

Микроструктурные исследования поверхности сплава получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) VEGA3 SBH.

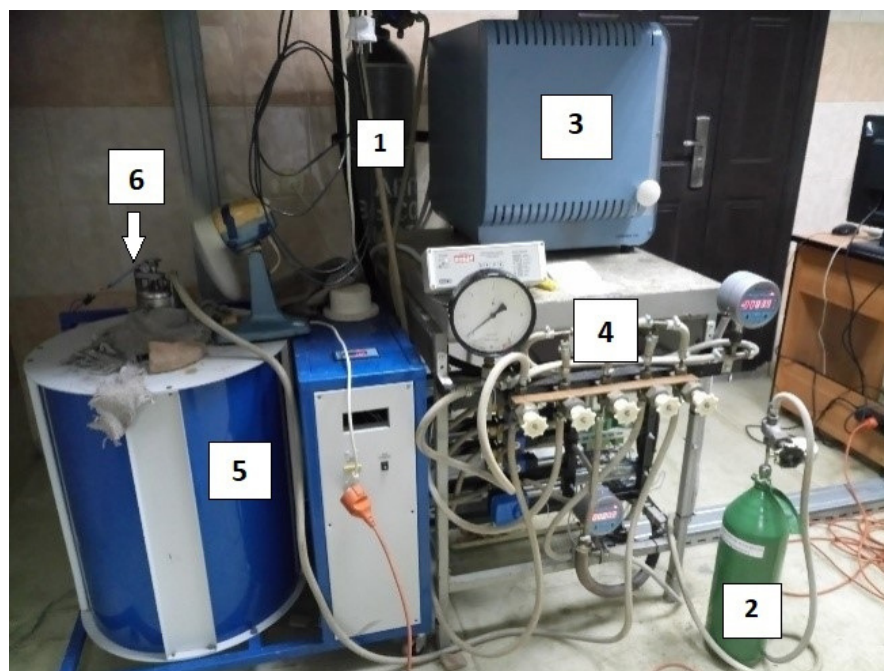


Рис.1. Фотография экспериментальной исследовательской установки гидрирования: 1 – баллон с аргоном; 2 – аккумулятор водорода со сплавом LaNi_5 ; 3 – муфельная печь; 4 – гребенка вентилей для управления технологическими процессами; 5 – шахтная печь; 6 – автоклав для проведения процессов гидрирования и термообработки [12]

Fig.1. Photograph of the experimental hydrogenation research facility: 1 – cylinder with argon; 2 – hydrogen accumulator with LaNi_5 alloy; 3 – muffle furnace; 4 – comb of valves for controlling technological processes; 5 – shaft furnace; 6 – autoclave for hydrogenation and heat treatment processes [12]

Результаты исследования и обсуждение

На рис.2 приведены фотографии образцов сплавов до и после их термической обработки. Видно, что термообработка существенно изменила структуру поверхности отдельных образцов сплава. На основе анализа литературных данных [6, 15] был выбран оптимальный режим термообработки, описанный в материалах и методике эксперимента данной статьи. Охлаждение образцов сплава осуществляли сначала напуском аргона, затем закалкой образцов в реакторе в охлажденной воде. Такая термообработка образцов сплава приводит к изменению его структурно-фазового состава [6]. Эти структурно-фазовые изменения проявляются в разрыхлении поверхности образцов исследуемого нами сплава (рис.2 и 3). Кроме того, было установлено значительное охрупчивание образцов, прошедших термообработку (рис.3).

Проведенные микроструктурные исследования при помощи сканирующей электронной микроскопии однозначно свидетельствуют о появлении микротрещин и увеличении рельеф-

ности на поверхности термообработанных образцов (рис.3).

На этой же экспериментальной исследовательской установке проводилось и водородное диспергирование образцов сплава $(\text{Nd,Pr,Dy})(\text{Fe,Co})_{2.6}$ дои после термической обработки. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Анализ данных, приведенных в таблице 1, позволяет установить, что наилучшие показатели процесса водородного диспергирования были достигнуты при комнатной температуре. Однако при этой температуре наблюдается и большой индукционный период процесса водородного диспергирования для сплава, не прошедшего термообработку, как следует из графиков, приведенных на рис.4 и 5. Видно, что водородное диспергирование, проведенное при комнатной температуре исходного и термообработанного сплавов вызывает рост степени гидрирования (α). Предположение о том, что происходит взаимодействие части водорода в атомарной форме со сплавом подтверждается установленной повышенной степенью гидрирования (α) при комнатной температуре и дав-

лении водорода в системе равном 100 кПа. Приведенное объяснение обнаруженного явления хорошо согласуется с данными работы [16]. В этой работе установлено, что сплав $LaNi_5$ является донором атомарного водорода. Так же

показано, что при комнатной температуре порошки сплава становятся более дисперсными, по сравнению с образцами сплава, гидрирование которых проводили при более высоких температурах и давлениях.

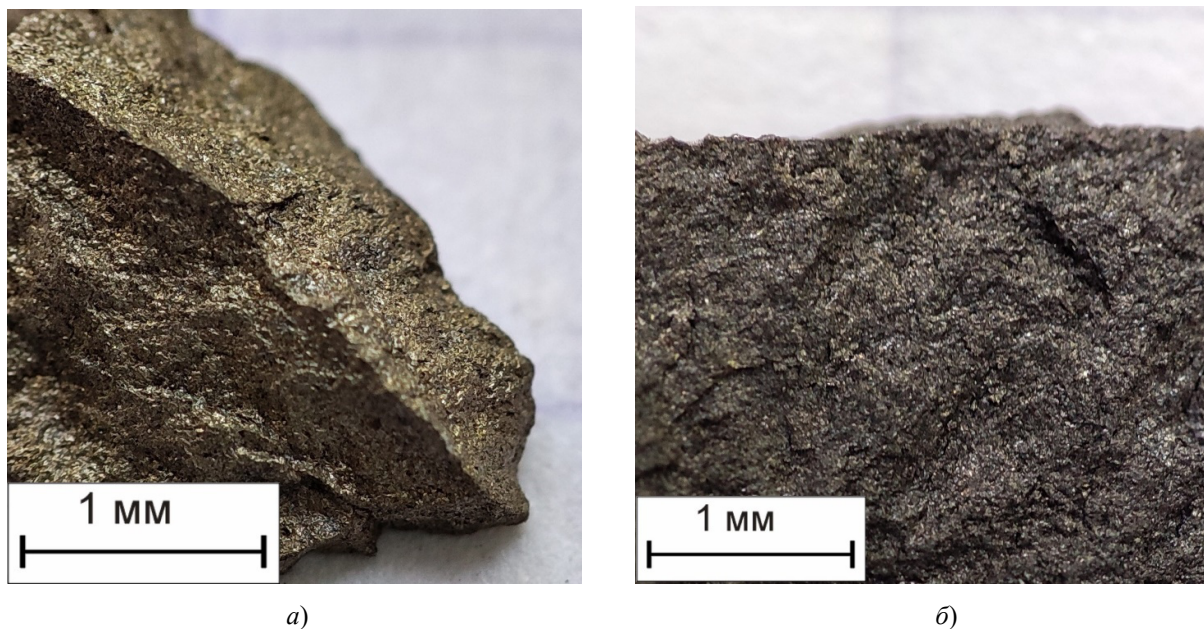


Рис.2. Фотографии поверхностей кусочков сплавов до обработки (а) и после термической обработки (б)

Fig.2. The effect of recrystallization of alloys. Alloy initial (a) and after heat treatment (b) (dark)

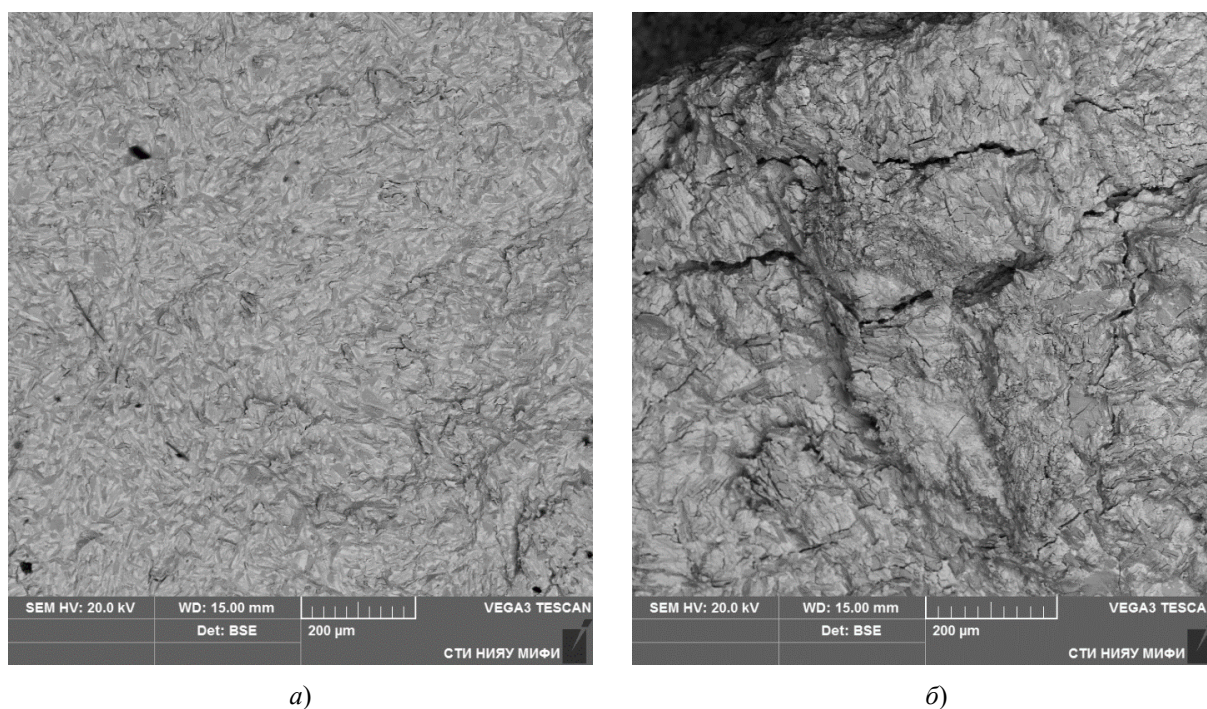
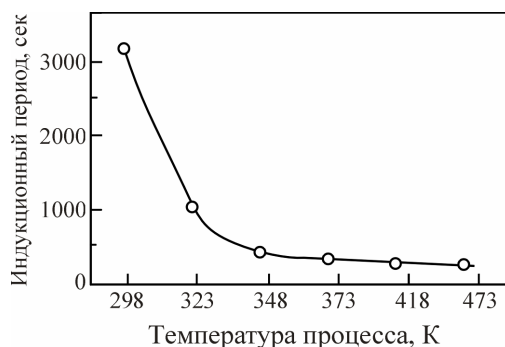
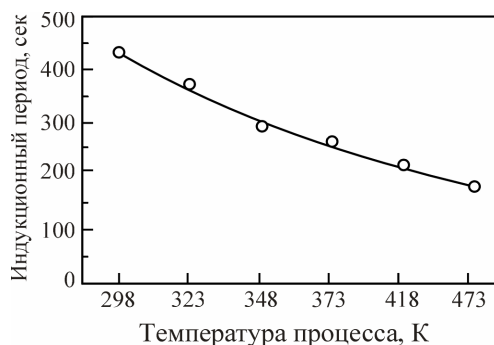


Рис.3. Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, образцов сплавов до обработки (а) и после термической обработки (б)

Fig.3. Morphology of the original alloys (left) and after heat treatment (right). The images were obtained after Scanning Electron Microscopy (SEM)

Таблица 1. Показатели процесса гидрирования сплава (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2,6} при различных температурах и давлении 100 кПа**Table 1.** Indicators of the process of hydrogenation of the alloy (Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2,6} at various temperatures and pressure 100 кПа

Показатели процесса гидрирования сплава до ТО					
Температура, К	Давление, кПа	Масса поглощенного водорода, г	Масса поглощенного водорода, % мас.	Инд. период процесса, сек.	Степень гидрирования (α)
298	100	0,0654	1,4989	3180	1,8040
323		0,0639	1,4369	1037	1,7427
348		0,0599	1,4069	415	1,7134
373		0,0581	1,3378	330	1,6531
423		0,0578	1,2536	260	1,4444
473		0,0539	1,2222	253	1,2955
Показатели процесса гидрирования сплава после ТО					
298	100	0,0820	1,5470	432	2,2081
323		0,0727	1,4986	376	1,9739
348		0,0690	1,3870	295	1,8651
373		0,0627	1,3601	266	1,7308
423		0,0613	1,3584	222	1,5593
473		0,0546	1,2002	181	1,3551

**Рис.4.** Изменение длительности индукционного периода от температуры, при которой проводилось гидрирование исходных образцов сплава. Давление H₂ в реакторе 100 кПа**Fig.4.** Dependences of the duration of the induction period on the temperature at which hydrogenation was carried out. The H₂ pressure in the reactor is 100 кПа (before heat treatment)**Рис.5.** Изменение длительности индукционного периода от температуры, при которой проводилось гидрирование образцов сплава после термообработки. Давление H₂ в реакторе 100 кПа**Fig.5.** Dependences of the duration of the induction period on the temperature at which hydrogenation was carried out. The H₂ pressure in the reactor is 100 кПа (before heat treatment)

На основе анализа микроструктурных данных поверхности образцов (рис.3) и зависимостей длительности индукционного периода от температуры процесса водородного диспергирования (рис.4,5) установлено, что сплав, прошедший термообработку и имеющий на своей поверхности больше активных центров хемосорбции при комнатной температуре, гидрируется в течение примерно 432 секунд (7 минут). В то время, как исходный сплав гидрируется за гораздо больший промежуток времени, а именно примерно за 3200 секунд (53 минуты). Одним из основных факторов, который значительно влияет на длительность индукционного периода являются структурные изменения на поверхности сплава, вызванные проведенной термообработкой. Эти структурные изменения характеризуются появлением микротрещин и более высокой неровности поверхности термообработанных образцов, что способствует увеличению удельной поверхности сплава. Как следствие, это приводит к включению дополнительного механизма переноса водорода по микротрещинам (помимо объемной диффузии и диффузии по границам зерен). Таким образом, измененная морфология поверхности образцов при гидрировании водородом будет способствовать тому, что водород будет адсорбироваться на большей площади поверхности. В связи с этим, степень гидрирования сплавов после термообработки немного повысилась.

Также необходимо отметить ещё один полученный результат. Установлено, что термообработка сплава $(Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2,6}$ приводит к высокому уровню поглощения им водорода до значений 1,55 % мас. Водорода при комнатной температуре и низком давлении (100 кПа). Полученные данные хорошо согласуются с результатами работы [9], в которой установлено, что поглощение водорода сплавами дидима достигает значения 0,8 % мас.

Полученные результаты исследований позволяют предложить следующий механизм взаимодействия атомов водорода со сплавами на основе редкоземельных элементов. При низких давлениях и температурах, близких к комнатным, после диссоциативной хемосорбции (диссоциация молекул водорода на атомы и вхождения данных атомов из газовой фазы в твердую фазу сплава) атомы водорода имеют меньшую вероятность рекомбинации в молекулу внутри сплава. Соответственно при данных условиях большая часть атомарного водорода

реагирует с редкоземельными металлами внутри твердой фазы, сразу же образуя гидрид металла. В результате это приводит к тому, что вероятность протекания процессов, аналогичных протеканию процессов адсорбции на поверхности сплава, снижается. И именно при данных условиях наблюдается экзотермическое взаимодействие атомов водорода с редкоземельными металлами. Приведенный механизм взаимодействия атомарного водорода со сплавами на основе редкоземельных элементов согласуется с данными работ [19, 20].

В случае гидрирования сплавов, прошедших термообработку, эффект увеличения удельной поверхности за счет появления множества трещин и увеличения неровностей на поверхности сплава, приводит к росту количества атомов водорода, взаимодействующих с металлами твердой фазы после диссоциативной хемосорбции. Подобные изменения на поверхности сплава наблюдаются на термообработанных образцах. В результате увеличивается количество активных центров на поверхности, появившихся за счет изломов, и это приводит к прямой реакции металлов с атомарным водородом, который содержится в газовой фазе в очень низких концентрациях (преобладают молекулы водорода).

Таким образом, выявленный в работе высокий уровень поглощения сплавом водорода и более высокая степень гидрирования позволило предложить механизм взаимодействия атомарного водорода со сплавами на основе редкоземельных элементов.

Заключение

На основе исследований процесса гидрирования в зависимости от предварительной термической обработки высококоэрцитивного сплава $(Nd,Pr,Dy)(Fe,Co)_{2,6}$, полученного методом внепечного кальциетермического восстановления, установлены следующие закономерности:

1. Приведенные нами исследования свидетельствуют о том, что наибольшее количество водорода, используемого при десорбции нагреваемого сплава $LaNi_5$, поглощается при 100 кПа и температуре 298 К. Это явление вызвано особенностями взаимодействия атомарного водорода при низких температурах. Механизм этого процесса обусловлен тем, что при данных условиях часть атомов водорода не успевают

продолжают взаимодействовать друг с другом, но успевают прореагировать с активными центрами сплава. Полученные нами данные хорошо коррелируют с результатами работы [19].

2. Установлены условия, при которых можно получить высокие показатели основных параметров процесса гидрирования – степени гидрирования и высокого уровня поглощения водорода (1,55 % мас.). Данные показатели были получены при давлении 100 кПа и температуре 298 К.

3. Установлено, что для сплавов, прошедших термообработку, индукционный период гидрирования составляет при комнатной температуре примерно 432 секунд (7 минут), в отличие от исходных сплавов, индукционный период для которых примерно 3200 секунд (53 минуты). Данные результаты могут найти применение в промышленном производстве магнитных сплавов.

