

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ
ПРОБЛЕМЫ
СОВРЕМЕННОГО
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

Научный журнал
Издается с января 2004 г.

Том 19

Сентябрь 2022 г.

№ 3

Фундаментальные проблемы современного материаловедения

том 19 №3 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.nsmdu.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.3 (2022))

International specialized scientific journal
Issued quarterly
Published since January 2004

Founders:

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

Publisher:

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

Editor in chief

PhD, Hab., Professor Starostenkov M.D.

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

Sub-Editors

PhD, Hab., Professor Guriev A.M.

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

PhD, Hab., Professor Poletaev G.M.

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

Editorial board:

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

Editorial

Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia
www.nsmnds.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

- В.А. Плотников, Д.Г. Богданов, А.С. Богданов, А.А. Чепуров,
С.В. Макаров, В.Г. Винс, Е.И. Жимулев*
Теплопроводящие свойства монокристаллических и термобарически спеченных алмазных материалов.....287
- У.И. Янковская, П.В. Захаров, М.Д. Старостенков, А.В. Маркидонов, Е.А. Корзникова*
Поведение платины, армированной углеродной нанотрубкой, при сжимающей нагрузке.....295
- М.В. Логинова, А.В. Собачкин, А.А. Ситников, В.И. Яковлев, В.Ю. Филимонов,
А.Ю. Мясников, А.В. Градобоев*
Влияние гамма-облучения механокомпозитов Ti+Al на фазовый состав материалов при экстремальном термическом воздействии в проточном реакторе.....304
- С.Г. Мамылов, И.О. Ломовский, О.И. Ломовский*
Термическое взаимодействие кварцетина и глюкозы. Влияние механохимического воздействия. Квантово-химический расчет маршрутов реакции.....315
- С.А. Невский, В.Д. Сарычев, С.В. Коновалов, Ю.Ф. Иванов,
К.А. Осинцев, В.Е. Громов*
Механизм формирования границы раздела «высокоэнтропийное покрытие/подложка» при холодном переносе металла.....326
- В.Г. Кульков*
Зернограничный вклад в высокотемпературный фон внутреннего трения в металлах.....335
- Ю.Ф. Иванов, В.В. Шугуров, А.Д. Тересов, М.О. Ефимов, В.Е. Громов,
С.В. Коновалов, И.А. Панченко, Ю.А. Шлярова*
Влияние электронно-пучковой обработки на систему «пленка (B+Cr) – подложка (высокоэнтропийный сплав AlCrFeCoNi)».....343
- Г.М. Полетаев, И.В. Каракулова, В.В. Коваленко*
Молекулярно-динамическое исследование влияния примесей углерода и кислорода на скорость движения фронта кристаллизации в никеле.....353

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

Ю.П. Бесшапошников, Б.А. Гринберг, М.С. Пушкин, А.В. Иноземцев, А.М. Пацелов Оптимизация параметров сварки взрывом и структурные особенности композитов сталь – толстолистовой алюминий.....	362
К.А. Осинцев, С.В. Коновалов, Ю.Ф. Иванов, С.В. Воронин, И.И. Левин, В.С. Данилушкин, В.Е. Громов, И.А. Панченко Моделирование напряженно-деформированного состояния высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, обработанного электронным пучком.....	376
Ц. Чжэн, Ш. Мэй, С. Чжи, А.М. Гурьев, Ю. Фань, Б.Д. Лыгденов, М.А. Гурьев Исследование влияния борирования с редкоземельными элементами на свойства штамповой стали H13.....	384
Э.В. Галиева, А.А. Бикмухаметова, В.А. Валитов Формирование твердофазного соединения из разноименных сплавов на основе никеля ЭК61 и ЭП975.....	394
С.В. Панин, Д.Г. Буслович, Ц. Ло, Л.А. Корниенко, В.О. Алексенко Трибологические характеристики трехкомпонентных твердосмазочных композитов на основе полиэфиримида в условиях точечного и линейного трибоконтактов.....	402
Персоналия.....	411