Список литературы

1. Walton A., Han Yi, Rowson N.A. et. al. The use of hydrogen to separate and recycle neodymium-iron-boron-type magnets from electronic waste // *Journal of Cleaner Production*. 2015. V. 104. P. 236–241.
2. Luo J., Rango P., Fruchart D., Mei J.N., Zhou L. Hydrogen absorption and desorption characteristics of high coercivity NdDyFeCoNbCuB sintered magnets. I. Low temperature hydrogen decrepitation treatments // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. V. 509. P. 4252–4259.
3. Wang X.H., Yin G.C., Cu C.Y. et. al. Magnetic properties and microstructure of sintered NdFeB magnets with inter-granular addition of Ni powders // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 726. P. 846–851.
4. Jin J., Yanand M. et. al. Attaining high magnetic performance in as-sintered multi-main-phase Nd-La-Ce-Fe-B magnets: Toward skipping the post-sinter annealing treatment // *Acta Materialia*. 2019. V. 169. P. 248–259.
5. Tang Y.M., He Y., Huang Y. et. al. Spin reorientation and giant low-temperature magnetostriction of polycrystalline NdFe_{1.9} compound // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. V. 451. P. 515–519.
6. Кольчугина Н.Б. Физико-химические основы и практические аспекты очистки редкоземельных металлов и создания высокоэффективных магнитотвердых материалов R-Fe-B (R=Nd, Pr, Tb, Dy): дис. докт. технич. наук. Москва, 2018. 350 с.
7. Zakotnik M., Williams A.J., Martinek A.G., Harris I.R. Hydrogen decrepitation of a 2/17 sintered magnet at room temperature // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. V. 450. P. L1–L3.
8. Yin X., Yue M., Lu Q. et. al. An efficient process for recycling Nd-Fe-B sludge as high-performance sintered magnets // *Engineering*. 2020. V. 6. P. 165–172.
9. Nakamura H., Hirota K., Shima M. et. al. Magnetic properties of extremely small Nd-Fe-B sintered magnets // *IEEE Trans. Magn.* 2005. V. 41. P. 3844–3846.
10. Kianvash A., Mottram R.S., Harris I.R. Densification of a Nd₁₃Fe₇₈NbCoB₇-type sintered magnet by (Nd, Dy) hydride additions using a powder blending technique // *J. Alloys Compd.* 1999. V. 287. P. 206–214.
11. Kim T.-H., Lee S.-R., Kim H.-J. et. al. Magnetic and microstructural modification of the Nd-Fe-B sintered magnet by mixed DyF₃/DyH_x powder doping // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. P. 17A763.
12. Карташов Е. Ю. Технология измельчения РЗМ-содержащих лигатур методом гидрирования: дис. канд. технич. наук. Северск, 2006. 156 с.
13. Сташкова Л.А., Гавико В.С., Мушников Н.В., Терентьев П.Б. Упорядочение водорода в редкоземельных интерметаллических соединениях (Er,Tb)Fe₂ с гигантской спонтанной магнитострикцией // *Физика металлов и металловедение*. 2013. Т. 114, № 12. С. 1068–1074.
14. Буйновский А.С. и др. Фторидная технология получения магнитных материалов на основе редкоземельных элементов для ядерной энергетики. Ч. I. Внепечная фторидная технология редкоземельных сплавов. Томск: Изд-во ТУСУР, 2012. 435 с.
15. Жан Х., Ван Ж., Лиу Ф. и др. Влияние магнитной термообработки на микроструктуру мембран из сплава Nb-Ti-Ni и их проницаемость для водорода // *Журнал электрохимии*. 2015. Т. 51, № 3. С. 303–307.
16. Вербецкий В.Н. Синтез и свойства многокомпонентных гидридов металлов: дис. докт. технич. наук. Москва, 1998. 72 с.
17. Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М., Старостенко М.Д. и др. Исследование диффузии атома водорода в кристаллах ГЦК-металлов методом молекулярной динамики // *Известия ВУЗов, Физика*. 2011. № 12. С. 86–91.

18. Bulyk I.I., Denys R.V., Panasyuk V.V. et al. HDDR Process and Hydrogen-Absorption Properties of Didymium–Aluminum–Iron–Boron (Dd_{12,3}Al_{1,2}Fe_{79,4}B₆) Alloy // *Materials Science*. 2001. V. 37. P. 544–550.

19. Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Вези-роглу А. и др. Особенности изучения систем атомарный водород – металл // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. 2019. Т. 13–15. С. 62–87.

20. Mintz M.H., Bloch J. A kinetics model for hydrogen-metal reactions controlled by a phase transformation step // *J. Ghem. Physics*. 1983. V. 78. P. 6569–6583.

Информация об авторах

Е. К. Грачев – аспирант Северского технологического института НИЯУ МИФИ.

А. С. Буйновский – доктор технических наук, профессор Северского технологического института НИЯУ МИФИ.

А. В. Муслимова – кандидат химических наук, доцент Северского технологического института НИЯУ МИФИ.

Е. Ю. Карташов – кандидат технических наук, доцент Северского технологического института НИЯУ МИФИ.

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

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

References

1. Walton, A., Han, Yi. & Rowson, N. A. et al. (2015). The use of hydrogen to separate and recycle neodymium–iron–boron–type magnets from electronic waste. *Journal of Cleaner Production*, 104, 236–241.

2. Luo, J., Rango, P., Fruchart, D., Mei, J. N. & Zhou, L. (2011). Hydrogen absorption and desorption characteristics of high coercivity NdDy-FeCoNbCuB sintered magnets. I. Low temperature hydrogen decrepitation treatments. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(11), 4252–4259.

3. Wang, X. H., Yin, G. C. & Cu, C. Y. et al. (2017). Magnetic properties and microstructure of

sintered NdFeB magnets with intergranular addition of Ni powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 726, 846–851.

4. Jin, J., Yan, M., Liu, Y., Peng, B. & Bai, G. (2019). Attaining high magnetic performance in as-sintered multi-main-phase Nd–La–Ce–Fe–B magnets: Toward skipping the post-sinter annealing treatment. *Acta Materialia*, 169, 248–259.

5. Tang, Y. M., He, Y. & Huang, Y. et al. (2018). Spin reorientation and giant low-temperature magnetostriction of polycrystalline NdFe_{1,9} compound. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 451, 515–519.

6. Kolchugina, N. B. (2018). Physical and chemical bases and practical aspects of purification of rare-earth metals and creation of high-performance magnetically hard materials R–Fe–B (R=Nd, Pr, Tb, Dy): dis. doc. tech. Sciences. Moscow. P. 350. (In Russ.).

7. Zakotnik, M., Williams, A. J., Martinek, A. G. & Harris, I. R. (2008). Hydrogen decrepitation of a 2/17 sintered magnet at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 450(1–2), L1–L3.

8. Yin, X., Yue, M. & Lu, Q. et al. (2020). An efficient process for recycling Nd–Fe–B sludge as high-performance sintered magnets. *Engineering*, 6, 165–172.

9. Nakamura, H., Hirota, K. & Shima, M. et al. (2005). Magnetic properties of extremely small Nd-Fe-B sintered magnets. *IEEE Trans. Magn.*, 41, 3844–3846.

10. Kianvash, A., Mottram, R. S. & Harris, I. R. (1999). Densification of a Nd₁₃Fe₇₈NbCoB₇-type sintered magnet by (Nd, Dy) hydride additions using a powder blending technique. *J. Alloys Compd.*, 287, 206–214.

11. Kim, T.-H., Lee, S.-R. & Kim, H.-J. et al. (2014). Magnetic and microstructural modification of the Nd–Fe–B sintered magnet by mixed DyF₃/DyH_x powder doping. *J. Appl. Phys.*, 115, 17A763.

12. Kartashov, E. Yu. (2006). Technology of grinding REM-containing ligatures by hydrogenation: dis. cand. tech. Nauk. Seversk. P. 156. (In Russ.). (In Russ.).

13. Stashkova, L. A., Gaviko, V. S., Mushnikov, N. V. & Terentiev, P. B. (2013). Hydrogen ordering in rare-earth intermetallic compounds (Er,Tb)Fe₂ with giant spontaneous magnetostriction. *Physics of metals and metal science*, 114(12), 1068–1074. (In Russ.).

14. Buinovskiy, A. S. et. al. (2012). Fluoride technology for producing magnetic materials based on rare earth elements for nuclear power engineering. Part I. Out-of-furnace fluoride technology of rare earth alloys. Tomsk: Tomsk Publishing House. Tomsk state university of control systems and radioelectronics. P. 435. (In Russ.).

15. Jean, H., Wang, J. & Liu, F. et. al. (2015). Effect of magnetic heat treatment on the microstructure of Nb–Ti–Ni alloy membranes and their hydrogen permeability. *Journal of Electrochemistry*, 51(3), 303–307. (In Russ.).

16. Verbetsky, V. N. (1998). Synthesis and properties of multicomponent metal hydrides: dis. doc. tech. Sciences. Moscow. P. 72. (In Russ.).

17. Kulabukhova, N. A., Poletaev, G. M. & Starostenko, M. D. et. al. (2011). Investigation of hydrogen atom diffusion in FCC-metal crystals by the method of molecular dynamics. News of higher educational institutions. *Physics*, (12), 86–91. (In Russ.).

18. Bulyk, I. I., Denys, R. V. & Panasyuk, V. et. al. (2001). HDDR process and hydrogen-absorption properties of didymium–aluminum–iron–boron ($\text{Dd}_{12.3}\text{Al}_{1.2}\text{Fe}_{79.4}\text{B}_6$) alloy. *Materials Science*, 37, 544–550.

19. Shchur, D. V., Zaginaichenko, S. Yu. & Veziroglu, A. et. al. (2019). Features of the study of atomic hydrogen–metal systems. *International*

scientific journal "alternative energy and ecology" (ISJAEE), 13–15, 62–87. (In Russ.).

20. Mintz, M. H. & Bloch, J. (1983). A kinetics model for hydrogen-metal reactions controlled by a phase transformation step. *J. Ghem. Physics*, 78(11), 6569–6583.

Information about the authors

E. K. Grachev – Post-Graduate Student, Seversk Technological Institute, National Research Nuclear University MEPHI.

A. S. Buinovskiy – Doctor of Technical Sciences, Professor, Seversk Technological Institute of National Research Nuclear University MEPHI.

A. V. Muslimova – Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, Seversk Technological Institute of National Research Nuclear University MEPHI.

E. Yu. Kartashov – Candidate of Technical Sciences, assistant Professor, Seversk Technological Institute of National Research Nuclear University MEPHI.

A. A. Klopotov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, 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 16.04.2022; одобрена после рецензирования 25.04.2022; принята к публикации 04.05.2022.

The article was received by the editorial board on 16 Apr. 22; approved after reviewing on 25 Apr. 22; accepted for publication on 04 May. 22.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 621.78

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.013

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ИМПУЛЬСНОМ ЛЕГИРОВАНИИ

Виталий Игоревич Проскуряков^{1†}, Игорь Владимирович Родионов²,
Владимир Александрович Кошуро³, Ирина Владимировна Перинская⁴,
Любовь Евгеньевна Куц⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., ул. Политехническая, 77, 410054, Саратов, Россия

¹prosku.94@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-6566-8536>

²iv.rodionov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0230-2128>

³dimirion@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0089-3331>

⁴perinskayaiv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3825-2062>

⁵kuts70@yandex.ru

Аннотация. В работе описаны результаты моделирования температурного воздействия единичного лазерного импульса на легирующую обмазку, нанесенную на нержавеющую хромоникелевую сталь 12X18H10T. Целью моделирования являлось определение возможности нагрева поверхности нержавеющей стали в расширенном диапазоне энергии импульса (0,08-1,34 Дж) до температуры интенсивных диффузионных процессов элементов легирующей обмазки. Поставленная цель решалась путем разработки геометрической и численной моделей. Моделирование проводилось в программном комплексе «Elcut 5.1», где решалась задача нестационарной теплопередачи для расчета переходного и установившегося температурного поля с учетом теплообмена элементов системы «окружающая среда-обмазка-образец». Проведенное моделирование позволило определить зависимости глубины, температуры и времени нагрева поверхностного слоя образцов от режимов импульсного излучения. Так, например, установлено, что при воздействии импульса лазерного излучения, сфокусированного в пятно диаметром 0,5 мм, при энергии импульса 0,92 Дж и длительности 0,5 мс, стальная основа нагреется на глубину 10 мкм до температуры 1600±50 °С. На глубине 100 мкм сталь нагревается до температуры 800-950 °С, что свойственно активному протеканию диффузионных процессов. Отметка глубиной 150 мкм характеризуется нагревом до 600-650 °С, что соответствует температуре высокого отпуска, при котором наблюдаются изменения кристаллической структуры. На основании полученных данных построены кривые, описывающие зависимость температуры стали на разной глубине, в разные моменты воздействия единичного лазерного импульса. Результаты моделирования подтверждены экспериментальными данными, а именно: установлена толщина модифицированных поверхностных слоев образцов, значение которой варьирует в зависимости от режимов лазерной обработки и составляет в среднем 100-200 мкм; определена микротвердость диффузионного слоя; проведены элементный и рентгенофазовый анализы. Установлено соответствие между результатами численного моделирования и полученными экспериментальными данными.

Ключевые слова: нержавеющая сталь, графитовая обмазка, лазерный импульс, нагрев поверхности, моделирование теплопроводности.

Благодарности: Исследования выполнены в рамках гранта РФФИ (конкурс на лучшие проекты фундаментальных научных исследований, выполняемые молодыми учеными, обучающимися в аспирантуре – «Аспиранты»), проект № 19-33-90101.

Для цитирования: Проскуряков В.И., Родионов И.В., Кошуро В.А., Перинская И.В., Куц Л.Е. Моделирование тепловых процессов в поверхностном слое нержавеющей хромоникелевой стали при лазерном импульсном легировании // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 2. С. 243–257. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.013.

Original article

MODELING OF THERMAL PROCESSES IN THE SURFACE LAYER OF STAINLESS CHROMIUM-NICKEL STEEL DURING LASER PULSED ALLOYING**Vitaly I. Proskuryakov^{1†}, Igor V. Rodionov², Vladimir A. Koshuro³,
Irina V. Perinskaya⁴, Lubov' E. Kuts⁵**^{1, 2, 3, 4, 5} Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Politechnicheskaya Str., 77, Saratov, 410054, Russia¹prosku.94@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-6566-8536>²iv.rodionov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0230-2128>³dimirion@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0089-3331>⁴perinskayaiv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3825-2062>⁵kuts70@yandex.ru

Abstract. The paper describes the results of a graphical representation and numerical simulation of the process of laser alloying of stainless chromium-nickel steel 12Cr18Ni10Ti with a preliminary applied alloying coating of graphite paste. As a result of the simulation, a problem was solved, the purpose of which was to determine the technological feasibility of the required heating of the stainless steel surface and the diffusion of alloying mixture elements in an extended range of pulse energy (0.08-1.34 J). Modeling has confirmed the possibility of the formation of a modified surface layer and a heat-affected zone (diffusion layer) characterized by structural changes as a result of laser pulsed alloying. The Elcut 5.1 software package was used to solve the problem of non-stationary heat transfer for calculating the transient and steady-state temperature field, taking into account the heat exchange of the elements of the "environment-coating-sample" system. The relevance was represented by such characteristics as the temperature distribution over time, the temperature gradient and heat flux in the zone of interaction of laser radiation and a layer of graphite coating. The modeling performed helped to determine the dependence of the depth, temperature and heating time of the surface layer of the samples on the modes of pulsed radiation. In particular, the curves of the dependence of the heating of the steel surface over the cross section of the sample at different depths on the time of exposure to a single laser pulse are plotted. The data obtained are necessary to build a more accurate plan for the experimental study, since allow to exclude irrational modes of laser processing, leading to excessive melting and overburning of the treated surface, or, conversely, which are ineffective for the course of thermal diffusion processes.

Keywords: stainless steel, laser alloying, graphite coating, surface heating, thermal conductivity modeling.

Acknowledgements: The research was carried out within the framework of the RFBR grant (competition for the best projects of fundamental scientific research carried out by young scientists studying in graduate school – "Post-graduate students"), project No. 19-33-90101.

For citation: Proskuryakov, V. I., Rodionov, I. V., Koshuro, V. A., Perinskaya, I. V. & Kuts, L. E. (2022). Modeling of thermal processes in the surface layer of stainless chromium-nickel steel during laser pulsed alloying. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(19), 243–257. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.013.

Введение

За последнее десятилетие применение и использование лазерных технологий затронуло множество самых различных научно-технических сфер и производственных направлений. Активно расширяются пути развития обработки рабочих поверхностей инструментов, элементов конструкций, узлов, механизмов и конструкционных материалов. В частности, ведутся масштабные исследования, посвящённые проблемам формирования равномерных структур и повышения прочностных характе-

ристических модифицируемой поверхности металлов и сплавов.

Известно, что лазерное импульсное легирование в слое обмазки увеличивает многообразие возможных структур и физико-механических свойств легированных слоев по сравнению с традиционными способами химико-термической обработки [1-4].

Химическим составом поверхности, ее микротвердостью и однородностью структуры можно управлять путем регулирования следующих основных параметров обработки: типа и толщины наносимой легирующей обмазки, фракционного состава используемого порошка,

вида технологической газовой среды, геометрии фокусировки лазерного излучения, мощности и скорости сканирования луча. Yamaguchi T. описывает исследования процесса лазерного легирования аустенитной нержавеющей стали AISI 304 (ее аналогом является сталь марки 08X18H10) с использованием светопроницающей смолы в качестве источника углеродного элемента. Установлено, что при обработке лазером средней мощности карбид титана распределялся равномерно в ванне расплава и твердость модифицированной зоны, увеличилась примерно до 1200 HV. Когда средняя мощность лазера была повышена, отмечалось образование интерметаллической β -фазы, что приводило к растрескиванию поверхности [5]. В другом случае F. Laroudie и др. сообщили, что твердость поверхности нержавеющей стали 316L (аналог 08X16H11M3), легированной лазером с использованием порошка карбида титана, составила около 280 HV [6]. В этом случае большая часть карбида титана находилась в больших кластерах, поэтому твердость вне кластеров показала лишь незначительное увеличение. В. AlMangour и соавторы отмечали, что армированные карбидом титана композиты из нержавеющей стали 316L были получены методом селективного лазерного плавления [7]. Твердость этих композитов была равной ~400 HV и на нее существенно влияли размер зерен карбида титана и плотность получаемых композитов.

Однако, несмотря на научный и практический интерес в научно-технической литературе мало информации о том, как условия лазерной обработки влияют на конечный результат, в частности на толщину диффузионного слоя и его микротвердость. Зачастую приходится экспериментально определять рациональные режимы лазерной обработки (ЛО), толщину предварительно нанесенной на поверхность образца легирующей обмазки, что, несомненно, увеличивает объем научно-исследовательской работы. Решить подобную задачу возможно путем проведения численного моделирования процесса лазерной обработки [8-11].

В связи с этим, целью работы являлась разработка геометрической и численной моделей, позволяющих установить изменение и распределение температуры по сечению металла в зоне взаимодействия лазерного импульса и слоя легирующей графитовой обмазки, нанесенной на поверхность нержавеющей стали.

Методика проведения эксперимента

Согласно научным представлениям о лазерном импульсном легировании металлов и сплавов с заранее нанесенным на обрабатываемую поверхность слоем обмазки или другого вещества (светопроницающая смола), процесс модификации поверхности изделий из нержавеющей хромоникелевых сталей будет проходить в несколько стадий [12,13]. Схематично процесс лазерного легирования можно представить в виде геометрической модели, описывающей физические процессы в слое легирующей обмазки и в слое поверхности металлической основы (рис.1).

На каждой стадии будут проходить определенные изменения структуры и свойств системы «обмазка-металлическая основа»:

- на первой стадии (рис.1а) происходит распределение тепла, выделяемого лазерным излучением (1) в малом объеме пятна. Тепло частично уходит с конвекционным потоком (6) в окружающую среду, большая часть распределяется за счет теплопроводности (5), накапливается в слое легирующей обмазки (2) и нагревает металлическую основу (3);

- вторая стадия (рис.1б) характеризуется образованием ванны (8) расплава, в которой происходит перемешивание элементов системы «обмазка-основа» (легирующий элемент, минеральное масло, поверхностный слой металлической основы). Происходит диффузия (7) элементов расплава в область нагретого материала. За счет сверхбыстрого отвода тепла в металлическую основу происходят процессы частичной кристаллизации ванны расплава, что приводит к образованию модифицированного и диффузионно упрочненного слоев (9-10);

- третья стадия (рис.1в) заключается в образовании новых локально упрочненных участков основы, связанных с предыдущей областью обработки за счет коэффициента перекрытия пятен фокусировки;

- четвертая или заключительная стадия (рис.1г) – на данном этапе происходит охлаждение системы до нормальной температуры и окончательное формирование модифицированного слоя и области структурных изменений.

При быстрой кристаллизации после лазерной обработки возможно появление ячеистых, ленточных и химически однородных микроструктур, а также «замораживание» выделенных новых метастабильных фаз, что способст-

вует изменению как качественных показателей, так и физико-механических характеристик обрабатываемого материала [14-17].

Разработанная геометрическая модель не противоречит известным данным и позволяет

наглядно представить наиболее важные стадии процесса модификации поверхности стали лазерным импульсным легированием, что особенно необходимо при разработке численной модели.

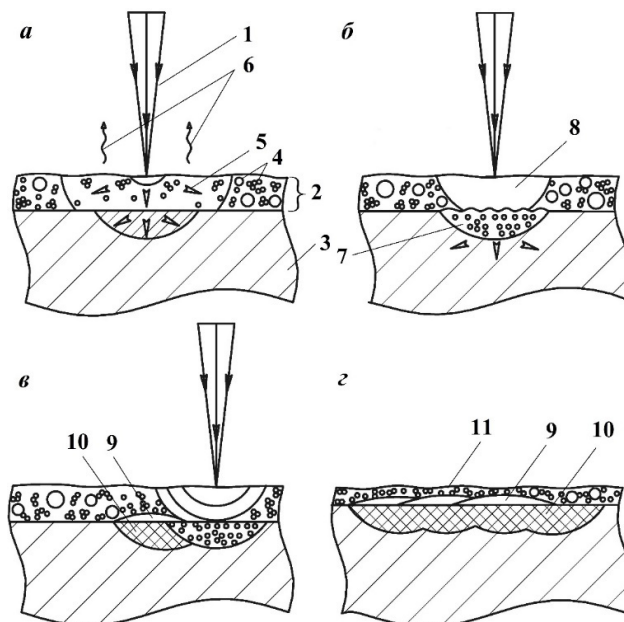


Рис.1. Схема процесса модификации поверхности лазерным импульсным легированием: *а* – стадия нагрева, *б* – стадия образования ванны расплава, *в* – стадия начала формирования диффузионных зон, *г* – стадия окончания формирования диффузионных зон (окончательной кристаллизации): 1 – лазерное излучение; 2 – слой обмазки; 3 – металлическая основа; 4 – частицы графита; 5 – распределение теплового потока; 6 – процессы конвекции; 7 – область диффузионных процессов; 8 – ванна расплава, состоящая из элементов обмазки и основы образца; 9 – модифицированный поверхностный слой; 10 – область структурных изменений, состоящая из диффузионного слоя и зоны термического воздействия; 11 – слой спеченной графитовой обмазки

Fig.1. Scheme of the process of surface modification by laser pulsed doping: *a* – stage of heating, *b* – stage of formation of a melt pool, *c* – stage of the beginning of formation of diffusion zones, *d* – stage of completion of formation of diffusion zones (final crystallization): 1 – laser radiation; 2 – a layer of coating; 3 – metal base; 4 – graphite particles; 5 – heat flow distribution; 6 – convection processes; 7 – area of diffusion processes; 8 – bath of melt, consisting of elements of the coating and the base of the sample; 9 – modified surface layer; 10 – area of structural changes, consisting of a diffusion layer and a heat-affected zone; 11 – a layer of sintered graphite coating

Указанная геометрическая модель процесса лазерного импульсного легирования в слое обмазки дополнялась, путем моделирования методом конечных элементов с использованием программы «Elcut 5.1». Решалась задача нестационарной теплопередачи для расчета переходного и установившегося температурного поля с учетом теплообмена элементов системы «окружающая среда-обмазка-основа».

Интерес представляли такие параметры, как распределение температуры во времени, температурный градиент и тепловой поток в зоне взаимодействия лазерного импульса и слоя графитовой обмазки. Указанные парамет-

ры необходимы для подтверждения гипотезы геометрической модели, а также для построения плана дальнейшего экспериментального исследования.

Для решения задачи нестационарной теплопередачи учитывались следующие данные и задавались граничные условия:

1. Геометрические.

Геометрическая модель отображает опытный образец нержавеющей стали 12Х18Н10Т толщиной 3 мм, диаметром 4 мм с нанесенной на поверхность графитовой обмазкой (ГОСТ 8295-73) толщиной 250 ± 25 мкм. Образец рас-

положен в воздушной среде. Условно принято, что тепловой контакт у образца происходит только с воздухом. В модели рассматривалось ограниченное количество воздуха в виде круга, радиус которого составлял 15 мм.

Графитовая паста состоит из высоковязкого минерального масла и частиц графита (до 10 % от общего состава) дисперсностью 15-20 мкм. Условно обмазка задавалась как слой минерального масла с хаотично расположенными частицами графита. Объемная область тепловыделения от единичного лазерного импульса, сфокусированного в пятно диаметром 0,5 мм на слое обмазки (рис.2) задавалась в виде диска, имеющего диаметр лазерного пятна (0,5 мм). Толщину области тепловыделения (диска) задавали 20 мкм исходя из предположения, что графитовые частицы, известной дисперсности, создавали соответствующую шероховатость поверхности обмазки. При воздействии лазерного излучения, тепло будет выделяться на вершинах и впадинах поверхности обмазки. Объем тепловыделения исходя из этого составлял 0,003925 мм³ и рассчитывался по формуле:

$$V = \pi \times (0,5 \times \varnothing_{\text{имп}})^2 \times 0,02. \quad (1)$$

После выделения элементов системы и задания их свойств строилась сетка конечных элементов.

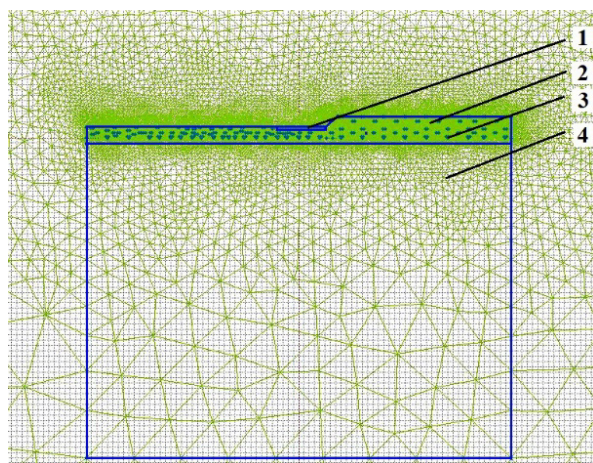


Рис.2. Графическое представление лазерной модификации опытного образца: 1 – лазерный импульс, сфокусированный в пятно, 2 – высоковязкое минеральное масло легирующей обмазки, 3 – частицы графита, 4 – нержавеющая сталь 12Х18Н10Т

Fig.2. Graphical representation of the laser modification of the prototype: 1 – laser pulse focused into a spot, 2 – high-viscosity mineral oil of the doping mixture, 3 – graphite particles, 4 – stainless steel 12Kh18N10T

2. Тепловыделение от лазерного излучения.

Тепловыделение в области 1 (рис.2) определялось согласно полученным данным зависимости энергии импульса (E , Дж) от напряжения лампы накачки установки для термофизической когерентной модификации поверхности LRS-50A. Длина волны излучения задавалась согласно характеристикам установки LRS-50 А и составляла 1,064 мкм.

Для экспериментального определения мощности и энергии лазерного излучения использовали прибор «Laserstar» от «OPHIR», Laser Measurement Group. При этом напряжение лампы накачки изменялось от 200 В до 500 В с шагом 25 В, а длительность импульса не изменялась и составляла 0,5 мс. Результаты измерения мощности и энергии импульса представлены в Табл.1.

Энергия импульса измерялась при форме импульса нормального распределения Гаусса. Согласно теореме Гаусса нормального распределения, полученные значения энергии импульса пересчитывались в объем плотности тепловыделения Вт/м³ по формуле:

$$Q = a \cdot \exp\left(\frac{-\tau^2}{b}\right), \quad (2)$$

где: a – максимальное значение энергии импульса, рассчитываем в виде Вт/м² – если задаем через ребро или в виде Вт/м³; b – смещение относительно нуля, принимаем равным 0; τ – величина характеризующая длительность импульса гаусса, при моделировании установлено, что $\tau =$ половине длительности импульса.

При задании объемного тепловыделения учитывались реальные значения энергии импульса установки (0,08 Дж) при напряжении лампы накачки 250 В (минимальный режим, при котором визуально наблюдались изменения морфологии поверхности), 0,92 Дж при напряжении лампы накачки 400 В (режим с наиболее качественной равномерно распределенной структурой поверхности) и 1,34 при напряжении 450 В (режим, при котором обрабатываемая поверхность сильно оплавилась).

3. Длительность процесса теплораспределения от единичного импульса.

Длительность импульса на установке при обработке и моделировании составляла 0,005 с. При моделировании лазерной обработки время распределения тепла ограничивалось 0,03 с, т.к. при этом происходит охлаждение всей системы до нормальной температуры, решение задачи проводилось с шагом 0,0001 с.

Таблица 1. Среднестатистические результаты измерения величины энергии импульса

Table 1. Average statistical results of pulse energy measurements

Диаметр пятна фокусировки, мм	Напряжение лампы накачки U, В	Энергия импульса, Дж	Мощность, Вт
0,5	200	—*	0
0,5	225	—*	0
0,5	250	0,08	160
0,5	275	0,2	400
0,5	300	0,31	620
0,5	325	0,42	840
0,5	350	0,59	1180
0,5	375	0,76	1520
0,5	400	0,92	1840
0,5	425	1,14	2280
0,5	450	1,34	2680
0,5	475	1,6	3200
0,5	500	1,84	3680

*Примечание: на данных образцах не хватило чувствительности прибора.

4. Теплофизические свойства системы «нержавеющая сталь 12Х18Н10Т + частицы графита + высоковязкое минеральное масло + воздух».

Известно, что свойства обмазки и изделия изменяются в результате нагрева. Соответственно при моделировании процесса можно задать их среднюю величину в выбранном температурном диапазоне. В нашем случае обработка проводилась на воздухе без использования каких-либо защитных газовых сред. Следовательно, при построении модели необходимо учитывать удельную теплоемкость C (Дж/кг·К),

коэффициент теплопроводности λ (Вт/м·К), плотность ρ (кг/м³) всех элементов системы, а именно стали, воздуха, слоя обмазки состоящего из масла и графита.

Приведенные характеристики задавались согласно справочным данным (Табл.2,3) [18, 19].

Теплофизические свойства обмазки задавались комплексно, то есть отдельно задавались свойства основы графитовой пасты (минерального масла) и добавочного компонента (графита).

Таблица 2. Теплофизические свойства нержавеющей стали 12Х18Н10Т

Table 2. Thermophysical properties of stainless steel 12Kh18N10T

Температура	Коэффициент температуропроводности	Коэффициент теплопроводности	Плотность	Удельная теплоемкость	Удельное электрическое сопротивление
$T, ^\circ\text{C}$	$\alpha \times 10^6, 1/\text{C}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \times \text{C})$	$\rho, \text{кг}/\text{м}^3$	$C, \text{Дж}/(\text{кг} \times \text{C})$	$\rho_{эл} \times 10^9, \text{Ом} \times \text{м}$
20		15	7900		725
100	16.6	16	—	462	792
200	17.0	18	—	496	861
300	17.2	19	—	517	920
400	17.5	21	—	538	976
500	17.9	23	—	550	1028
600	18.2	25	—	563	1075
700	18.6	27	—	575	1115
800	18.9	26	—	596	—
900	19.3	—	—	—	—

Таблица 3. Теплофизические свойства графита

Table 3. Thermophysical properties of graphite

Т, К	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/К·м	Удельная теплоемкость C , Дж/кг·К
100	414	139
120	–	185
150	–	268
200	375	417
250	–	567
300	335	714
400	296	1000
500	237	1230
600	217	1390
700	197	1510
800	158	1630
900	138	1710
1000	132	1790
1100	120	1860
1200	114	1900
1300	110	1940
1400	106	1980
1500	105	2020
1600	103	2040
1700	101	2060
1800	–	2080
1900	–	2090
2000	–	2100

Условно в модели весь объем графитовой пасты был разделен на 2 блока. Учитывались теплофизические свойства компонентов пасты до и в момент воздействия лазерного импульса. В частности, коэффициент теплопроводности λ минерального масла до импульсного воздействия равнялся 2 (Вт/К·м), удельная теплоемкость $C=1400$ (Дж/кг·К), значение плотности ρ составляло 1000 (кг/м³). В момент воздействия лазерного импульса на обрабатываемую поверхность показатели задавались следующие: $\lambda=9$ (Вт/К·м), $C=1800$ (Дж/кг·К), $\rho=1700$ (кг/м³).

Учитывались также и теплофизические свойства воздуха, значения которого имели следующий вид: $\lambda=0,024$ (Вт/К·м), $C=1005$ (Дж/кг·К), $\rho=1,16$ (кг/м³).

5. Распределение тепла по границам элементов системы.

Для корректного решения задачи учитывалось распределение тепла на границах элементов, а также тепловые потери в результате конвекции и радиации (излучения).

Принималось, что граница воздуха имеет стационарную температуру, равную 0. Поскольку движение воздуха не рассматривалось, то на границе «металл-воздух» конвекция не задавалась. Согласно известным литературным данным металл не должен прогреваться до температур свыше 500 °С, соответственно доля теплотеря на излучение равнялась 0. На границе металл-обмазка не предусмотрено наличие зазора, соответственно конвекция и излучение в данном случае не учитывались. Заслуживает внимания граница поверхности пятна тепловыделения и воздуха в момент воздействия лазерного импульса, где теплотери были учтены. Коэффициент излучения (черноты) при этом составил $\beta=0,7$, а коэффициент конвекции $\alpha=1$ Вт/К·м².

После построения модели, задания свойств, проводилось решение нестационарной теплопередачи при условии постоянной мощности Q , выделяющейся на поверхности по формуле:

$$T(z,t) = \frac{2}{\lambda} \sqrt{a \times t} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \times \exp\left(-\frac{z}{\sqrt{a \times t}}\right) - \frac{z}{2\sqrt{a \times t}} \left[1 - \Phi\left(\frac{z}{2\sqrt{a \times t}}\right) \right] \right\} \times Q, \quad (3)$$

где a – коэффициент температуропроводности; z – глубина проникновения; Φ – интеграл Гаусса; λ – теплопроводность, t – длительность.

С целью подтверждения результатов численного моделирования, согласно известной методике, описанной в работе [20], проводилось лазерное легирование образцов из нержавеющей хромоникелевой стали 12Х18Н10Т в слое обмазки из графитовой пасты.

Из модифицированных образцов были изготовлены поперечные микрошлифы. Проводились исследования микроструктуры поверхностного слоя стали, а именно при помощи оптической системы микротвердомера «ПМТ-3М» определялись границы модифицированного поверхностного слоя, слоя закалки и основы стали. Микротвердость измерялась с использованием микротвердомера ПМТ-3М с индентором Виккерса при нагрузке 0,9807 N (ISO 6507-1:2005).

Для определения влияния легирующей обмазки на структурные изменения проводился ЭРДФА на электронном микроскопе "MIRA II LMU" с детектором "INCA PentaFETx3".

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился с помощью дифрактометра «ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific)» ЦКП «НОЦ нанотехнологий и наноматериалов» СГТУ им. Гагарина Ю.А. при $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,15412$ нм) в диапазоне углов 2Θ (5-90 град.) и библиотеки международных электронной базы дифракционных стандартов COD-Inorg Rev248644 от 03.03.2020 в программе Match Version 1.11.

Результаты исследования и их анализ

В результате решения задачи нестационарной теплопередачи при режиме 400_0,5, где 400 – напряжение лампы накачки (В), 0,5 – диаметр сфокусированного в пятно лазерного импульса (мм), были получены данные распределения температуры по сечению образца в разный момент времени. Согласно полученным результатам поверхность образца нагревается до 1800 ± 25 °С на глубину 10 мкм за 0,0025 с, до 1350 ± 10 °С на глубину 50 мкм за 0,0027 с, до 950 ± 10 °С на глубину 100 мкм за

0,0032 с, до 650 ± 10 °С на глубину 150 мкм за 0,004 с.

Кинетика нагрева стального образца в начальный момент воздействия лазерного импульса представлена на рис.3.

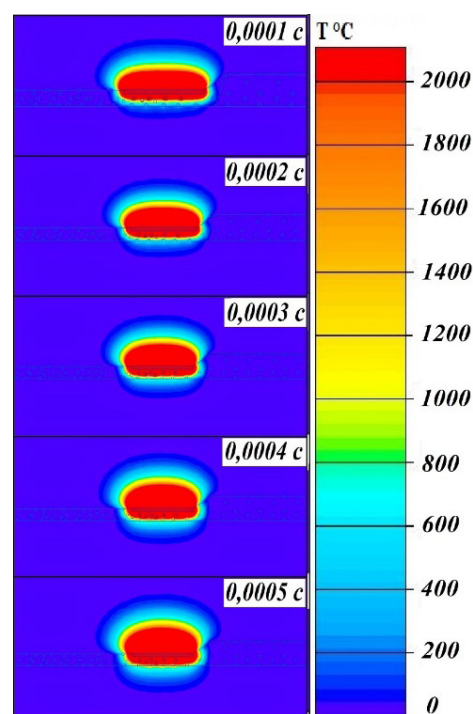


Рис.3. Модель нагрева обрабатываемого участка единичным лазерным импульсом

Fig.3. Model of heating the treated area by a single laser pulse

Цветная карта показывает изменение во времени выбранной физической величины – распределения температуры нагрева. Согласно полученным результатам моделирования отчетливо визуализируется влияние длительности импульса на величину нагрева поверхности. Так, показано, что заданного в ходе эксперимента значения длительности импульсного воздействия 0,5 мс достаточно для расплавления легирующей обмазки и начала нагрева поверхности стального образца до температуры 1050 ± 25 °С на глубину 10 ± 2 мкм.