CONTENTS

SECTION 1. CONDENSED MATTER PHYSICS

- V.A. Plotnikov, D.G. Bogdanov, A.S. Bogdanov, A.A. Chepurov,
S.V. Makarov, V.G. Vince, E.I. Zhimulev*
Heat-conducting properties of single-crystal and thermobaric sintered diamond materials.....287
- U.I. Yankovskaya, P.V. Zakharov, M.D. Starostenkov,
A.V. Markidonov, E.A. Korznikova*
Behavior of platinum reinforced with carbon nanotubes under compressive load.....295
- M.V. Loginova, A.V. Sobachkin, A.A. Sitnikov, V.I. Yakovlev,
V.Yu. Filimonov, A.Yu. Myasnikov, A.V. Gradoboev*
Effect of gamma-irradiation of Ti+Al mechanocomposites on the phase composition of materials
under extreme thermal exposure in a flow reactor.....304
- S.G. Mamylov, I.O. Lomovsky, O.I. Lomovsky*
Thermal interaction of quercetin and glucose. Influence of mechanochemical treatment.
Quantum-chemistry evaluation of reaction routes.....315
- S.A. Nevskii, V.D. Sarychev, S.V. Konovalov, Yu.F. Ivanov, K.A. Osintsev, V.E. Gromov*
The mechanism of formation of the interface "high-entropy coating/substrate"
during cold metal transfer.....326
- V.G. Kul'kov*
Grain boundary contribution to the high-temperature background of internal friction in metals.....335
- Yu.F. Ivanov, V.V. Shugurov, A.D. Teresov, M.O. Efimov, V.E. Gromov,
S.V. Konovalov, I.A. Panchenko, Yu.A. Shlyarova*
Effect of electron-beam treatment of «foil (B+Cr) – substrate (AlCrFeCoNi high entropy alloy)».....343
- G.M. Poletaev, I.V. Karakulova, V.V. Kovalenko*
Molecular dynamics study of the effect of carbon and oxygen impurities on the velocity
of the crystallization front in nickel.....353

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

<i>Yu.P. Besshaposhnikov, B.A. Greenberg, M.S. Pushkin, A.V. Inozemtsev, A.M. Patselov</i> Optimization of explosive welding parameters and structural features of steel – thick aluminum plate composites.....	362
<i>K.A. Osintsev, S.V. Konovalov, Yu.F. Ivanov, S.V. Voronin, I.I. Levin, V.S. Danilushkin, V.E. Gromov, I.A. Pahchenko</i> Stress-strain state modelling of the Al-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy alloy system after electron beam treatment.....	376
<i>Q. Zheng, Sh. Mei, Z. Xiao, A.M. Guryev, Y. Fan, B.D. Lygdenov, M.A. Guryev</i> Investigation of the influence of boriding with rare earth elements on the properties of H13 die steel....	384
<i>E.V. Galieva, A.A. Bismukhametova, V.A. Valitov</i> Formation of solid-phase joint from EK61 and EP975 nickel-based superalloys.....	394
<i>S.V. Panin, D.G. Buslovich, J. Luo, L.A. Kornienko, V.O. Alexenko</i> Tribological characteristics of three-component solid-lubricant composites based on polyetherimide under conditions of point and linear tribocontacts.....	402
<i>Personalia</i>	411

РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.2:549.211

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.001

ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЬНЫХ И ТЕРМОБАРИЧЕСКИ СПЕЧЕННЫХ АЛМАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Владимир Александрович Плотников^{1†}, Денис Григорьевич Богданов²,
Александр Сергеевич Богданов³, Алексей Анатольевич Чепуров⁴,
Сергей Викторович Макаров⁵, Виктор Генрихович Винс⁶, Егор Игоревич Жимулев⁷

^{1, 2, 3, 5} Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049, Барнаул, Россия

^{4, 7} Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр. Академика Коптюга, 3, 630090, Новосибирск, Россия

⁶ ООО «ВЕЛМАН», ул. Зеленая Горка, 1/3, 630060, Новосибирск, Россия

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

² bogdanov.d.g@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5890-4393>

³ alexsandr-bogdanov@mail.ru

⁴ achepurov@igm.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0778-2653>

⁵ makarov@phys.asu.ru

⁶ vgvins@gmail.com

⁷ ezhimulev@igm.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3100-7195>

Аннотация. Проведено исследование теплопроводности металлоалмазных композитов на основе алмазных порошков размером частиц 30–300 мкм. Композиционные металлоалмазные материалы получены в ходе термобарического спекания на беспрессовом аппарате высокого давления БАРС при температуре 1300 °С и давлении 5 ГПа. Разработанная методика проведения экспериментов позволила получить образцы объемом более 250 мм³. Установлено, что в отличие от монокристаллов алмаза, теплопроводность которых может достигать 2100 Вт/мК, теплопроводность металлоалмазного композита ниже и может достигать 490 Вт/мК. Характерно, что температурная зависимость коэффициента теплопроводности монокристаллов алмаза монотонно возрастающая, что соответствует фонному механизму теплопередачи. Теплопроводность металлоалмазных композитов является величиной эффективной и представляет собой комбинацию низкой теплопроводности металла связки и высокой теплопроводности микронных алмазных частиц с учетом весовых параметров. Очевидно, что теплопроводность зависит от наличия примесных атомов, особенно азота, в решетке алмазных монокристаллов, на которых осуществляется рассеяние фононов. Однако, существенное влияние на теплопроводность оказывают границы раздела, на которых также происходит рассеяние фононов. При наличии карбидообразующего элемента в исходной шихте теплопроводность композита возрастает в связи с образованием алмазного каркаса и хорошей смачиваемости карбида железа медью. Если в монокристаллах алмаза коэффициент теплопроводности растет при повышении температуры, то в металлоалмазном композите в интервале 50–300 °С он снижается. Такая зависимость коэффициента теплопроводности от температуры, очевидно, связана с конкурирующим вкладом фонного и электронного механизмов теплопроводности. Фонный механизм приводит к росту теплопроводности кристалла алмаза, напротив, электронный механизм теплопереноса при повышении температуры снижает теплопроводность в связи с увеличением сопротивления медной связки.