Более интенсивный нагрев поверхности отмечен спустя 0,5 мс после окончания воздействия лазерного импульса. Однако уже через 0,001 с наблюдается резкое охлаждение системы «обмазка-образец» (рис.4).

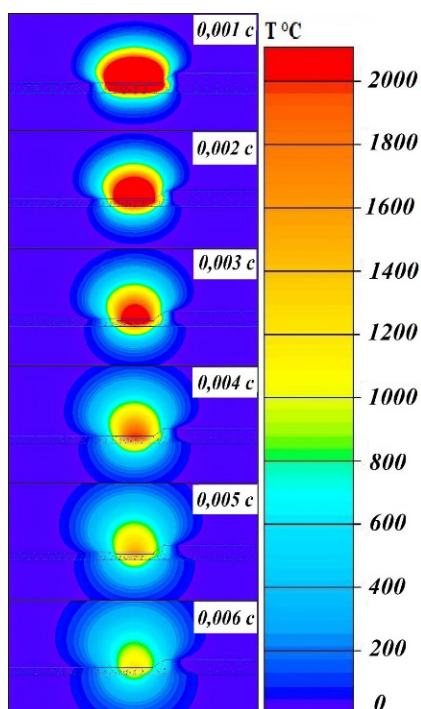


Рис.4. Модель охлаждения обрабатываемого участка после воздействия единичным лазерным импульсом

Fig.4. Model of cooling of the treated area after exposure to a single laser pulse

Следует отметить, что охлаждение поверхности с нанесенной графитовой обмазкой обусловлена как кратковременным воздействием высококонцентрированного источника тепловыделения, так и отводом тепла в глубь основы образца. На данном этапе зафиксирована максимальная глубина проплавления поверхности стали, составляющая до 10 мкм, где температура достигает 1600 ± 50 °С, что на 200 °С превышает температуру плавления сплава 12Х18Н10Т. Кроме того, построенная модель показала, что временной интервал 0,002-0,004 с характеризуется максимальным по глубине (до 200 мкм) нагревом материала образца до 1000 ± 50 °С.

По полученным результатам решения нестационарной теплопередачи режима 250_0,5 (0,08 Дж), построены 5 кривых зависимости нагрева поверхностного слоя стали от времени (рис.5).

При данном режиме лазерной обработки образцов с обмазкой, согласно полученным зависимостям, поверхность стали прогревается до температур, не превышающих 180 ± 10 °С, что соответствует значениям температур традиционного низкого отпуска. Опираясь на по-

лученные данные, было установлено пороговое (начальное) значение напряжения лампы накачки для проведения экспериментального исследования лазерного импульсного легирования.

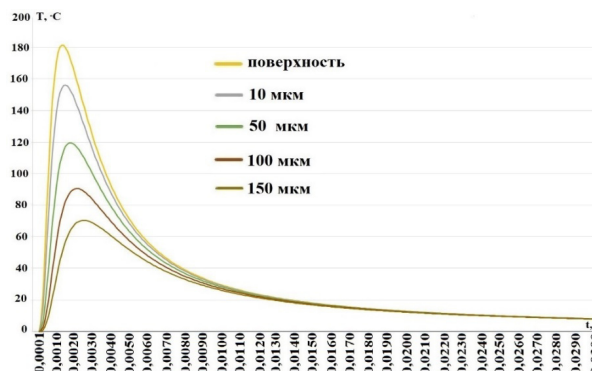


Рис.5. Зависимость глубины нагрева поверхности стали от температуры воздействия лазерного импульса при напряжении лампы накачки 250 В

Fig.5. Dependence of the depth of heating of the steel surface on the temperature of the laser pulse at a pump lamp voltage of 250 V

Решение нестационарной теплопередачи режима 400_0,5 (0,92 Дж), также позволило получить данные распределения температуры по сечению образца в разный момент времени (рис.6).

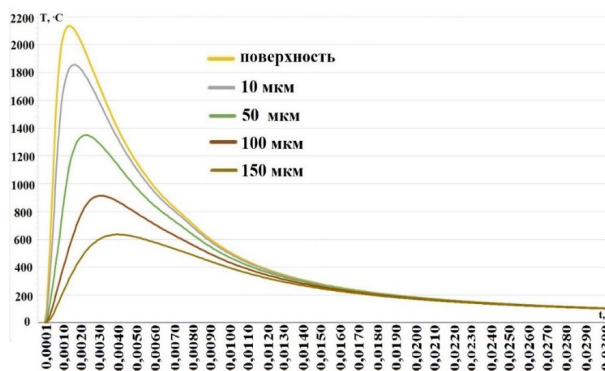


Рис.6. Зависимость глубины нагрева поверхности стали от температуры воздействия лазерного импульса при напряжении лампы накачки 400 В

Fig.6. Dependence of the depth of heating of the steel surface on the temperature of the action of a laser pulse at a pump lamp voltage of 400 V

Согласно модели было установлено, что в результате лазерного импульсного легирования при энергии импульса 0,92 Дж (напряжение лампы накачки 400 В) стальная основа нагреется на глубину до 10 мкм до температуры

1600±50 °С. Данная температура соответствует температуре плавления стали, равной 1400 °С. Известно, что диффузионные процессы в сталях интенсивно протекают при температурах свыше 600 °С. Результаты моделирования показали, что сталь нагревается до температуры 800-950 °С на глубину 100 мкм, следовательно на данной глубине будут активно протекать процессы диффузии. Согласно полученной модели, стальная основа нагревается до температур 600-650 °С на глубину 150 мкм, что соответствует температуре высокого отпуска, при котором наблюдаются изменения кристаллической структуры.

Моделирование теплопроводности системы «обмазка-основа» при напряжении лампы накачки 450 В также позволило получить распределение температуры по времени на различной глубине поверхностного слоя стали (рис.7).

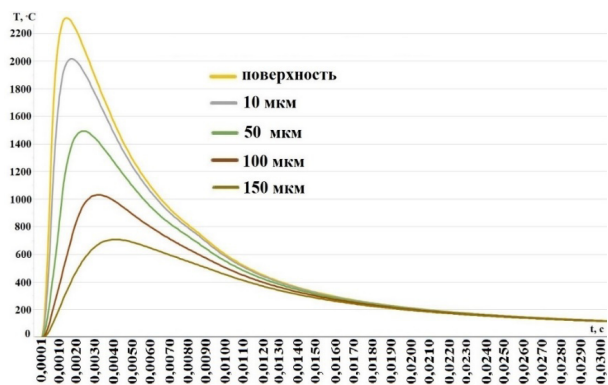


Рис.7. Зависимость глубины нагрева поверхности стали от температуры воздействия лазерного импульса при напряжении лампы накачки 450 В

Fig.7. Dependence of the depth of heating of the steel surface on the temperature of the laser pulse at a pump lamp voltage of 450 V

Графические данные, описывающие кинетику нагрева системы при данном режиме, показали, что обрабатываемая поверхность глубиной до 10 мкм нагревается до 2000±25 °С, что существенно превышает температуру плавления стали 12Х18Н10Т. На глубину 50 мкм поверхность стали нагреется до 1500±25 °С, что также соответствует критическому значению температур для обрабатываемого материала. Установлено, что температура поверхностного слоя стали глубиной от 100 до 150 мкм, варьирует в диапазоне 700-1050±25 °С, что соответствует теплофизическим условиям протекания диффузионных процессов. Исходя из полученных результатов моделирования лазерного импульсного легирования, следует, что при

напряжении лампы накачки 450 В процессы насыщения поверхностного слоя стали элементами обмазки возможны на глубину 150 мкм. Однако в виду оплавления поверхности последующее повышение напряжения лампы накачки считается нецелесообразным и данный режим можно считать предельным, позволяющим осуществлять импульсное легирование в слое графитовой пасты.

Установлено соответствие между результатами численного моделирования и полученными экспериментальными данными структурного анализа поперечных микрошлифов, где отчетливо визуализируются границы модифицированного поверхностного слоя и зоны термического воздействия (рис.8).

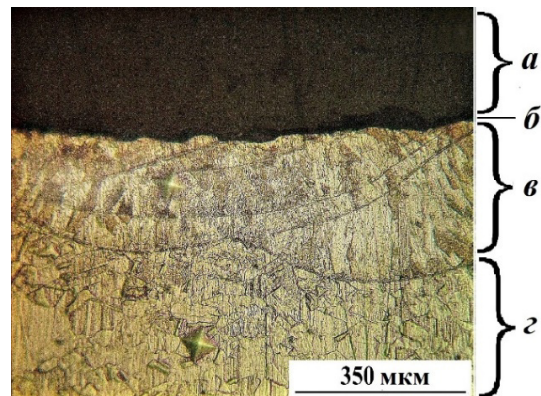


Рис.8. Микроструктура поверхности образца после лазерной обработки при напряжении лампы накачки 400 В и диаметре пятна фокусировки 0,5 мм, где *a* – эпоксидная смола; *b* – модифицированный слой; *c* – зона термического воздействия; *d* – основа стали (поле зрения 800 мкм)

Fig.8. The microstructure of the sample surface after laser treatment at a pump lamp voltage of 400 V and a focusing spot diameter of 0.5 mm, where *a* – epoxy resin; *b* – modified layer; *c* – heat-affected zone; *d* – steel base (field of view 800 μm)

По результатам исследования микроструктуры подготовленных микрошлифов установлено, что в результате лазерной обработки для всех серий образцов характерно формирование модифицированного поверхностного слоя, толщина которого варьирует в диапазоне 2-10 мкм в зависимости от режимов ЛО. В зависимости от температурных условий в поверхностном слое обрабатываемой стали могут протекать структурные изменения по алгоритму закалки, отпуска или отжига. Также выявлено образование диффузионного слоя, характер которого представлен в таблице 4.

Таблица 4. Влияние режимов ЛО опытных образцов нержавеющей стали 12X18H10T на толщину и микротвердость диффузионного слоя

Table 4. Influence of the LO modes of the prototype samples of 12Kh18N10T stainless steel on the thickness and microhardness of the diffusion layer

Режим ЛО		Толщина зоны термического воздействия, h (μm)	Микротвердость	
d, мм	U, В		HV	H, GPa (±0,1)
контрольный		–	174	1,7
0,5	250	130±5	293	2,87
	300	150±5	286	2,79
	350	165±5	453	4,48
	400	185±5	503	4,93
	450	210±5	564	5,56
1	250	110±5	381	3,74
	300	125±5	270	2,64
	350	140±5	341	3,33
	400	160±5	312	3,06
	450	170±5	302	2,96

Протекание диффузионных процессов на глубине до 250 мкм подтверждается также и результатами растровой электронной микроскопии (РЭМ). Анализ элементного состава модифицированного слоя показал наличие в исследуемой области С, О, Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, которые распределены по глубине сплава неравномерно.

С целью определения структурного состояния модифицированной поверхности об-

разцов стали, выяснения причины и возможности повышения физико-механических характеристик был проведен рентгенофазовый анализ.

РФА показал, что после предварительной воздушно-абразивной обработки и последующей ЛО с использованием графитовой пасты в качестве легирующей обмазки в приповерхностном слое стали 12X18H10T содержится аустенит (γ-Fe) и феррит (α-Fe) что похоже на исходную сталь (рис.9) [21-24].

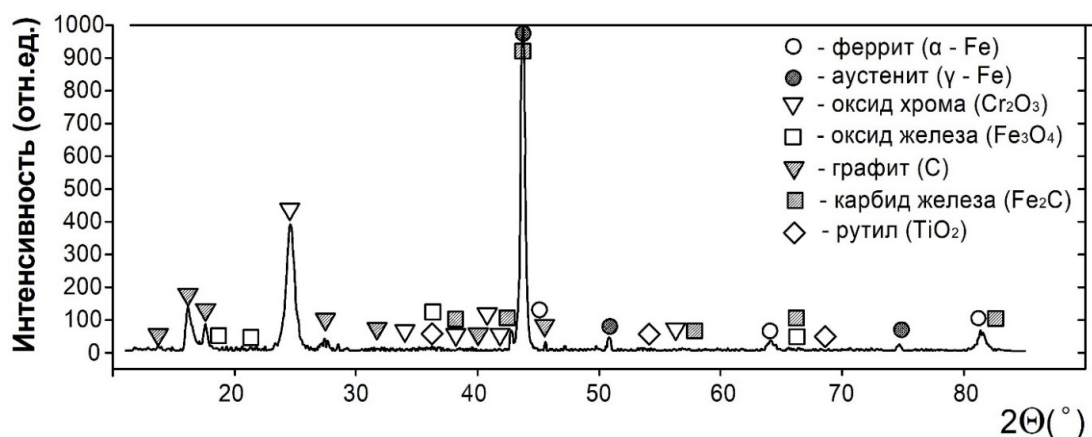


Рис.9. Дифрактограмма поверхностного слоя образца стали 12X18H10T, прошедшего ЛО

Fig.9. X-ray diffraction pattern of the surface layer of a steel sample 12Kh18N10T, passed through LO

В результате обработки сформировалась фаза карбида железа Fe₂C, что является показателем термической обработки. Установлено наличие фазы графита. Зафиксировано наличие оксида железа Fe₃O₄, оксида хрома Cr₂O₃ и ру-

тила (TiO₂), что косвенно говорит о нагреве металла в среде с содержанием кислорода – т.е. о протекании процесса оксидирования. При этом рутил – это высокотемпературный оксид, который образуется после нагрева титана на воздухе

при температуре 850 °С, следовательно, поверхность образца нагревалась свыше указанной температуры, что подтверждает построенная компьютерная модель.

Согласно полученным данным, следует, что в результате ЛО произошли процессы цементации и окисления поверхности, что позволило получить в поверхностном слое стали смесь карбида железа и высокопрочных оксидов. Выдвинутое предположение косвенно объясняет увеличение микротвердости модифицированной поверхности.

По интенсивности пиков с учетом ЭРДФА содержания в модифицированной поверхности выявленных фаз установлено, что основную его долю составляют оксид хрома Cr_2O_3 и α -Fe.

Выводы

Согласно выдвинутой гипотезе и известным результатам исследования процесса лазерного импульсного легирования поверхности металлов и сплавов с нанесенной на нее обмазкой построена схематическая модель, описывающая физические процессы, протекающие в структуре нержавеющей стали в момент воздействия лазерных импульсов.

Проведенное численное моделирование процесса лазерного импульсного легирования способствовало определению того, на какую глубину, до какой температуры, и за какое время прогреется поверхностный слой металл основы при различных режимах лазерной обработки. В частности, моделирование показало, что при напряжении лампы накачки 250 В, диаметре пятна фокусировки 0,5 мм и длительности импульса 0,5 мс поверхность стали нагревается до температур, не превышающих 180 ± 10 °С, что соответствует значениям температур традиционного низкого отпуска. При напряжении 400 В и длительности импульсного воздействия 0,5 мс на стали образуется область структурных изменений глубиной 150 мкм, диффузионный слой до 100 мкм и упрочненный модифицированный поверхностный слой толщиной до 10 мкм. Напряжение лампы накачки 450 В при лазерном импульсном легировании приводит к существенному оплавлению поверхности стали и образованию неоднородности ее структуры.

Моделированием тепловых процессов подтверждена выдвинутая гипотеза о возможности формирования в результате лазерного им-

пульсного легирования нержавеющей стали в слое графитовой обмазки модифицированного поверхностного слоя с диффузионным слоем и зоной термического воздействия, характеризующейся изменениями объемной структуры.

Оптическое исследование микроструктуры показало формирование диффузионного приповерхностного слоя, толщиной до 200 мкм в зависимости от режимов ЛО, что в определенной степени отождествляется с результатами численного моделирования. Установлено, что микротвердость в сформированном слое, в ряде случаев, более чем в два раза превосходит значение микротвердости стальной основы. Диффузию элементов в обрабатываемую поверхность подтверждает совокупность элементного и рентгенофазового анализов.

Таким образом, установлено соответствие между результатами численного моделирования и полученными экспериментальными данными.

Полученные модели позволят установить изменение и распределение температуры по сечению металла в зоне взаимодействия лазерного импульса и слоя легирующей графитовой обмазки, нанесенной на поверхность нержавеющей стали.

Список литературы

1. Martínez S., Lamikiz A., Ukar E., Calleja A., Arrizubieta J.A., de Lacalle L.L. Analysis of the regimes in the scanner-based laser hardening process // *Optics and Lasers in engineering*. 2017. V. 90. P. 72–80.
2. Moradi M., Arabi H., Nasab S.J., Benyounis K.Y. A comparative study of laser surface hardening of AISI 410 and 420 martensitic stainless steels by using diode laser // *Optics & Laser Technology*. 2019. V. 111. P. 347–357.
3. Gestwa W. The Influence of Composition Chemical of Nanofluids on Hardness and Wear Resistance of Laser-Treated C20 Steel // *Advances in Manufacturing*. 2018. P. 641–650.
4. Piasecki A., Kotkowiak M., Makuch N., Kulka M. Wear behavior of self-lubricating boride layers produced on Inconel 600-alloy by laser alloying // *Wear*. 2019. V. 426. P. 919–933.
5. Yamaguchi T., Hagino H. Formation of a titanium-carbide-dispersed hard coating on austenitic stainless steel by laser alloying with a light-transmitting resin // *Vacuum*. 2018. V. 155. P. 23–28.