Ключевые слова: теплопроводность, алмазные материалы, термобарическое спекание, микротвердость.

Для цитирования: Плотников В.А., Богданов Д.Г., Богданов А.С., Чепуров А.А., Макаров С.В., Винс В.Г., Жимулев Е.И. Теплопроводящие свойства монокристалльных и термобарически спеченных алмазных материалов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 3. С. 287–294. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.001.

Original article

HEAT-CONDUCTING PROPERTIES OF SINGLE-CRYSTAL AND THERMOBARIC SINTERED DIAMOND MATERIALS

Vladimir A. Plotnikov^{1†}, Denis G. Bogdanov², Alexander S. Bogdanov³, Alexey A. Chepurov⁴, Sergey V. Makarov⁵, Victor G. Vince⁶, Egor I. Zhimulev⁷^{1, 2, 3, 5} Altai State University, Lenin Pr., 61, Barnaul, 656049, Russia^{4, 7} V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Koptyuga Str., 3, Novosibirsk, 630090, Russia⁶ LLC «VELMAN», Zelenaya Gorka Str., 1/3, Novosibirsk, 630060, Russia¹ plotnikov@phys.asu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-7051-1082>² bogdanov.d.g@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5890-4393>³ alexandr-bogdanov@mail.ru⁴ achepurov@igm.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0778-2653>⁵ makarov@phys.asu.ru⁶ vgvins@gmail.com⁷ ezhimulev@igm.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3100-7195>

Abstract. A study was made of the thermal conductivity of metal-diamond composites based on diamond powders with a particle size of 30-300 μm . Composite metal-diamond materials were obtained in the course of thermobaric sintering on a non-press high-pressure apparatus BARS at a temperature of 1300 $^{\circ}\text{C}$ and a pressure of 5 GPa. The developed technique for conducting experiments made it possible to obtain samples with a volume of more than 250 mm^3 . It has been established that, unlike diamond single crystals, whose thermal conductivity can reach 2100 W/mK, the thermal conductivity of a metal-diamond composite is lower and can reach 490 W/mK. Characteristically, the temperature dependence of the thermal conductivity coefficient of diamond single crystals is monotonically increasing, which corresponds to the phonon mechanism of heat transfer. The thermal conductivity of metal-diamond composites is an effective value and is a combination of the low thermal conductivity of the binder metal and the high thermal conductivity of micron-sized diamond particles, taking into account weight parameters. Obviously, the thermal conductivity depends on the presence of impurity atoms, especially nitrogen, in the lattice of diamond single crystals, on which phonons are scattered. However, the interfaces, on which phonon scattering also occurs, have a significant effect on the thermal conductivity. With the presence of a carbide-forming element in the initial charge, the thermal conductivity of the composite increases due to the formation of a diamond skeleton and good wettability of iron carbide by copper. If in single crystals of diamond the coefficient of thermal conductivity increases with an increase in temperature, then in a metal-diamond composite it decreases in the range of 50-300 $^{\circ}\text{C}$. This dependence of the thermal conductivity on temperature is obviously related to the competing contribution of the phonon and electronic mechanisms of thermal conductivity. The phonon mechanism leads to an increase in the thermal conductivity of the diamond crystal; on the contrary, the electronic mechanism of heat transfer reduces the thermal conductivity with increasing temperature due to an increase in the resistance of the copper bond.

Keywords: thermal conductivity, diamond materials, thermobaric sintering, microhardness.

For citation: Plotnikov, V. A., Bogdanov, D. G., Bogdanov, A. S., Chepurov, A. A., Makarov, S. V., Vince, V. G. & Zhimulev, E. I. (2022). Heat-conducting properties of single-crystal and thermobaric sintered diamond materials. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 3(19), 287–294. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.001.

Введение

Среди уникальных свойств алмазных материалов можно выделить высокую твердость, которая у некоторых типов алмазов может достигать 80-130 ГПа [1], и высокую теплопроводность, достигающей у монокристаллов алмаза 2200 Вт/(мК) [2]. Совокупность таких свойств позволяет рассматривать алмаз, как перспективный материал для получения высокопрочных композиционных материалов, а также эффективных теплоотводящих панелей, рабо-

тающих при повышенных тепловых и механических нагрузках. Проблема требует своего разрешения также в связи с увеличением плотности активных элементов интегральных микросхем, в которых происходит выделение большого количества тепла, локализованного в малых объемах. Для этого нужно создавать теплоотводящие материалы с теплопроводностью более 400 Вт/(мК) [3]. Известно, что промышленный выпуск высокотеплопроводных материалов освоил интервал теплопроводности 410-620 Вт/(мК) [4].

В настоящее время создание высокотеплопроводных алмазных подложек необходимых размеров проблематично. Использование детонационного наноалмаза для теплопроводящих подложек ограничено его чрезвычайно низкой теплопроводностью 5-7 Вт/(мК) [5]. Столь низкое значение коэффициента теплопроводности связывают с изменением механизма распространения тепла при переходе от микрочастиц алмаза к наночастицам в термобарически спеченном материале. Для композиционного материала на основе микроразмерных частиц алмаза теплопроводность обусловлена действием обычного механизма распространения фононов. В композитах из наночастиц алмаза фононы движутся квазибаллистически, а основной вклад в снижение теплопередачи вносит граница, точнее рассеяние фононов на границе [6]. Пока не решают эту проблему и композиционные подложки из нано- и микрокристаллов [7]. Решение проблемы высокотеплопроводных подложек возможно в виде мозаичных алмазных структур, где границы раздела уничтожаются в ходе последующего нанесения алмазной пленки с помощью CVD-технологии [8]. Однако в настоящее время это достаточно сложная техническая задача, заключающаяся в проблеме консолидации алмазных фрагментов в структурно однородную подложку, требующая к тому же больших затрат времени [8]. Следует все же отметить, что исследования в этой области, направленные на создание гибридных подложек из поли- и монокристаллов алмаза с последующим ростом алмазной пленки, привели к положительному эффекту [9].

Особенно активно ведутся исследования в области создания алмазных композиционных материалов при воздействии высоких температур и давлений с участием металлической и неметаллической связок [3, 10, 11]. Как правило, спекание алмазных частиц при высоких давлениях и температурах ведет к увеличению теплопроводности. Характерно, что наблюдаемому повышению теплопроводности металлоалмазного композита медь-алмаз до 900 Вт/(мК) при повышении размера алмазных зерен до нескольких сотен микрон (200 мкм и более) сопутствует образование алмазного каркаса. Использование кремния в качестве компонента шихты наноалмаз-кремний позволяет получить высокопрочные алмазсодержащий материалы, микротвердость которого может достигать 70 ГПа [10]. Теплопроводность композитов, полученных спеканием алмазных час-

тиц размером 100-450 мкм с медной или серебряной связкой, содержащей карбидообразующие добавки бора, хрома или кремния, может достигать 640-970 Вт/(мК) [11].

В этой связи, исследование металлоалмазных композиционных материалов, содержащих в качестве матрицы металлы с высокой теплопроводностью [3] является актуальной задачей.

Материалы и методы исследования

Термобарическое спекание металлоалмазной шихты осуществлялось на беспрессовом аппарате «Разрезная сфера» (БАРС) [12] в Институте геологии и минералогии СО РАН. Спекание проводилось при давлении 4 ГПа и температуре 1300 °С. Время термобарического воздействия при достижении максимальных параметров спекания составляло 60 секунд. Режим спекания был следующим: подъем давления, нагрев исследуемого образца, выдержка при заданных P-T параметрах, и быстрое охлаждение. Время закалки составляло 2-3 сек., что обусловлено эффективным водяным охлаждением внутренней ступени пуансонов аппарата БАРС.

Для приготовления металлоалмазных композиций порошковый алмаз – металлическая связка использовали микрокристаллы природного и синтетического алмаза, а также порошковые химически чистые Cu, Fe. Природные алмазы были представлены обломками более крупных кристаллов размером около 300 мкм. Синтетические алмазы кубоктаэдрического габитуса марки ISD 30/40 размером 30-40 мкм представляли собой типичный продукт НРНТ синтеза. Микрокристаллы алмаза перед экспериментом были предварительно очищены в кислоте HCl для удаления посторонних частиц с поверхности. Далее, под микроскопом были отсортированы алмазы с минимальным количеством дефектов и включений.

Теплопроводность алмазных материалов измерялась на установке ИТ-λ-400, модернизированной с учетом фактора формы.

Экспериментальные результаты

В таблице 1. Приведены данные по измерению теплопроводности высококачественного монокристалла алмаза и синтезированного в каталитической среде Fe-Ni-C монокристалла в температурном интервале 50-250 °С.

Таблица 1. Теплопроводность алмазных материалов

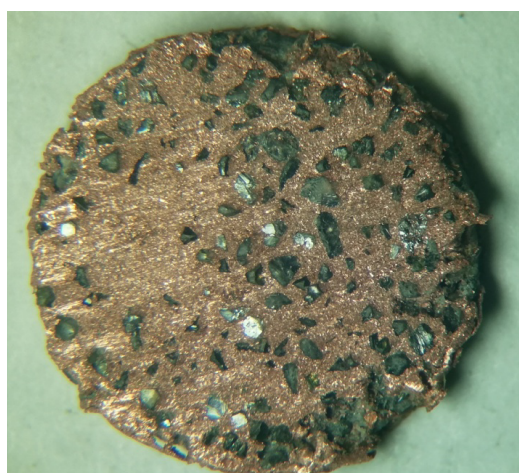
Table 1. Thermal conductivity of diamond materials