6. Laroudie F., Tassin C., Pons M. Hardening of 316L stainless steel by laser surface alloying // *J. Mater. Sci.* 1995. 30. P. 3652–3657.
7. AlMangour B., Grzesiak D., Yang J. In-situ formation of novel TiC-particle-reinforced 316L stainless steel bulk-form composites by selective laser melting // *J. Alloy. Comp.* 2017. 706. P. 409–418.
8. Anandan S., Pityana S., Majumdar J.D. Structure–property–correlation in laser surface alloyed AISI 304 stainless steel with WC+ Ni+ NiCr // *Materials Science and Engineering: A.* 2012. V. 536. P. 159–169.
9. Zhong M., Liu W., Zhang H. Corrosion and wear resistance characteristics of NiCr coating by laser alloying with powder feeding on grey iron liner // *Wear.* 2006. V. 260, N 11 P. 12. P. 1349–1355.
10. Majumdar J.D. Development of wear resistant composite surface on mild steel by laser surface alloying with silicon and reactive melting // *Materials Letters.* 2008. V. 62, N 27. P. 4257–4259.
11. Kruth J.P., Levy G., Klocke F., Childs T.H.C. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing // *CIRP annals.* 2007. V. 56, N 2. P. 730–759.
12. Hyoung-Keun Lee Laser cladding with Al-36% Si powder paste on A319 Al alloy surface to improve wear resistance // *Journal of Welding and Joining.* 2017. V. 35, N 2. P. 58–62.
13. Ким В.А., Башков О.В., Сатаева И.В. Локальное лазерное легирование нержавеющей стали 12Х18Н10Т // *Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета.* 2016. Т. 1, № 2. С. 64–70.
14. Галенко П.К., Харанжевский Е.В., Данилов Д.А. Высокоскоростная кристаллизация конструкционной стали при лазерной обработке поверхности // *Журнал технической физики.* 2002. Т. 72, № 5. С. 48–55.
15. Sahoo C.K., Masanta M. Effect of pulse laser parameters on TiC reinforced AISI 304 stainless steel composite coating by laser surface engineering process // *Optics and Lasers in Engineering.* 2015. V. 67. P. 36–48.
16. Ким В.А. и др. Лазерное упрочнение углеродистой стали У10 // *Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета.* 2018. Т. 1, № 2. С. 75–82.
17. Проскуряков В.И., Родионов И.В. Исследование изменения износостойкости поверхности нержавеющей стали, полученной лазерным импульсным легированием в слое обмазки // *Известия Волгоградского государственного технического университета.* 2021. № 6. С. 61–65.
18. Станкус С.В., Савченко И.В., Багинский А.В., Верба О.И., Прокопьев А.М., Хайрулин Р.А. Коэффициенты теплопроводности нержавеющей стали 12Х18Н10Т в широком интервале температур // *Теплофизика высоких температур.* 2008. Т. 46, № 5. С. 795–797.
19. Станкус С.В. и др. Теплофизические свойства графита МПГ-6 // *Теплофизика высоких температур.* 2013. Т. 51, № 2. С. 205–209.
20. Проскуряков В.И., Родионов И.В. Лазерное импульсное легирование коррозионно-стойкой хромоникелевой стали 12Х18Н10Т с использованием графитовой пасты // *Упрочняющие технологии и покрытия.* 2020. Т. 16, № 5(185). С. 224–228.
21. Вологжанина С.А., Иголкин А.Ф., Петкова А.П. Исследование влияния низких температур и деформаций на свойства аустенитной стали 12Х18Н10Т // *Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки.* 2019. Т. 25, № 4. С. 83–93.
22. Проскуряков В.И., Родионов И.В. Формирование состава и характеристик поверхности хромоникелевой стали 12Х18Н10Т при лазерном модифицировании в слое экспериментальной легирующей обмазки // *Журнал технической физики.* 2022. Т. 92, В. 1. С. 84–91.
23. Proskuryakov V.I., Rodionov I.V. Changes in the Surface Characteristics of 12Kh18N10T Steel after Laser Modification in a Graphite Paste Layer Containing Titanium Dioxide Nanoparticles // *Technical Physics Letters.* V. 47, N 5. 2021. P. 527–531.
24. Proskuryakov V., Rodionov I., Borodina S. The effect of graphite coating on the composition, structure and microhardness of the surface of structural chromiumnickel steel during laser pulse processing // *Journal of Physics: Conference Series.* 2020. V. 1695. P. 012069.

Информация об авторах

В. И. Проскуряков – аспирант Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

И. В. Родионов – доктор технических наук, профессор Саратовского государственного

технического университета имени Гагарина Ю.А.

В. А. Кошуро – кандидат технических наук, доцент Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

И. В. Перинская – кандидат технических наук, доцент Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

Л. Е. Куц – кандидат технических наук, доцент Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

References

- Martínez, S., Lamikiz, A., Ukar, E., Calleja, A., Arrizubieta, J. A. & de Lacalle, L. L. (2017). Analysis of the regimes in the scanner-based laser hardening process. *Optics and Lasers in engineering*, 90, 72–80.
- Moradi, M., Arabi, H., Nasab, S. J. & Benyounis, K. Y. (2019). A comparative study of laser surface hardening of AISI 410 and 420 martensitic stainless steels by using diode laser. *Optics & Laser Technology*, 111, 347–357.
- Gestwa, W. (2018). The Influence of Composition Chemical of Nanofluids on Hardness and Wear Resistance of Laser-Treated C20 Steel. *Advances in Manufacturing*, 641–650.
- Piasecki, A., Kotkowiak, M., Makuch, N. & Kulka, M. (2019). Wear behavior of self-lubricating boride layers produced on Inconel 600-alloy by laser alloying. *Wear*, 426, 919–933.
- Yamaguchi, T. & Hagino, H. (2018). Formation of a titanium-carbide-dispersed hard coating on austenitic stainless steel by laser alloying with a light-transmitting resin. *Vacuum*, 155, 23–28.
- Laroudie, F., Tassin, C. & Pons, M. (1995). Hardening of 316L stainless steel by laser surface alloying. *J. Mater. Sci.*, 30, 3652–3657.
- AlMangour, B., Grzesiak, D. & Yang, J. (2017). In-situ formation of novel TiC-particle-reinforced 316L stainless steel bulk-form composites by selective laser melting. *J. Alloy. Comp.*, 706, 409–418.
- Anandan, S., Pityana, S. & Majumdar, J. D. (2012). Structure–property–correlation in laser surface alloyed AISI 304 stainless steel with WC+ Ni+ NiCr. *Materials Science and Engineering: A*, 536, 159–169.
- Zhong, M., Liu, W. & Zhang, H. (2006). Corrosion and wear resistance characteristics of NiCr coating by laser alloying with powder feeding on grey iron liner. *Wear*, 11(260), 1349–1355.
- Majumdar, J. D. (2008). Development of wear resistant composite surface on mild steel by laser surface alloying with silicon and reactive melting. *Materials Letters*, 27(62), 4257–4259.
- Kruth, J. P., Levy, G., Klocke, F. & Childs, T. H. C. (2007). Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing. *CIRP annals*, 2(56), 730–759.
- Hyoungh-Keun, Lee (2017). Laser cladding with Al-36% Si powder paste on A319 Al alloy surface to improve wear resistance. *Journal of Welding and Joining*, 2(35), 58–62.
- Kim, V. A., Bashkov, O. V. & Satayeva, I. V. (2016). Lokal'noye lazernoye legirovaniye nerzhavayushchey stali 12KH18N10T. *Uchenyye zapiski Komsomol'skogo-na-Amure gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2(1), 64–70. (In Russ.).
- Galenko, P. K., Kharanzhevskiy, E. V. & Danilov, D. A. (2002). Vysokoskorostnaya kristallizatsiya konstruktsionnoy stali pri lazernoy obrabotke poverkhnosti. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 5(72), 48–55. (In Russ.).
- Sahoo, C. K. & Masanta, M. (2015). Effect of pulse laser parameters on TiC reinforced AISI 304 stainless steel composite coating by laser surface engineering process. *Optics and Lasers in Engineering*, 67, 36–48. (In Russ.).
- Kim, V. A. et. al. (2018). Lazernoye uprochneniye uglerodistoy stali U10. *Uchenyye zapiski Komsomol'skogo-na-Amure gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2(1), 75–82. (In Russ.).
- Proskuryakov, V. I. & Rodionov, I. V. (2021). Issledovaniye izmeneniya iznosostoykosti poverkhnosti nerzhavayushchey stali, poluchennoy lazernym impul'snym legirovaniyem v sloye obmazki. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 6, 61–65. (In Russ.).
- Stankus, S. V., Savchenko, I. V., Baginskiy, A. V., Verba, O. I., Prokop'yev, A. M. & Khayrulin, R. A. (2008). Koeffitsiyenty teploprovodnosti nerzhavayushchey stali 12KH18N10T v shirokom intervale temperatur. *Teplofizika vysokikh temperatur*, 5(46), 795–797. (In Russ.).
- Stankus, S. V. et. al. (2013). Teplofizicheskiye svoystva grafita MPG-6.

Teplofizika vysokikh temperatur, 2(51), 205–209. (In Russ.).

20. Proskuryakov, V. I. & Rodionov, I. V. (2020). Lazernoye impul'snoye legirovaniye korrozionnostoykoy khromonikelevoy stali 12KH18N10T s ispol'zovaniyem grafitovoy pasty. *Uprochnyayushchiye tekhnologii i pokrytiya*, 5(185), 224–228. (In Russ.).

21. Vologzhanina, S. A., Igolkin, A. F. & Petkova, A. P. (2019). Issledovaniye vliyaniya nizkikh temperatur i deformatsiy na svoystva auste-nitnoy stali 12KH18N10T. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbPU. Yestestvennyye i inzhenernyye nauki*, 4(25), 83–93. (In Russ.).

22. Proskuryakov, V. I. & Rodionov, I. V. (2022). Formirovaniye sostava i kharakteristik poverkhnosti khromonikelevoy stali 12KH18N10T pri lazernom modifitsirovani v sloye eksperimental'noy legiruyushchey obmazki. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 1(92), 84–91. (In Russ.).

23. Proskuryakov, V. I. & Rodionov, I. V. (2021). Changes in the Surface Characteristics of 12Kh18N10T Steel after Laser Modification in a Graphite Paste Layer Containing Titanium Dioxide

Nanoparticles. *Technical Physics Letters*, 5(47), 527–531.

24. Proskuryakov, V., Rodionov, I. & Borodina, S. (2020). The effect of graphite coating on the composition, structure and microhardness of the surface of structural chromiumnickel steel during laser pulse processing. *Journal of Physics: Conference Series*, 1695, 012069.

Information about the authors

V. I. Proskuryakov – Postgraduate Student, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

I. V. Rodionov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

V. A. Koshuro – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

I. V. Perinskaya – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

L. E. Kuts – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

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

Статья поступила в редакцию 30.03.2022; одобрена после рецензирования 07.04.2022; принята к публикации 14.04.2022.

The article was received by the editorial board on 30 Mar. 22; approved after reviewing on 07 Apr. 22; accepted for publication on 14 Apr. 22.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 621.74: 669.7.018

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.014

ФИЗИКО-ХИМИЯ РЕЦИКЛИНГА ЛИТЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

Евгений Сергеевич Прусов¹, Владислав Борисович Деев^{2†}, Артемий Витальевич Аборкин³,
Дмитрий Владимирович Бокарёв⁴, Елена Михайловна Лесив⁵

^{1, 3, 4} Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, ул. Горького, 87, 600000, Владимир, Россия

² Уханьский текстильный университет, ул. ФангЖи, 1, 430073, Ухань, КНР

² НИТУ «МИСиС», Ленинский проспект, 4, 119049, Москва, Россия

⁵ Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, 660041, Красноярск, Россия

¹ eprusov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4189-877X>

² deev.vb@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-8349-8072>

³ aborkin@vlsu.ru

⁴ tms@vlsu.ru

⁵ emlesiv@inbox.ru

Аннотация. Увеличение масштабов промышленного освоения литых алюмоматричных композитов сдерживается недостаточной проработанностью вопросов их рециклинга. Сокращение безвозвратных технологических отходов и выявление эффективных подходов к рециклингу отработанных изделий будет способствовать снижению стоимости производства продукции из литых композиционных материалов. Одним из наиболее экономически привлекательных вариантов переработки отходов производства и потребления алюмоматричных композитов является прямой переплав для повторного использования при получении отливок и слитков, однако в этом случае необходимо принимать во внимание вероятность деградации армирующей фазы. В настоящей работе рассмотрен механизм протекания физико-химических процессов взаимодействия компонентов литых алюмоматричных композитов АК12оч + 10 об.% В₄С при их переработке методом прямого переплава. Экспериментально показано, что при повторных переплавах происходит увеличение доли фазы Al₃BC в структуре композитов, что является следствием интенсификации межфазных реакций на границах раздела. Состав и количество продуктов взаимодействия алюминиевого расплава с карбидом бора будут зависеть от температуры процесса и продолжительности их контакта до момента кристаллизации алюмоматричного композита. Расчетным путем определено, что температура перегрева литых алюмоматричных композитов с карбидом бора при их рециклинге не должна превышать 858 °С в связи с изменением термодинамических условий взаимодействия компонентов, сопровождающимся резкой интенсификацией процесса деградации армирующих частиц.

Ключевые слова: литые алюмоматричные композиты, карбид бора, рециклинг, межфазное взаимодействие, структура.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10432, <https://rscf.ru/project/21-79-10432/>.

Для цитирования: Прусов Е.С., Деев В.Б., Аборкин А.В., Бокарёв Д.В., Лесив Е.М. Физико-химия рециклинга литых алюмоматричных композитов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 2. С. 258–266. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.014.

Original article

PHYSICAL CHEMISTRY OF RECYCLING OF CAST ALUMINUM MATRIX COMPOSITES

Evgeniy S. Prusov¹, Vladislav B. Deev^{2†}, Artemy V. Aborkin³, Dmitry V. Bokaryov⁴,
Elena M. Lesiv⁵^{1,3,4} Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs, Gorky Str., 87, Vladimir, 600000, Russia² Wuhan Textile University, FangZhi Road, 1, Wuhan, 430073, China² NUST «MISIS», Leninsky Prospekt, 4, Moscow, 119049, Russia³ Siberian Federal University, Svobodny Pr., 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia¹ eprusov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4189-877X>² deev.vb@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-8349-8072>³ aborkin@vlsu.ru⁴ tms@vlsu.ru⁵ emlesiv@inbox.ru

Abstract. The increase in the scale of industrial development of cast aluminum matrix composites is constrained by the insufficient elaboration of the issues of their recycling. Reducing non-returnable technological waste and identifying effective approaches to recycling waste products will help reduce the cost of manufacturing products from cast composite materials. One of the most economically attractive options for processing waste from the production and consumption of aluminum matrix composites is direct remelting for reuse in the production of castings and ingots, however, in this case, it is necessary to take into account the possibility of degradation of the reinforcing phase. In this paper, the mechanism of the occurrence of physicochemical processes of interaction between the components of cast aluminum matrix composites AK12och + 10 vol.% B₄C during their processing by direct remelting is considered. It has been experimentally shown that repeated remelting results in an increase in the proportion of the Al₃BC phase in the structure of the composites, which is a consequence of the intensification of interfacial reactions at the interfaces. The composition and quantity of the products of interaction of the aluminum melt with boron carbide will depend on the process temperature and the duration of their contact until the moment of crystallization of the aluminum matrix composite. It has been calculated that the overheating temperature of cast aluminum matrix composites with boron carbide during their recycling should not exceed 858 °C due to a change in the thermodynamic conditions of interaction of the components, accompanied by a sharp intensification of the process of degradation of reinforcing particles.

Keywords: cast aluminum matrix composites, boron carbide, recycling, interfacial interaction, structure.

Acknowledgements: The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 21-79-10432, <https://rscf.ru/project/21-79-10432/>.

For citation: Prusov, E. S., Deev, V. B., Aborkin, A. V., Bokaryov, D. V. & Lesiv, E. M. (2021). Physical chemistry of recycling of cast aluminum matrix composites. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(19), 258–266. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.014.

Введение

Литые композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, представляющие собой особый класс многофункциональных материалов с армированной гетерофазной структурой, находят в последние годы возрастающее применение в различных отраслях промышленности развитых стран мира [1-3]. Активизация фундаментальных исследований по изучению механизмов формирования структуры и свойств алюмоматричных композитов в условиях литейно-металлургических процессов и сопутствующее расширение объемов работ по практическому внедрению полученных резуль-

татов в значительной степени обусловлены уникальными возможностями этих перспективных материалов. Варьируя различные сочетания матричных сплавов и армирующих компонентов, объемное содержание последних, а также их фракционный состав и морфологические характеристики, можно достичь скачкообразного прироста механических и эксплуатационных свойств, в частности, удельной прочности, твердости, жесткости, антифрикционных и демпфирующих характеристик, радиационно-защитных и других специальных свойств [4-6]. Некоторые виды литейной продукции из алюмоматричных композитов рассмотрены ранее в монографии [7]. Вместе с тем, наряду с трудно-

стями технологического характера при жидкофазном получении композиционных материалов на металлической основе [8], увеличение масштабов промышленного освоения литых алюмоматричных композитов сдерживается недостаточной проработанностью вопросов их рециклинга [9].

Сокращение безвозвратных технологических отходов и выявление эффективных подходов к рециклингу отработанных изделий будет способствовать снижению стоимости производства продукции из литых алюмоматричных композитов. Для решения этой задачи предпринимались попытки по разделению матрицы и армирующих частиц с оценкой возможной степени последующего восстановления их характеристик как индивидуальных компонентов [10-12]. Разделение матрицы и армирующей фазы требует преодоления некоторого барьера поверхностной свободной энергии по отделению частиц от матрицы. При этом сепарация компонентов композиционных материалов еще более усложняется при наличии продуктов взаимодействия на межфазных границах. По-видимому, в рамках данного подхода приемлемым вариантом может быть химическая сепарация, основанная на подборе и использовании рафинирующих реагентов, обеспечивающих снижение поверхностной свободной энергии при их контакте с армирующими частицами. При выполнении этого условия происходит разрушение адгезионных связей и отделение частиц от матрицы. Вместе с тем, стоимость получения металломатричных композитов и изделий из них, как правило, значительно выше стоимости составляющих их компонентов. В этой связи одним из наиболее экономически привлекательных вариантов переработки отходов производства и потребления алюмоматричных композитов является прямой переплав для повторного использования при получении отливок и слитков, однако в этом случае необходимо принимать во внимание вероятность деградации армирующей фазы [13]. Расчетные и экспериментальные оценки степени деградации армирующих частиц в металлургических процессах рециклинга могут составить научную основу для принятия решений о способе переработки отходов литых алюмоматричных композитов, наиболее подходящем для конкретных условий. Выявление особенностей поведения армирующих частиц и матричных материалов при рециклинге композиционных материалов жидкофазными методами позволит в перспективе сформировать практические рекомендации по переработке технологических отходов непо-

средственно на производственных участках, на которых они образуются.