Температура, °С	Монокристалл алмаза (система Fe-Al-C)	Монокристалл алмаза (система Fe-Ni-C)	Металлоалмазный композит Cu-C(Fe)
	Коэффициент теплопроводности, λ , Вт/(мК)		
50	2089,0	606,7	468,0
75	1806,8	607,1	297,7
100	1739,6	584,0	265,7
125	2158,7	598,0	312,2
150	2334,1	681,9	322,5
175	2398,6	690,6	300,8
200	1956,2	717,4	249,7
225	2008,4	817,1	238,7
250	2271,3	744,7	237,84
среднее	2106,4	671,9	286,9

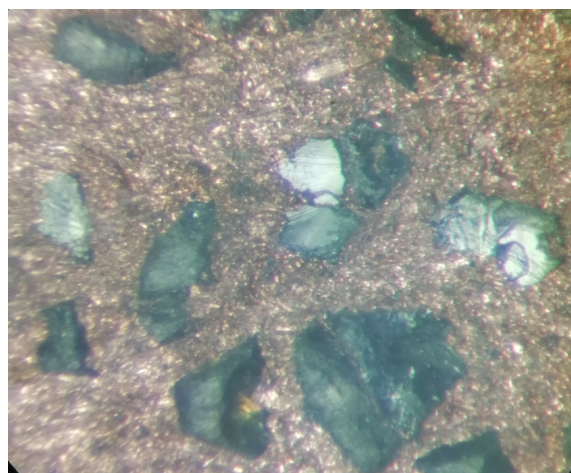
Как следует из данных табл.1, теплопроводность высококачественного монокристалла высока и при 50 °С составляет около 2089 Вт/(мК), в то время как теплопроводность синтетического кристалла значительно ниже – 606,7 Вт/(мК), а металлоалмазного композита заметно ниже – 486 Вт/мК. Характерна температурная зависимость коэффициента теплопроводности алмазных материалов. Если зависимость коэффициента теплопроводности от температуры в монокристаллах примерно одинакова – при повышении температуры до 250 °С теплопроводность обеих монокристаллов монотонно растет, то температурная зависимость

коэффициента теплопроводности металлоалмазного композита снижается.

На рис.1 представлена структура термобарически спеченного при давлении 4 ГПа и температуре 1300 °С металлоалмазного композиционного материала. Исходная шихта представляла собой смесь порошка природного алмаза с размером частиц 200-300 мкм, порошка синтетического алмаза с размером частиц 30-40 мкм, карбидообразующего железа и порошка меди. Можно отметить, что крупные кристаллы алмаза отделены друг от друга промежутками меди, соизмеримыми с размерами алмазных частиц.



а)



б)

Рис.1. Структура термобарически спеченного металлоалмазного композита: а – внешний вид образца диаметром 8 мм, б – распределение алмазных частиц природного и синтетического алмаза в медной связке. Исходная шихта содержала карбидообразующий элемент – железо

Fig.1. Structure of thermobaric sintered metal-diamond composite: a – appearance of a sample with a diameter of 8 mm; b – distribution of diamond particles of natural and synthetic diamond in a copper bond. The initial mixture contained a carbide-forming element – iron

В табл.2 приведены данные измерения теплопроводности и микротвердости термобарически спеченных макроскопических алмазных порошков при температуре 1300 °С и давлении

4 ГПа. Размер частиц природного порошка алмаза составлял 200-300 мкм, а размер частиц синтетического алмаза – 30-40 мкм.

Таблица 2. Тепловые и прочностные характеристики термобарически спеченных синтетических и природных порошков алмаза (λ – коэффициент теплопроводности)

Table 2. Thermal and strength characteristics of thermobaric sintered synthetic and natural diamond powders (λ is the thermal conductivity coefficient)

№ п/п	Образец	Время спекания, минуты	Температура измерения, °С	λ , Вт/(мК)	Параметры термобарического спекания	Микротвердость, ГПа
1	Cu-D(Fe)	10	50	468,0	P = 4 ГПа T = 1300 °С природные микроалмазы ~ 100% – железо	~ 10-12
2	Cu-D(Fe)	10	50	477,5	P = 4 ГПа T = 1300 °С природный алмазный порошок	~ 10-12
3	Cu-D(Cu,Fe)	10	50	309,5	P = 4 ГПа T = 1300 °С синтетический алмазный порошок	~ 9-11
4	Cu-D(Cu,Fe)	10	50	340,6	P = 4 ГПа T = 1300 °С природный – синтетический порошки алмаза (смесь 1:1)	~ 9-11
5	Cu-D(Cu)	3	50	452,5	P = 4 ГПа T = 1300 °С природный – синтетический порошки алмаза (смесь 1:1)	~ 7-9
6	Cu-D(Cu)	1	50	485,6	P = 4 ГПа T = 1300 °С природный – синтетический порошки алмаза (смесь 1:1)	~ 7-9
7	Cu-D(Cu)	2	50	490,0	P = 4 ГПа T = 1100 °С синтетический алмазный порошок	~ 7-9

Как следует из приведенных в табл.2 данных, коэффициент теплопроводности термобарически спеченных металлоалмазных образцов (T = 1300 °С, давление – 4 ГПа) может достигать величины 485,6 Вт/(мК), что заметно выше теплопроводности как чистой меди, равной 390 Вт/(мК), так и тем боле теплопроводности железа, равной примерно 45 Вт/(мК).

Обсуждение экспериментальных данных

Высокое значение коэффициента теплопроводности высококачественного кристалла

алмаза и одинаково монотонный характер зависимости коэффициента теплопроводности от температуры свидетельствует о классическом фонном механизме теплопроводности в обоих монокристаллах. Снижение величины теплопроводности в монокристалле, синтезированном в Fe-Ni среде, очевидно, обусловлено влиянием примесных атомов на рассеяние фононов. Обобщенные данные по коэффициенту теплопроводности наших материалов, приведенные в табл.3, позволяют хорошо проследить особенности переноса тепла в зависимости от

размеров слагающих композиционный материал алмазных частиц. То есть в последовательности значений теплопроводности монокристалла алмаза, синтезированного кристалла алмаза, термобарически спеченного металлоал-

мазного композиционного материала, термобарически спеченного детонационного алмаза отчетливо проявляется влияние границ раздела на рассеяние фононов.

Таблица 3. Теплопроводность алмазных материалов

Table 3. Thermal conductivity of diamond materials

Монокристалл алмаза (система Fe-Al-C)	Монокристалл алмаза (система Fe-Ni-C)	Металлоалмазный композит	Композит на основе детонационного алмаза
2089 Вт/мК	606,7 Вт/мК	485,6 Вт/мК	9 -18 Вт/мК

Характерно снижение теплопроводности при повышении температуры в металлоалмазных композитах. Согласно рис.1, алмазные частицы разделены друг от друга металлической (медной) средой, причем медные промежутки соизмеримы с размером алмазных частиц. В этой связи нельзя исключать влияние электронной подсистемы меди на эффективную теплопроводность металлоалмазного композита [11]. Согласно такому подходу теплопроводность композита при увеличении температуры должна увеличиваться, но при увеличении температуры растет электрическое сопротивление металлической связки, что приводит к снижению теплопроводности.

В табл.2 показано, что теплопроводность термобарически спеченные медь-алмазных композиционных материалов может достигать 490 Вт/мК, что значительно выше теплопроводности меди. Можно отметить, что на теплопроводность металлоалмазного композита оказывает влияние не только размер алмазных частиц [3], который в наших материалах варьировался в интервале 30-300 мкм, но и карбидообразующая добавка железа, позволившая достигнуть увеличения коэффициента теплопроводности до 460-480 Вт/мК. В цитируемой статье в качестве карбидообразующего металла использовался титан. Исходный гранулометрический состав синтетических кристаллов алмаза составлял – 30-40 мкм, а кристаллов природного алмаза – 200-300 мкм. Таким образом, как и в [3] максимальное значение теплопроводности металлоалмазных композитов Si-C можно получить при использовании монокристаллических алмазных порошков с размером алмазной частицы более 200 мкм. Очевидно, теплопроводность металлоалмазного композита является эффективной теплопроводностью, зависящей как от теплопроводности алмазной компоненты, так и от металла матрицы [3, 11, 13]. При

наличии карбидообразующего элемента в исходной шихте толщина карбидной оболочки не должна превышать 100 нм. В то же время карбидообразующая добавка в шихте способствует образованию алмазного каркаса, что приводит к повышению теплопроводности композита. Согласно модели дифференциальной эффективной среды [11] доля металлической составляющей в композите должно быть минимальной, а доля алмазной фазы в композите может достигать 90-95 % [3]. В отличие от композитов с изолированными алмазными частицами наиболее высокие значения теплопроводности получены в условиях формирования алмазного каркаса.

Заключение

Показано, что теплопроводность алмазных материалов при переходе от монокристаллов к металлоалмазным композитам значительно снижается, что обусловлено сменой преимущественного вклада в тепловое сопротивление рассеяния фононов на внутренних дефектах на преимущественное рассеяние на границе алмазный микроструктурный – металлическая связка. На примере металлоалмазных композитов продемонстрировано влияние на эффективную теплопроводность размера алмазных частиц, карбидообразующего элемента и медной матрицы.

Список литературы

1. Sumiya H., Toda N., Satoh S. Mechanical Properties of Synthetic Type IIa Diamond Crystal // *Diamond & Related Materials*. 1997. V. 6, N 12. P. 1841–1846.
2. Olson J.R., Pohl R.O., Vandersande J.W., Zoltan A., Anthony T.R., Banholzer W.F. Thermal conductivity of diamond between 170 and 1200 K

and the isotope effect // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47, N 22. P. 14850–14856.