Межфазные реакции между металлической матрицей и армирующей фазой играют критическую роль в обеспечении заданного уровня свойств изделий из металломатричных композитов. Понимание термодинамики и кинетики межфазных реакций является одним из ключевых факторов управления структурой и свойствами композиционных материалов. Химическая деградация армирующей фазы при продолжительном высокотемпературном контакте с матричным расплавом сопровождается образованием хрупких продуктов реакционного взаимодействия на межфазных границах и существенным изменением химического и фазового состава материала матрицы [14]. При этом возможно появление градиентов состава вблизи границ раздела, приводящих к изменению свойств материала в локальных областях. Следует отметить, что в умеренной степени реакционное взаимодействие между частицами и матрицей может способствовать повышению прочности связи на интерфейсах, однако избыточные межфазные реакции могут приводить к частичному или полному разрушению армирующего компонента [15]. Соотношение между протекающими межфазными реакциями и достигаемой прочностью связи на межфазных границах или, напротив, ее ослаблением зависит от типа рассматриваемой системы, при этом в реакцию с армирующими частицами может вступать как основа матричного сплава, так и различные легирующие элементы. Таким образом, интенсификация физико-химических процессов на межфазных границах в ходе многократных переплавов алюмоматричных композитов затрудняет их прямую переработку и требует детального анализа термодинамических и кинетических механизмов формирования структуры и фазового состава.

Целью настоящей работы являлось изучение физико-химических процессов взаимодействия компонентов литых экзогенно-армированных алюмоматричных композитов при их переработке методом прямого переплава (на примере системы Al-Si-B₄C).

Методика исследований

Для проведения экспериментов по изучению влияния повторных переплавов на межфазное взаимодействие в литых алюмоматричных композитах системы Al-Si-B₄C в качестве матричного сплава использовали промышленный силумин марки АК12оч (ГОСТ 1583-93).

Армирующие компоненты представляли собой порошкообразные частицы карбида бора зернистостью F220 (основная фракция 75-63 мкм). Порошковую составляющую шихты подвергли предварительной термической обработке в течение двух часов при 700 °С для удаления поверхностных загрязнений. При этом исходили из предположения, что присутствие различных загрязнений на поверхности армирующих частиц (к примеру, адсорбированных газов, влаги и т.п.) сопровождается уменьшением их поверхностной энергии и в итоге приводит к тому, что частицы не смачиваются расплавленным алюминиевым сплавом и отторгаются. Применение термически обработанных частиц обеспечивает возможность получения литой структуры с более плотной адгезионной связью на межфазных границах. Плавку вели в алундовых тиглях емкостью до 1 кг (по алюминию) в вертикальной электрической печи сопротивления типа GRAFICARBO. Для ввода частиц карбида бора в расплав использовали замешивающее устройство с четырехлопастным импеллером из нержавеющей стали AISI 316, покрытым слоем оксида цинка. Матричный расплав перегревали до температуры 850 °С и погружали в него импеллер, вращающийся с частотой 300 об/мин. Температурные режимы плавки и разлива контролировали погружной термопарой ХА с использованием регистратора ВиЭР-104К (Россия). Армирующие частицы дозировали из расчета номинального содержания 10 об.% в композите и подавали свободной засыпкой с постоянной скоростью на лопасти вращающегося импеллера. Общее время перемешивания при получении исходного композита составляло 10 мин. По завершении ввода частиц расплав охлаждали до 750 °С, снимали шлак и разливали готовый композит в вертикальные стальные изложницы для получения слитков диаметром 20 мм и высотой 100 мм. Переплавы композитов осуществляли без использования импеллера, при этом в каждом случае перед разливкой расплав перемешивали вручную графитовым стержнем. Температурно-временные параметры плавки и разлива были одинаковыми для всех итераций переплава.

Микроструктуру образцов изучали в литом состоянии на нетравленных шлифах в режиме светлого поля с помощью инвертированного цифрового металлографического микроскопа Raztek MRX9-D (Россия), работающего под управлением программы TopView. Статистическую обработку металлографических изо-

бражений осуществляли с использованием свободно распространяемой программы ImageJ v.1.53. Эволюцию доли реакционно-индуцированных фаз оценивали с помощью методов компьютерного анализа изображений, применяя функции Threshold и Analyze Particles на предварительно обработанных восьмибитных снимках. Определяли средние размеры образующихся фаз и занимаемую ими долю площади поверхности. Для каждой итерации переплава измерения проводили на металлографических образцах, вырезанных из различных мест слитка (на расстояниях 15 мм и 40 мм от нижней торцевой части). При этом каждое приводимое значение усредняли по не менее чем пяти участкам шлифа, рассчитывая среднее арифметическое значение измеряемой величины, а также доверительные границы погрешности результатов.

При теоретической оценке механизмов образования продуктов взаимодействия на межфазных границах использована собственная программная разработка, предназначенная для автоматизации расчетов термодинамических характеристик многокомпонентных систем [16]. Применяемое программное обеспечение разработано с использованием современных методов проектирования компьютерных программ на основе модульного и объектно-ориентированного подходов. Для создания расчетных модулей использована интегрированная среда разработки Microsoft Visual Studio (язык программирования C#). Исходными данными для выполнения расчетов в программе служат стандартные значения термодинамических характеристик реагентов, заимствуемые в соответствующих справочных изданиях и электронных базах данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ (Springer Materials (The Landolt-Bornstein Database), NIST Chemistry Webbook, NASA Thermo Build и др.).

Результаты и обсуждение

Структура алюмоматричных композитов АК12 + 10 об.% В₄С после различных итераций повторного переплава приведена на рис.1. Во всех случаях структура материалов представляет собой литую матрицу с характерными для сплава АК12 составляющими (α -твердый раствор и эвтектика ($\alpha + Si$)) и распределенные в ней включения армирующих фаз. При идентификации методом оптической микроскопии структурные составляющие в литых компози-

тах $Al-B_4C$ могут быть различены по цветам и оттенкам. В частности, частицы B_4C имеют темно-серый цвет и нерегулярную угловатую морфологию. Новая фаза вокруг частиц B_4C , имеющая светло-серый цвет и появляющаяся на снимках после второй итерации переплава, представляет собой Al_3BC [17]. Большинство частиц Al_3BC зафиксированы на поверхности частиц карбида бора или расположены рядом с ними. На второй итерации переплава не наблюдается значительных морфологических изменений частиц B_4C ; мелкие включения фазы Al_3BC располагаются только на отдельных участках

периферийной поверхности частиц. На третьей итерации распределение новой фазы вокруг частиц B_4C становится более равномерным, все наблюдаемые на шлифе частицы B_4C окружены этой фазой, при этом контуры частиц становятся размытыми, а сами частицы начинают фрагментироваться. Включения фазы Al_3BC показывают тенденцию к образованию агломератов, не отрываются от поверхности частиц при повторных переплавах, кластеризуются вблизи частиц и не распространяются вглубь матричного материала.

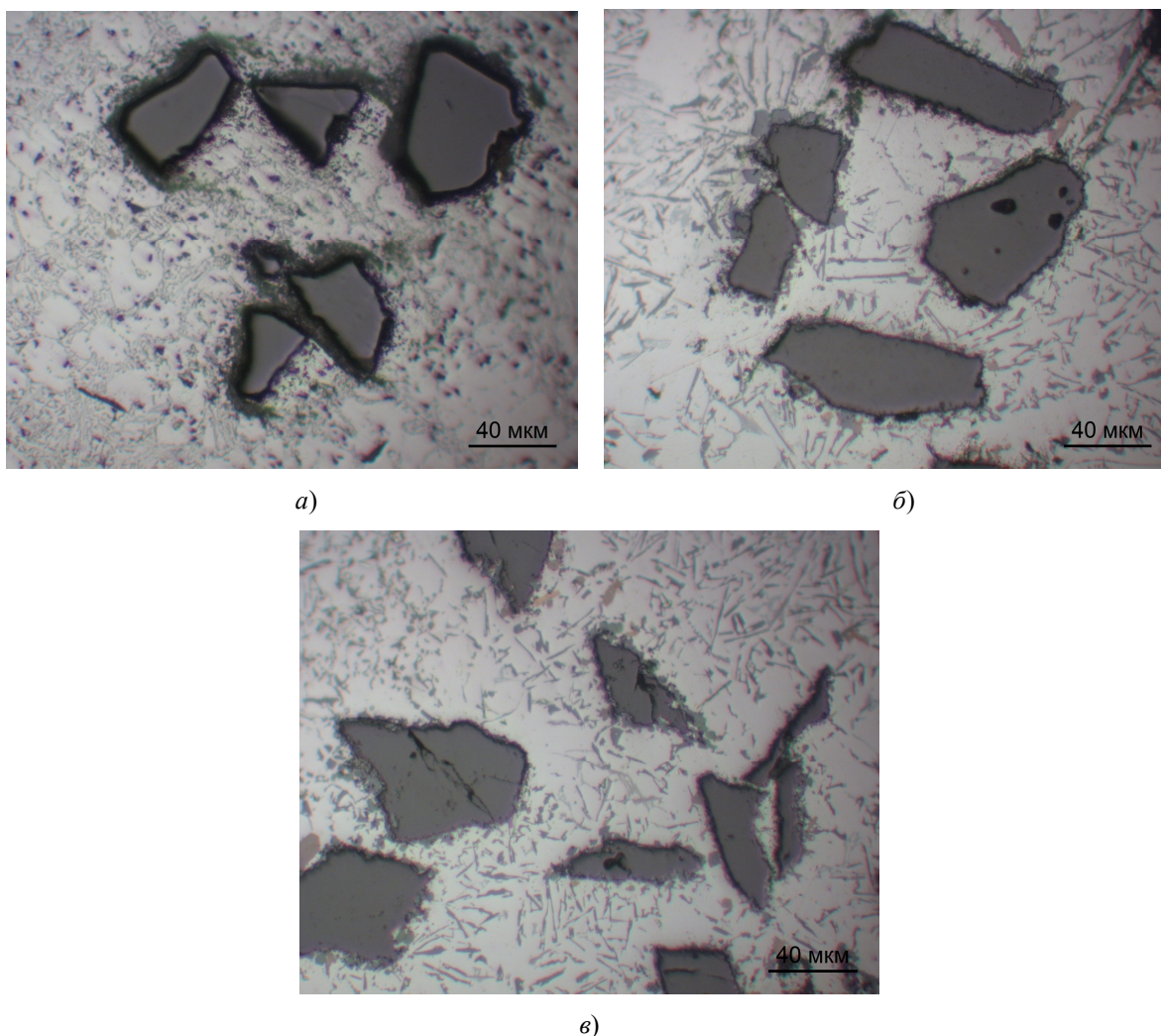


Рис.1. Репрезентативные снимки структуры литых алюмоматричных композитов АК12оч + 10 об.% B_4C , подвергнутых переплавам: а) первый переплав (исходный); б) второй переплав; в) третий переплав

Fig.1. Representative images of the structure of cast aluminum matrix composites АК12och + 10 vol.% B_4C subjected to remelting: а) first remelting (initial); б) second remelting; в) third remelting

Размеры включений фазы Al_3BC , определенные как усредненное значение диаметра Ферета по различным участкам шлифов из разных частей слитка, на второй и третьей итера-

циях переплава имеют очень близкие значения, составляя $7,04 \pm 0,08$ мкм и $6,83 \pm 0,13$ мкм, соответственно. Вместе с тем, доля площади поверхности, занимаемая фазой Al_3BC , существ-

венно увеличивается при повторных переплавах. В частности, на второй итерации переплава фаза Al_3BC занимает в среднем $3,26 \pm 0,23$ % площади шлифа, в то время как на третьей итерации занимаемая ей доля площади увеличивается до $7,35 \pm 0,67$ %.

Очевидно, что повышение доли фазы Al_3BC является следствием интенсификации межфазных реакций на границах раздела. Поскольку металломатричные композиты с термодинамической точки зрения представляют собой неравновесные системы, на межфазных границах «матрица – частица» возникает градиент химического потенциала. Как следствие, при благоприятных кинетических условиях активизируются диффузионные процессы и химическое взаимодействие между компонентами. Предполагая диффузионно-контролируемый рост в приближении бесконечной диффузии через плоскую границу раздела, можно записать [18]:

$$x^2 = Dt, \quad (1)$$

где x – толщина реакционной зоны, D – коэффициент диффузии, t – время.

Согласно выражению (1), количество продуктов взаимодействия на межфазной границе в системе $Al-B_4C$ будет возрастать с увеличением продолжительности выдержки. Следовательно, объемная доля образовавшихся фаз Al_3BC будет зависеть от длительности контакта карбида бора с жидким алюминием до момента его кристаллизации. Таким образом, за счет расходования металлической фазы на образование Al_3BC будет увеличиваться эффективная объемная доля керамической армирующей фазы.

Температурная зависимость коэффициента диффузии в общем случае может быть описана уравнением Аррениуса:

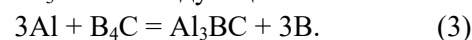
$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (2)$$

где D_0 – постоянная, Q – энергия активации диффузии. Следовательно, повышение температуры сопровождается увеличением коэффициента диффузии. Это интенсифицирует реакцию между B_4C и Al , что приводит к дальнейшему снижению объемной доли B_4C и увеличению доли фазы Al_3BC .

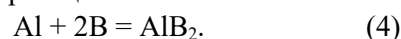
Вопрос о механизме образования фазы Al_3BC при жидкофазном получении алюмоматричных композитов системы $Al-B_4C$ в настоящее время остается дискуссионным. В частности, было показано, что реакция между алюминием и карбидом бора может приводить к образованию различных фаз в зависимости от температуры взаимодействия [19]. Поскольку наи-

более значимым фактом при рециклинге будет оставаться сохранение соединения B_4C , протекание таких реакций следует рассматривать как нежелательное явление. Вместе с тем, продукты на границах раздела компонентов в зависимости от их природы и структурно-морфологических характеристик могут увеличивать адгезионную связь частиц с алюминиевой матрицей, поэтому рациональным решением будет поддержание контролируемого межфазного взаимодействия лишь в той степени, в которой это необходимо для достижения прочной межфазной связи.

Сделано предположение [20], что реакция между B_4C и алюминием инициирует формирование фазы Al_3BC по следующей схеме:



Учитывая пренебрежимо малую растворимость бора в алюминии, избыточные атомы бора будут образовывать бориды при взаимодействии с алюминием по реакции



В обобщенном виде уравнение реакции будет выглядеть следующим образом:



Энтальпия образования Al_3BC имеет отрицательное значение ($-0,584$ эВ или $-56,347$ кДж/моль), что свидетельствует о термодинамической стабильности этой фазы [21]. Данных об энтропии образования Al_3BC в доступных источниках не обнаружено, поэтому в расчетах использовали известное термодинамическое положение об аддитивности энтропии. В этом приближении энтропия образования соединения Al_3BC принята равной $96,43$ кДж/моль. Расчеты термодинамического равновесия реакции (5) свидетельствуют о благоприятных условиях для ее протекания ($\Delta G < 0$) в температурном диапазоне от 660 до 858 °С. В частности, при температуре 750 °С расчетное значение изменения свободной энергии Гиббса реакции (5) составляет $-43,007$ кДж/моль. Повышение температуры до 850 °С приводит к уменьшению абсолютного значения изменения ΔG до $-1,319$ кДж/мол. Состояние термодинамического равновесия будет достигнуто при температуре 858 °С. При 900 °С изменение свободной энергии имеет положительное значение, равное $21,194$ кДж/моль. Следовательно, при температурах выше 858 °С формирование Al_3BC будет происходить по другому механизму.

Экспериментально показано [22], что при температурах от 660 до 868 °С продуктами взаимодействия в системе $Al-B_4C$ являются

Al_3BC и AlB_2 . Это близко к результатам проведенных термодинамических расчетов для реакции (5). По-видимому, растворение карбида бора быстро насыщает алюминиевый расплав бором и углеродом в связи с крайне низкой их растворимостью в нем. Из пересыщенного расплава на поверхности частиц B_4C зарождается фаза Al_3BC , а на примесных подложках в объеме матричного расплава возможно зарождение кристаллов AlB_2 . Дальнейший рост образовавшихся фаз продолжается по механизму растворения-осаждения за счет миграции атомов углерода и бора с поверхности B_4C путем жидкофазной диффузии с последующим образованием пересыщенных растворов в алюминии и осаждением на гранях кристаллов Al_3BC . Следует отметить, что борид алюминия AlB_2 , существование которого в продуктах взаимодействия прогнозируется по реакции (5), не обнаруживается на структурах, полученных в условиях проведенных экспериментов по повторным переплавам. Одной из причин этого может быть более высокая скорость нуклеации фазы Al_3BC на поверхности частиц B_4C .

При температурах выше $868\text{ }^\circ\text{C}$ (по расчетным данным, выше $858\text{ }^\circ\text{C}$) характер взаимодействия изменяется: в продуктах реакции остается Al_3BC , в то время как AlB_2 заменяется тройной фазой $Al_3B_{48}C_2$. Очевидно, что при переходе к образованию обогащенной бором фазы $Al_3B_{48}C_2$ расхождение исходной фазы B_4C значительно увеличится, что приведет к быстрой деградации армирующих частиц. Таким образом, варьирование температурно-временных параметров жидкофазной переработки литых алюмоматричных композитов является одним из ключевых факторов управления межфазными реакциями для минимизации деградации армирующей фазы при одновременном обеспечении необходимого уровня адгезионных связей на границах раздела «матрица-частица» и равномерного распределения частиц в объеме расплава. Сокращение продолжительности высокотемпературного контакта армирующих частиц с матричным расплавом будет способствовать уменьшению объемной доли продуктов взаимодействия на межфазных границах. Наряду с этим, среди эффективных вариантов решения проблемы деградации частиц в процессах рециклинга алюмоматричных композитов следует выделить подбор и использование дополнительных легирующих элементов, меняющих состав межфазных слоев для формирования диффузионных барьеров, препятствующих химическому взаимодействию частиц с материалом матрицы.

Выводы

С использованием термодинамического анализа и количественных методов компьютерной металлографии рассмотрен механизм протекания физико-химических процессов взаимодействия компонентов литых алюмоматричных композитов АК12оч + 10 об.% B_4C при их переработке методом прямого переплава. Экспериментально показано, что при повторных переплавах происходит увеличение доли фазы Al_3BC в структуре композитов, что является следствием интенсификации межфазных реакций на границах раздела. Состав и количество продуктов взаимодействия алюминиевого расплава с карбидом бора будут зависеть от температуры процесса и продолжительности их контакта до момента кристаллизации алюмоматричного композита. Расчетным путем определено, что температура перегрева литых алюмоматричных композитов с карбидом бора при их рециклинге не должна превышать $858\text{ }^\circ\text{C}$ в связи с изменением термодинамических условий взаимодействия компонентов, сопровождающимся резкой интенсификацией процесса деградации армирующих частиц.