3. Екимов Е.А., Суетин Н.В., Попович А.Ф. и др. Влияние микроструктуры и размера зерна на теплопроводность алмазных композитов, полученных при высоких давлениях // *Неорганические материалы*. 2008. Т. 44, № 3. С. 275–281.

4. Burgemeister E.A. Syndite-Its Thermal Conductivity above Room Temperature // *Ind. Diamond Rev.* 1980. P. 87–89.

5. Kidalov S.V., Shakhov F.M., Vul' A.Ya., Ozerin A.N. Grain-boundary heat conductance in nanodiamond composites // *Diamond & Related Materials*. 2010. 19. P. 976–980.

6. Шахов Ф.М., Мейлахс А.П., Эйдельман Е.Д. Изменение механизма распространения тепла при переходе от микро- к наночастицам // *Письма в ЖТФ*. 2016. Т. 42, № 5. С. 57–63.

7. Kidalov S.V., Shakhov F.M., Vul A.Ya. Thermal conductivity of sintered nanodiamonds and microdiamonds // *Diamond & Related Materials*. 2008. 17. P. 844–847.

8. Хмельницкий Р.А. Перспективы выращивания монокристаллического алмаза большого размера // *УФН*. 2015. Т. 185, № 2. С. 143–159.

9. Вихарев А.Л., Горбачев А.М., Духновский М.П., Мучников А.Б., Ратникова А.К., Федоров Ю.Ю. Комбинированные подложки из поли- и монокристаллического CVD-алмаза для алмазной электроники // *Физика и техника полупроводников*. 2012. Т. 46, № 2. С. 274–277.

10. Екимов Е.А., Громницкая Е.Л., Мазалов Д.А. и др. Микроструктура и механические свойства компактов наноалмаз-SiC // *ФТТ*. 2004. Т. 46, № 4. С. 734–736.

11. Абызов А.М., Кидалов С.В., Шахов Ф.М. Термическое сопротивление границы раздела фаз композита алмаз-медь с высокой теплопроводностью // *Физика твердого тела*. 2012. Т. 54, Вып. 1. С. 196–201.

12. Chepurov A.I., Tomilenko A.A., Zhimulev E.I., Sonin V.M., Chepurov A.A., Kovyazin S.V., Timina T.Yu., Surkov N.V. The conservation of an aqueous fluid in inclusions in minerals and their interstices at high pressures and temperatures during the decomposition of antigorite // *Russ. Geol. Geophys.* 2012. 53(3). P. 234–246.

13. Bogdanov D., Plotnikov V., Bogdanov A., Makarov S., Vins V., Yelisseyev A., Lin V., Chepurov A. Consolidation of nanocrystals of detonation diamonds at high-pressure high-temperature sintering // *International Journal of*

Refractory Metals & Hard Materials. 2018. 71. P. 101–105.

Информация об авторах

В. А. Плотников – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Алтайского государственного университета.

Д. Г. Богданов – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель Алтайского государственного университета.

А. С. Богданов – аспирант Алтайского государственного университета.

А. А. Чепуров – доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

С. В. Макаров – доктор физико-математических наук, декан Алтайского государственного университета.

В. Г. Винс – доктор физико-математических наук, директор ООО "ВЕЛ-МАН".

Е. И. Жимулев – доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

References

1. Sumiya, H., Toda, N. & Satoh, S. (1997). Mechanical Properties of Synthetic Type IIa Diamond Crystal. *Diamond & Related Materials*, 12(6), 1841–1846.

2. Olson, J. R., Pohl, R. O., Vandersande, J. W., Zoltan, A., Anthony, T. R. & Banholzer, W. F. (1993). Thermal conductivity of diamond between 170 and 1200 K and the isotope effect. *Phys. Rev. B*, 22(47), 14850–14856.

3. Ekimov, E. A., Suetin, N. V. & Popovich, A. F., et. al. (2008). Influence of microstructure and grain size on the thermal conductivity of diamond composites obtained at high pressures. *Neorganicheskiye materialy*, 3(44), 275–281. (In Russ.).

4. Burgemeister, E. A. (1980). Syndite-Its Thermal Conductivity above Room Temperature. *Ind. Diamond Rev.*, 87–89.

5. Kidalov, S. V., Shakhov, F. M., Vul', A. Ya. & Ozerin, A. N. (2010). Grain-boundary heat conductance in nanodiamond composites. *Diamond & Related Materials*, 19, 976–980.