Список литературы

1. Miracle D.B. Metal matrix composites – from science to technological significance // *Composites Science and Technology*. 2005. V. 65, Iss. 15–16. P. 2526–2540.
2. Ajay Kumar P., Rohatgi P., Weiss D. 50 Years of Foundry-Produced Metal Matrix Composites and Future Opportunities // *International Journal of Metalcasting*. 2020. V. 14. P. 291–317.
3. Reddy P.V., Kumar G.S., Krishnudu D.M., Rao H.R. Mechanical and Wear Performances of Aluminium-Based Metal Matrix Composites: A Review // *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2020. V. 6. Article No. 83.
4. Sangeethkumar E., Jaikumar M., Sridath K.M.N., Ramanathan V., Sathyamurthy R. Tribological study on hybrid metal matrix composites for application in automotive sector // *Materials Research Express*. 2019. V. 6, N 5. Article No. 055703.
5. Das D.K., Mishra P.C., Singh S., Thakur R.K. Properties of ceramic-reinforced aluminium matrix composites – a review // *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*. 2014. V. 9. Article No. 12.
6. Kumar D., Angra S., Singh S. Mechanical Properties and Wear Behaviour of Stir Cast Aluminium Metal Matrix Composite // *A Review*. In-

ternational Journal of Engineering, Transactions A: Basics. 2022. V. 35, Iss. 4. P. 794–801.

7. Панфилов А.А., Прусов Е.С., Кечин В.А. *Металлургия алюмоматричных композиционных сплавов*. Владимир: Изд-во ВлГУ, 2017. 192 с.

8. Aynalem G.F. Processing Methods and Mechanical Properties of Aluminium Matrix Composites // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2020. Article ID 3765791. P. 1–19.

9. Прусов Е.С. Развитие принципов рециклинга литых металломатричных композитов // *Литейщик России*. 2018. № 11. С. 23–27.

10. Nishida Y., Izawa N., Kuramasu Y. Recycling of aluminum matrix composites // *Metallurgical and Materials Transactions A*. V. 30A. 1999. P. 839–844.

11. Nishida Y. Recycling of metal matrix composites // *Advanced Engineering Materials*. 2001. V. 5, Iss. 3. P. 315–317.

12. Ravi K.R., Pillai R.M., Pai B.C., Chakraborty M. Separation of matrix alloy and reinforcement from aluminum metal matrix composites scrap by salt flux addition // *Bulletin of Materials Science*. 2007. V. 30, N 4. P. 393–398.

13. Prusov E., Panfilov A. Influence of repeated remeltings on formation of structure of castings from aluminum matrix composite alloys. METAL 2013 – 22nd International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings. 2013. P. 1152–1156.

14. Carotenuto G., Gallo A., Nicolais L. Degradation of SiC particles in aluminium-based composites // *Journal of Materials Science*. 1994. V. 29. P. 4967–4974.

15. Braszczyńska-Malik K.N. Types of Component Interfaces in Metal Matrix Composites on the Example of Magnesium Matrix Composites // *Materials*. 2021. V. 14. Article No. 5182.

16. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2016615367, Расчет термодинамических характеристик металлургических реакций / Прусов Е.С., Тюленев Н.Ю. Заявка №2016612861 от 30.03.2016. Оpubл. 23.05.2016.

17. Kouzeli M., San Marchi C., Mortensen A. Effect of reaction on the tensile behavior of infiltrated boron carbide–aluminum composites // *Materials Science and Engineering A*. 2002. V. 337. P. 264–273.

18. Chawla K.K. *Composite Materials*. 3rd ed. Springer, New York, 2012. 542 p.

19. Lin Q., Shen P., Qiu F., Zhang D., Jiang Q. Wetting of polycrystalline B₄C by molten Al at 1173 and 1473K // *Scripta Materialia*. 2009. V. 60. P. 960–963.

20. Pyzik A.J., Beaman D.R. Al-B-C Phase development and effects on mechanical properties of B₄C/Al-derived composites // *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. V. 78, N 2. P. 305–312.

21. Hu Q., Guo W., Xiao P., Yao J. First-principles investigation of mechanical, electronic, dynamical, and thermodynamic properties of Al₃BC // *Physica B: Physics of Condensed Matter*. 2021. V. 616. Article No. 413127.

22. Viala J.C., Bouix J., Gonzalez G., Esnouf C. Chemical reactivity of aluminium with boron carbide // *Journal of Materials Science*. 1997. V. 32. P. 4559–4573.

Информация об авторах

Е. С. Прусов – кандидат технических наук, доцент Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.

В. Б. Деев – доктор технических наук, профессор Уханьского текстильного университета, профессор НИТУ «МИСиС».

А. В. Аборкин – кандидат технических наук, доцент Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.

Д. В. Бокарев – инженер Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.

Е. М. Лесив – кандидат технических наук, доцент Сибирского федерального университета.

References

1. Miracle, D. B. (2005). Metal matrix composites – from science to technological significance. *Composites Science and Technology*, 15–16(65), 2526–2540.

2. Ajay Kumar, P., Rohatgi, P. & Weiss, D. (2020). 50 Years of Foundry-Produced Metal Matrix Composites and Future Opportunities. *International Journal of Metalcasting*, 14, 291–317.

3. Reddy, P. V., Kumar, G. S., Krishnudu, D. M. & Rao, H. R. (2020). Mechanical and Wear Performances of Aluminium-Based Metal Matrix Composites: A Review. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 6, 83.

4. Sangeethkumar, E., Jaikumar, M., Sridath, K. M. N., Ramanathan, V. & Sathyamurthy, R. (2019). Tribological study on hybrid metal matrix composites for application in automotive sector. *Materials Research Express*, 5(6), 055703.

5. Das, D. K., Mishra, P. C., Singh, S. & Thakur, R. K. (2014). Properties of ceramic-reinforced aluminium matrix composites – a review. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 9, 12.
6. Kumar, D., Angra, S. & Singh, S. (2022). Mechanical Properties and Wear Behaviour of Stir Cast Aluminum Metal Matrix Composite. A Review. *International Journal of Engineering, Transactions A: Basics*, 4(35), 794–801.
7. Panfilov, A. A., Prusov, E. S. & Kechin, V. A. (2017). Metallurgiya alyumomatrichnykh kompozitsionnykh splavov. Vladimir: Izd-vo VIGU. P. 192. (In Russ.).
8. Aynalem, G. F. (2020). Processing Methods and Mechanical Properties of Aluminium Matrix Composites. *Advances in Materials Science and Engineering*, 3765791, 1–19.
9. Prusov, E. S. (2018). Razvitiye printsipov retsiklinga litykh metallomatrichnykh kompozitov. *Liteyshchik Rossii*, 11, 23–27. (In Russ.).
10. Nishida, Y., Izawa, N. & Kuramasu, Y. (1999). Recycling of aluminum matrix composites. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30A, 839–844.
11. Nishida, Y. (2001). Recycling of metal matrix composites. *Advanced Engineering Materials*, 3(5), 315–317.
12. Ravi, K. R., Pillai, R. M., Pai, B. C. & Chakraborty, M. (2007). Separation of matrix alloy and reinforcement from aluminum metal matrix composites scrap by salt flux addition. *Bulletin of Materials Science*, 4(30), 393–398.
13. Prusov, E. & Panfilov, A. (2013). Influence of repeated remeltings on formation of structure of castings from aluminum matrix composite alloys. *METAL 2013 – 22nd International Conference on Metallurgy and Materials*, Conference Proceedings, 1152–1156.
14. Carotenuto, G., Gallo, A. & Nicolais, L. (1994). Degradation of SiC particles in aluminium-based composites. *Journal of Materials Science*, 29, 4967–4974.
15. Braszczynska-Malik, K. N. (2021). Types of Component Interfaces in Metal Matrix Composites on the Example of Magnesium Matrix Composites. *Materials*, 14, 5182.
16. Svidetel'stvo o registratsii programmy dlya EVM RU 2016615367, Raschet termodinamicheskikh kharakteristik metallurgicheskikh reaktsiy / Prusov E.S., Tyulenev N.Yu. Zayavka N 2016612861 ot 30.03.2016. Opubl. 23.05.2016. (In Russ.).
17. Kouzeli, M., San Marchi, C. & Mortensen, A. (2002). Effect of reaction on the tensile behavior of infiltrated boron carbide–aluminum composites. *Materials Science and Engineering A*, 337, 264–273.
18. Chawla, K. K. (2012). *Composite Materials*. 3rd ed. Springer, New York. P. 542.
19. Lin, Q., Shen, P., Qiu, F., Zhang, D. & Jiang, Q. (2009). Wetting of polycrystalline B₄C by molten Al at 1173 and 1473K. *Scripta Materialia*, 60, 960–963.
20. Pyzik, A. J. & Beaman, D. R. (1995). Al-B-C Phase development and effects on mechanical properties of B₄C/Al-derived composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2(78), 305–312.
21. Hu, Q., Guo, W., Xiao, P. & Yao, J. (2021). First-principles investigation of mechanical, electronic, dynamical, and thermodynamic properties of Al₃BC. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 616, 413127.
22. Viala, J. C., Bouix, J., Gonzalez, G. & Esnouf, C. (1997). Chemical reactivity of aluminium with boron carbide. *Journal of Materials Science*, 32, 4559–4573.

Information about the authors

E. S. Prusov – Candidate of Technical Sciences, Assistant professor of the Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs.

V. B. Deev – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Wuhan Textile University, Professor of the NUST «MISIS».

A. V. Aborkin – Candidate of Technical Sciences, Assistant professor of the Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs.

D. V. Bokaryov – Engineer the Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs.

E. M. Lesiv – Candidate of Technical Sciences, Assistant professor 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 25.04.2022; одобрена после рецензирования 02.05.2022; принята к публикации 10.05.2022.

The article was received by the editorial board on 25 Apr. 22; approved after reviewing on 02 May. 22; accepted for publication on 10 May.22.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 621.791:621.771

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.015

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ДИФфуЗИОННЫХ БОРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦЕМЕНТОВАННОЙ СТАЛИ 30ХГСА

Сергей Геннадьевич Иванов^{1†}, Алексей Михайлович Гурьев², Михаил Алексеевич Гурьев³, Иван Владимирович Сентябов⁴, Евгения Владимировна Черных⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

² Уханьский текстильный университет, ул. ФангЖи, 1, 430073, Ухань, КНР

¹ serg225582@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249>

² gurievam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877>

³ gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787>

⁴ ru.0908@mail.ru

⁵ jane_5@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1128-8471>

Аннотация. В работе представлены исследования микроструктуры и микротвердости многокомпонентных диффузионных боридных покрытий, формирующихся на поверхности предварительно цементованной стали 30ХГСА. Диффузионные покрытия на предварительно цементованной 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 «TixotMet PRO». Показана целесообразность применения совмещенного с цементацией процесса многокомпонентного борирования. Предварительная цементация стали 30ХГСА позволяет получить более высокие показатели микротвердости, чем в случае комплексного бор-хром-титаносилицирования без предварительной цементации. При термической обработке поверхностная микротвердость диффузионного покрытия уменьшается с 1980 до 1160 HV_{0,1}. При этом толщина диффузионного покрытия увеличивается в 3 раза.

Ключевые слова: цементация, 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 структуры и свойств многокомпонентных диффузионных боридных покрытий, формирующихся на поверхности цементованной стали 30ХГСА // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 2. С. 267–275. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.015.

Original article

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF MULTICOMPONENT DIFFUSION BORIDE COATINGS FORMED ON THE SURFACE OF CEMENTED STEEL 30KhGSA

Sergey G. Ivanov^{1†}, Alexey M. Guryev², Mikhail A. Guryev³, Ivan V. Sentyabov⁴, Evgeniya V. Chernykh⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia

² Wuhan Textile University, FangZhi Road, 1, Wuhan, 430073, China

¹ serg225582@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249>

² gurievam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877>

³ gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787>

⁴ ru.0908@mail.ru

⁵ jane_5@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1128-8471>

Abstract. The paper presents studies of the microstructure and microhardness of multicomponent diffusion boride coatings formed on the surface of pre-hardened 30KhGSA steel. Diffusion coatings on pre-hardened 30KhGSA steel were obtained by simultaneous diffusion saturation with boron, chromium, titanium, and silicon. Metallographic analysis was carried out using metallographic microscope «Carl Zeiss Axio Observer Z1m» and the «ThixoMet PRO» software package. The expediency of using the multicomponent boriding process combined with cementation is shown. Preliminary carburizing of 30KhGSA steel makes it possible to obtain higher microhardness indices than in the case of complex boron-chromium-titanosiliconation without preliminary carburizing. During heat treatment, the surface microhardness of the diffusion coating decreases from 1980 to 1160 HV_{0.1}. In this case, the thickness of the diffusion coating is increased by 3 times.

Keywords: carburizing, boriding, borosiliconizing, 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). Investigation of the structure and properties of multicomponent diffusion boride coatings formed on the surface of cemented steel 30KhGSA. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 2(19), 267–275. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.02.015.

Введение

Технический прогресс во многих областях науки и техники непосредственно связан с повышением качеством стали. По данным международного металлургического общества значительные экономические потери в основном происходят из-за трения, коррозии и износа ответственных стальных деталей и инструмента. Для обеспечения новых высоких свойств сталей необходимо улучшать качество их поверхностных слоев, поскольку именно поверхность испытывает максимальные нагрузки и в наибольшей степени разрушается вследствие коррозии. В этой связи разработка и внедрение эффективных защитных покрытий, в том числе диффузионных является приоритетной задачей физического материаловедения.

В ряде случаев химико-термическая обработка (ХТО) оказывается единственно возможным средством получения требуемых эксплуатационных свойств детали и изделия в целом [1-3]. Наиболее предпочтительным методом ХТО является диффузионное борирование из-за своего широкого спектра применения в промышленности. При таком процессе поверхностного упрочнения образуется многофазный слой, состоящий из железа и боридов металлов. Формирование боридных слоев улучшает поверхностные свойства стали: твердость, износостойкость с точки зрения адгезии, истирания, поверхностная усталость, коррозионная стойкость в некоторых кислотных или щелочных средах.

Следует заметить, что наиболее эффективные износостойкие и коррозионностойкие слои

могут быть получены за счет многокомпонентного диффузионного боридного насыщения поверхности стали различными химическими элементами [4-9].

Так, например, авторами [10-12] теоретически и экспериментально проработана технология химико-термической обработки сталей с применением совмещенного диффузионного насыщения бором, хромом и титаном, что позволило достигнуть повышения механических и служебных свойств диффузионного слоя по сравнению с двухкомпонентным насыщением бором и хромом.

Результаты, полученные в [13] показали целесообразность дополнительного насыщения борированных слоев сталей легирующими элементами (Cr, V и Ti) с целью повышения коррозионной стойкости.

В работах [14, 15] изучены особенности кинетики формирования диффузионных слоев на поверхности углеродистых сталей в процессе боросилицирования. По сравнению с борированием использование боросилицирования более эффективно, так как повышает сопротивлению хрупкому разрушению диффузионно-упрочненных поверхностей деталей при их работе в условиях динамических воздействий в процессе изнашивания, а также значительного повышения коррозионной стойкости.

Целью настоящей работы являлось исследование структуры и свойств многокомпонентных диффузионных боридных покрытий, формирующихся на поверхности предварительно цементованной стали 30ХГСА. Данная работа

является продолжением исследований, начатых в [16].

В отличие от предыдущих исследований [16] получение комплексного многокомпонентного диффузионного насыщения происходило последовательно в два этапа. На первом этапе была произведена предварительная цементация стали 30ХГСА для повышения эксплуатационных характеристик диффузионного покрытия за счет создания более протяженной диффузионной зоны, полученной в процессе цементации. Далее, в ходе второго этапа химико-термической обработки проводилось многокомпонентное диффузионное насыщение поверхности стали, включающее нагрев и одно-временное насыщение такими элементами как бор, хром, титан и кремний.

Методика и материалы

Диффузионные покрытия на предварительно цементованных цилиндрических образцах из стали 30ХГСА диаметром 25 мм и высотой 40 мм получены одновременным диффузионным насыщением бором, хромом, титаном и кремнием.

Предварительную цементацию проводили в древесноугольном карбюризаторе по ГОСТ 2407-83. Процесс цементации производили в герметичном жаростойком контейнере в предварительно нагретой до 920 °С камерной печи типа СНОЛ, оснащенной ПИД-регулятором «Термодат 16-Е3», время насыщения составило 5 ч. После окончания времени насыщения, контейнер извлекали из печи, охлаждали на воздухе до комнатной температуры, распаковывали, извлекали цементованные образцы и промывали их в кипящем мыльно-содовом растворе. Затем промытые образцы шлифовали на шлифовальном станке со снятием слоя 0,1 мм для удаления дефектного поверхностного слоя, образующегося на поверхности сталей в процессе цементации [17]. После шлифовки опять промывали в кипящем мыльно-содовом растворе для удаления остатков СОЖ и протравливали в 15 % водном растворе соляной кислоты, затем в

10 % растворе каустической соды для активации поверхности.

В качестве насыщающей среды для процесса комплексного насыщения бором, хромом, титаном и кремнием использовали аналогичную, как и в предыдущей работе, обмазку следующего состава [16]: 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 24 ч. 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 [17-22].

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».

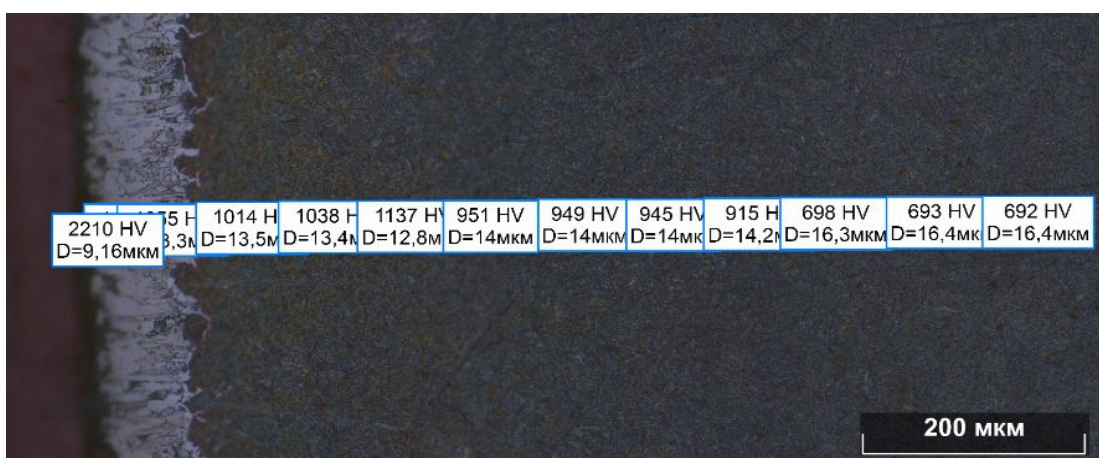
Металлографический анализ осуществляли при помощи металлографического микроскопа «Carl Zeiss Axio Observer Z1m» и программного комплекса «ThixoMet PRO» по методикам [23-29].

Результаты и обсуждения

Микроструктура полученных диффузионных покрытий представлена на рисунках 1 и 2. Графики распределения микротвердости по сечению диффузионного слоя представлены на рисунке 3.



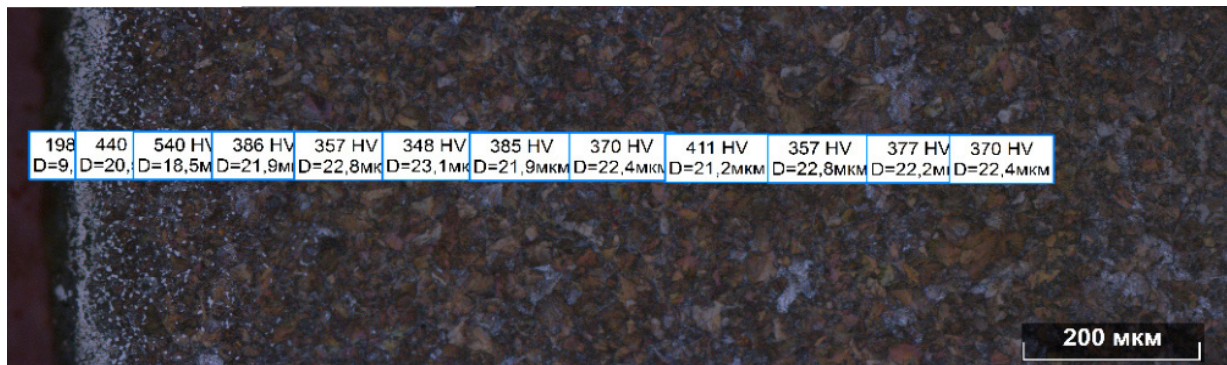
а)



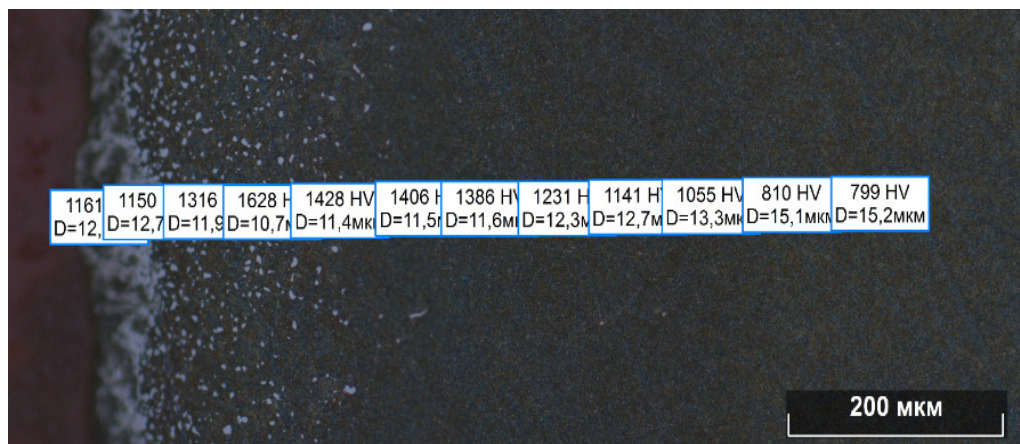
б)

Рис.1. Микроструктура диффузионного покрытия, полученного одновременным насыщением бором, хромом и титаном с отметками значений микротвердости по сечению диффузионного покрытия на предварительно цементованной 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 pre-hardened 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 предварительно цементованной 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 pre-hardened steel 30KhGSA: a) samples cooled in air, b) samples after quenching and tempering

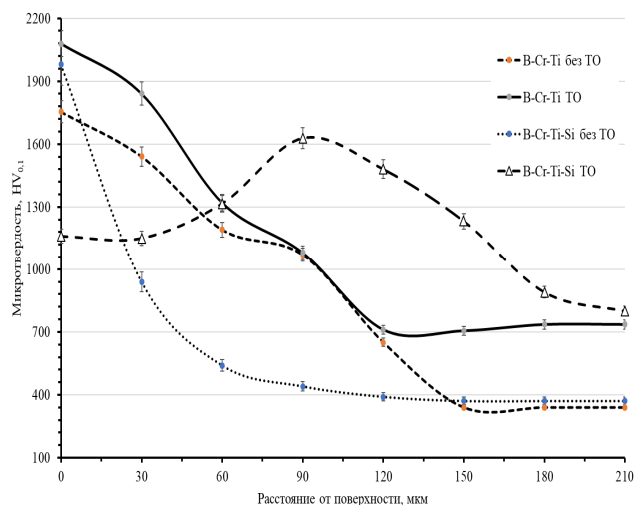


Рис.3. Распределение микротвердости по сечению диффузионного покрытия на предварительно цементованной стали 30ХГСА

Fig.3. Distribution of microhardness over the cross section of the diffusion coating on pre-hardened steel 30KhGSA

Заключение

Как видно из приведенных фотографий микроструктуры и графика распределения микротвердости, предварительная цементация стали 30ХГСА позволяет получить более высокие показатели микротвердости, чем в случае комплексного бор-хром-титаносилицирования без предварительной цементации. Кроме того, распределение микротвердости бор-хром-титаносилицированного слоя на предварительно цементованной стали 30ХГСА снижается от поверхности к сердцевине по экспоненциальному закону. В случае проведения последующей термической обработки, заключающейся в закалке с повторного нагрева до температуры 880 °С и охлаждении в масле с последующим низким отпуском при температуре 220 °С в течение 2 ч, поверхностная микротвердость диффузионного покрытия уменьшается с 1980 до 1160 HV_{0,1}. При этом толщина диффузионного покрытия увеличивается с 60 до 180 мкм, т.е. в 3 раза. Кроме того, необходимо отметить, что распределение микротвердости на предварительно цементованном бор-хром-титаносилицированном диффузионном покрытии после закалки плавно возрастает в направлении от поверхности к сердцевине и имеет максимум 1630 HV_{0,1} на глубине 90 мкм от поверхности, затем также плавно убывает. Такое распределение микротвердости более благоприятно с точки зрения повышения эксплуатационных характеристик упрочненных деталей бурового оборудования из стали 30ХГСА, так как позволяет высокопрочному диффузионному покрытию изнашиваться в первоначальные периоды эксплуатации, увеличивая, таким образом, площадь прилегания к контртелу, что позволяет снизить удельные поверхностные нагрузки на единицу площади контакта. В свою очередь, это благоприятно сказывается на повышении общего ресурса работы упрочненных деталей и всего механизма в целом.

Список литературы

1. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гармаева И.А. Диффузионные покрытия сталей и сплавов. Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2013. 221 с.
2. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. М.: Металлургия, 1985. 256 с.
3. Ворошнин Л.Г. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Спр. / Под ред. Л. С. Ляховича. М.: Металлургия, 1981. 424 с.
4. Ворошнин Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов: справочное пособие. Мн.: «Беларусь», 1981. 205 с.
5. Ляхович Л.С., Ворошнин Л.Г., Панич Г.Г., Щербаков Э.Д. Многокомпонентные диффузионные покрытия. Минск: Наука и техника, 1974. 288 с.
6. 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.
7. Sizov I.G., Mishigdorzhijn U.L., Makharov D.M. A study of thermocycling bor-aluminizing of carbon steels // Metal Science and Heat Treatment. 2012. V. 53, N 11-12. P. 592–597.
8. Сизов И.Г., Полянский И.П., Мишигдоржийн У.Л., Махаров Д.М. Влияние состава насыщающих обмазок на структуру и свойства бороалитированного слоя // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2013. № 1 (58). С. 22–25.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Тельдеков В.А., Гуревич Л.М. Структура и свойства формирующихся в расплавах многокомпонентных боридных и карбидных покрытий // Известия ВолГТУ. 2020. № 4(239). С. 69–75.

14. Ситкевич М.В., Старовойтова Е.М. Диффузионное насыщение стальных деталей элементами комплексов B-Si, B-C-N в порошках и обмазках без использования специального оборудования // Упрочняющие технологии и покрытия. 2006. № 11 (23). С. 19–24.
15. 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.
16. 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.
17. ASM Handbook, Volume 9: Metallography and Microstructures. 2004. P. 493–512.
18. 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.
19. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Черных Е.В., Иванова Т.Г. Химико-термическая обработка материалов для режущего инструмента. Известия высших учебных заведений // Черная металлургия. 2015. Т. 58, № 8. С. 578–582.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. 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.
26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. 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. Gur'yev, A. M., Ivanov, S. G. & Garmayeva, I. A. (2013). Diffuzionnyye pokrytiya staley i splavov. Barnaul: Izd-vo AltGTU. P. 221. (In Russ.).
2. Lakhtin, Yu. M. & Arzamasov, B. N. (1985). Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov. M.: Metallurgiya. P. 256. (In Russ.).
3. Voroshnin, L. G. (1981). Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov. Spr. Pod red. L. S. Lyakhovicha. M.: Metallurgiya. P. 424. (In Russ.).
4. Voroshnin, L. G. (1981). Boriding of industrial steels and cast irons: a reference guide. Mn.: "Belarus". P. 1981. (In Russ.).
5. Lyakhovich, L. S., Voroshnin, L. G., Panch, G. G. & Shcherbakov, E. D. (1974). Mnogokomponentnyye diffuzionnyye pokrytiya. Minsk: Nauka i tekhnika. P. 288. (In Russ.).
6. 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.
7. 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.
8. 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.).
9. 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.).
10. 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.).
11. 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.
12. 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.).
13. Tel'dekov, V. A. & Gurevich, L. M. (2020). Struktura i svoystva formiruyushchikhsya v rasplavakh mnogokomponentnykh boridnykh i karbidnykh pokrytiy. *Izvestiya VolGTU*, 4(239), 69–75. (In Russ.).
14. 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.).
15. Sitkevich, M. V., Starovoytova, E. M. & Kuz'menko, N. N. (2008). Ispol'zovaniye borirovaniya i borosilitsirovaniya pri razlichnykh parametrah dlya priyema svoystv staley. *Metallurgiya: respublikanskiy mezhdvostvennyy sbornik nauchnykh trudov. Minsk: BNTU*. 31, 342–349. (In Russ.).
16. Ivanov, S. G., Guryev, A. M., Guryev, M. A., Sentyabov, I. V. & Chernykh, E. V. (2022). Study of the influence of thermal diffusion borosilicization on the structure and properties of steel 30KhGSA. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 19(1), 132–139.
17. (2004). ASM Handbook, Volume 9: Metallography and Microstructures. P. 493–512.
18. Vlasova, O. A., Ivanov, S. G., Guriev, M. A., Kosheleva, E. A. & Guriev, A. M. (2007). Povysheniye prochnosti diffuzionnykh karboboridnykh pokrytiy termotsiklirvaniyem v protsesse ikh polucheniya. V sb.: Nauka i molodezh – 2007 (NiM – 2007). C. 110–112.
19. 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.).

20. 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 konstruksionnykh i instrumental'nykh staley. Pat. RU 2345175 S1, 27.01.2009. Zayavl. N 2007112368/02 ot 03.04.2007. (In Russ.).
21. Ivanov, S. G., Guriev, M. A., Ivanov, A. G. & Guriev, A. M. (2010). Ispol'zovaniye vkladyeniya legal'nykh elementov v obmazku protsessov kompleksnogo mnogokomponentnogo diffuzionnogo nasyshcheniya stali. *Sovremennyye naukoemykiye tekhnologii*, (7), 170–172. (In Russ.).
22. 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.).
23. Ivanov, S. G., Guriev, A. M., Rusakova, A. V., Guriev, M. A. & Starostenkov, M. D. (2013). Mikrostruktura poverkhnosti mnogokomponentnykh diffuzionnykh pokrytiy na osnove bora. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 10(1), 130–133. (In Russ.).
24. 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 kh12f1 posle tsementatsii v vakuume s primeneniym slozhnogo kompleksa "Thixomet PRO". *Polzunovskiy vestnik*, (2), 165–168. (In Russ.).
25. 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.).
26. Ivanov, S. G., Guriev, M. A., Guriev, A. M. & Romanenko, V. V. (2020). Fazovyy analiz boridnykh kompleksnykh diffuzionnykh sloeyev na uglerodistykh stalyakh pri pomoshchi tsvetnogo travleniya. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 17(1), 74–77. (In Russ.).
27. 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.
28. Guriev, A. M., Guriev, M. A., Zemlyakov, S. A. & Ivanov, S. G. (2020). Vyyavleniye osobennostey morfologii i sochetaniya sostava staleyemi chastnykh metallograficheskikh travleniy. Sbornik tezisov XVI Mezhdunarodnoy shkoly-seminara «Evolutsiya defektnykh struktur v kondensirovannykh sredakh». Pod red. M.D. Starostenkova, 83–84. (In Russ.).
29. 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 27.04.2022; одобрена после рецензирования 10.05.2022; принята к публикации 17.05.2022.

The article was received by the editorial board on 27 Apr. 22; approved after reviewing on 10 May. 22; accepted for publication on 17 May. 22.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<i>Аборкин А.В.</i>	258	<i>Крылова К.А.</i>	213
<i>Аглетдинов Э.А.</i>	227	<i>Куц Л.Е.</i>	243
<i>Баимова Ю.А.</i>	179, 213	<i>Лесив Е.М.</i>	258
<i>Безносюк С.А.</i>	157	<i>Маслова О.А.</i>	157
<i>Бокарёв Д.В.</i>	258	<i>Муслимова А.В.</i>	233
<i>Буйновский А.С.</i>	233	<i>Нефедов А.В.</i>	165
<i>Гостевкая А.Н.</i>	205	<i>Осинцев К.А.</i>	205
<i>Грачев Е.К.</i>	233	<i>Перинская И.В.</i>	243
<i>Громов В.Е.</i>	205	<i>Поletaев Г.М.</i>	188
<i>Грязнов А.С.</i>	221	<i>Полякова П.В.</i>	179
<i>Гурьев А.М.</i>	267	<i>Плотников В.А.</i>	221
<i>Гурьев М.А.</i>	267	<i>Проскуряков В.И.</i>	243
<i>Гусева А.В.</i>	221	<i>Прусов Е.С.</i>	258
<i>Данюк А.В.</i>	227	<i>Родионов И.В.</i>	243
<i>Деев В.Б.</i>	258	<i>Рябых А.В.</i>	157
<i>Захаров Ю.А.</i>	149	<i>Сафина Л.Р.</i>	213
<i>Иванов С.Г.</i>	267	<i>Семеновых А.Г.</i>	165
<i>Иванов Ф.И.</i>	149	<i>Сентябов И.В.</i>	267
<i>Иванов Ю.Ф.</i>	205	<i>Скорикина Н.А.</i>	165, 197
<i>Исакова Е.В.</i>	149	<i>Старостенков М.Д.</i>	233
<i>Карташов Е.Ю.</i>	233	<i>Тазиев Р.М.</i>	172
<i>Кащенко М.П.</i>	165, 197	<i>Чащина В.Г.</i>	165, 197
<i>Кащенко Н.М.</i>	165, 197	<i>Черных Е.В.</i>	267
<i>Клопотов А.А.</i>	233	<i>Чикина М.В.</i>	157
<i>Коновалов С.В.</i>	205	<i>Шлярова Ю.А.</i>	205
<i>Кошуро В.А.</i>	243	<i>Ясников И.С.</i>	227

AUTHOR'S INDEX

<i>Aborkin A.V.</i>	258	<i>Gostevksaya A.N.</i>	205
<i>Agletdinov E.A.</i>	227	<i>Grachev E.K.</i>	233
<i>Baimova J.A.</i>	179, 213	<i>Gromov V.E.</i>	205
<i>Beznosyuk S.A.</i>	157	<i>Gryaznov A.S.</i>	221
<i>Bokaryov D.V.</i>	258	<i>Guryev A.M.</i>	267
<i>Buynovsky A.S.</i>	233	<i>Guryev M.A.</i>	267
<i>Chashchina V.G.</i>	165, 197	<i>Guseva A.V.</i>	221
<i>Chernykh E.V.</i>	267	<i>Ivanov F.I.</i>	149
<i>Chikina M.V.</i>	157	<i>Ivanov S.G.</i>	267
<i>Danyuk A.V.</i>	227	<i>Ivanov Yu.F.</i>	205
<i>Deev V.B.</i>	258	<i>Isakova E.V.</i>	149

<i>Kartashov E.Yu.</i>	233	<i>Poletaev G.M.</i>	188
<i>Kashchenko M.P.</i>	165, 197	<i>Polyakova P.V.</i>	179
<i>Kashchenko N.M.</i>	165, 197	<i>Proskuryakov V.I.</i>	243
<i>Klopotov A.A.</i>	233	<i>Prusov E.S.</i>	258
<i>Konovalov S.V.</i>	205	<i>Rodionov I.V.</i>	243
<i>Koshuro V.A.</i>	243	<i>Ryabykh A.V.</i>	157
<i>Krylova K.A.</i>	213	<i>Safina L.R.</i>	213
<i>Kuts L.E.</i>	243	<i>Semenovkykh A.G.</i>	165
<i>Lesiv E.M.</i>	258	<i>Sentyabov I.V.</i>	267
<i>Maslova O.A.</i>	157	<i>Shliarova Yu.A.</i>	205
<i>Muslimova A.V.</i>	233	<i>Skorikova N.A.</i>	165, 197
<i>Nefedov A.V.</i>	165	<i>Starostenkov M.D.</i>	233
<i>Osintsev K.A.</i>	205	<i>Taziev R.M.</i>	172
<i>Perinskaya I.V.</i>	243	<i>Yasnikov I.S.</i>	227
<i>Plotnikov V.A.</i>	221	<i>Zakharov Yu.A.</i>	149

Отпечатано в типографии АлтГТУ. Адрес: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 46

Сдано в набор 18.06.2022 г. Подписано в печать 22.06.2022 г. Дата выхода в свет 30.06.2022 г.
Формат 60x84 1/8 Бумага офсет Гарнитура Таймс Печать цифровая
Усл. печ. л. 13,48 / Тираж 250 экз. Заказ № 17