6. Shakhov, F. M., Meilakhs, A. P. & Eidelman, E. D. (2016). Change in the mechanism of heat propagation during the transition from micro- to nanoparticles. *Pis'ma v ZhTF*, 5(42), 57–63. (In Russ.).
7. Kidalov, S. V., Shakhov, F. M. & Vul, A. Ya. (2008). Thermal conductivity of sintered nanodiamonds and microdiamonds. *Diamond & Related Materials*, 17, 844–847.
8. Khmel'nitsky, R. A. (2015). Prospects for Growing single-crystal large size diamond. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2(185), 143–159. (In Russ.).
9. Vikharev, A. L., Gorbachev, A. M., Dukhnovsky, M. P., Muchnikov, A. B., Ratnikova, A. K. & Fedorov Yu.Yu. (2012). Combined poly- and single-crystal CVD diamond substrates for diamond electronics. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 2(46), 274–277. (In Russ.).
10. Ekimov, E. A., Gromnitskaya, E. L. & Mazalov, D. A., et. al. (2004). Microstructure and mechanical properties of nanodiamond-SiC compacts, *Fizika tverdogo tela*, 4(46), 734–736. (In Russ.).
11. Abyzov, A. M., Kidalov, S. V. & Shakhov, F. M. (2012). Thermal resistance of the interface of a diamond-copper composite with high thermal conductivity, *Fizika tverdogo tela*, 1(54), 196–201. (In Russ.).
12. Chepurov, A. I., Tomilenko, A. A., Zhimulev, E. I., Sonin, V. M., Chepurov, A. A., Kovyazin, S. V., Timina, T. Yu. & Surkov, N. V. (2012). The conservation of an aqueous fluid in inclusions in minerals and their interstices at high pressures and temperatures during the decomposition of antigorite. *Russ. Geol. Geophys*, 53(3), 234–246.
13. Bogdanov, D., Plotnikov, V., Bogdanov, A., Makarov, S., Vins V., Yelisseyev A., Lin V. & Chepurov A. (2018). Consolidation of nanocrystals of detonation diamonds at high-pressure high-temperature sintering. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 71, 101–105.

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.

D. G. Bogdanov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Lecturer, Altai State University.

A. S. Bogdanov – Graduate Student, Altai State University.

A. A. Chepurov – Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Senior Researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

S. V. Makarov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Dean, Altai State University.

V. G. Vince – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Director of the LLC «VELMAN».

E. I. Zhimulev – Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Senior Researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

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

Статья поступила в редакцию 06.07.2022; одобрена после рецензирования 13.07.2022; принята к публикации 22.07.2022.

The article was received by the editorial board on 06 July 22; approved after reviewing on 13 July 22; accepted for publication on 22 July 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.913; 539.8

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.002

ПОВЕДЕНИЕ ПЛАТИНЫ, АРМИРОВАННОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКОЙ, ПРИ СЖИМАЮЩЕЙ НАГРУЗКЕ

Устина Ильдусовна Янковская¹, Павел Васильевич Захаров^{2†},
Михаил Дмитриевич Старостенков³, Артем Владимирович Маркидонов⁴,
Елена Александровна Корзникова⁵

¹ Алтайский государственный медицинский университет Минздрава России, пр. Ленина, 40, 656038, Барнаул, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ул. Политехническая, 29, 195251, Санкт-Петербург, Россия

³ Алтайский государственный технический университет им. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

⁴ Филиал Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева в г. Прокопьевске, ул. Ноградская, 19а, 653039, Прокопьевск, Россия

⁵ Уфимский государственный авиационный технический университет, ул. К. Маркса, 12, 450008, Уфа, Россия

² Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет им. В.М. Шукшина, ул. Владимира Короленко, 53, 659333, Бийск, Россия

[†] zalaevau@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6434-0747>

[†] zakharovpv1@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6410-1594>

[†] genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>

[†] markidonov_artem@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4566-528X>

[†] elena.a.korznikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5975-4849>

Аннотация. В данной работе посредством атомистического моделирования методом молекулярной динамики исследуются упругие свойства композита на основе Pt и УНТ, в случае внешнего интенсивного воздействия в ориентации кристалла <001> (одноосного сжатия) при четырех различных скоростях деформации. Результаты моделирования сравниваются с монокристаллом Pt. Модель представляла собой куб, содержащий более 5000 атома. Для формирования нанокompозита Pt-УНТ в монокристаллическую металлическую матрицу была помещена однослойная углеродная нанотрубка типа «зигзаг» с хиральными индексами (8,0), содержащая 320 атомов. Таким образом, объемная доля УНТ в композите Pt-УНТ составляет 5,8 %. Потенциалом взаимодействия всех частиц нанокompозита являлся многочастичный потенциал, полученный модифицированным методом погруженного атома. Механические напряжения рассчитываются на основе вириального напряжения. Результаты молекулярно-динамического моделирования получены в настоящей работе с использованием пакета программ LAMMPS. В работе было установлено повышение модуля Юнга и снижение прочности на сжатие нанокompозита Pt-УНТ по сравнению с чистой платиной. Предполагается, что модуль Юнга увеличился из-за высокой жесткости УНТ, а снижение прочности вероятно связано с укорачиванием атомных связей на границе Pt и CNT.

Ключевые слова: композит, УНТ, сжатие, молекулярная динамика, моделирование, интенсивное воздействие, модуль Юнга, LAMMPS, MEAM, скорость деформации.

Благодарности: ЕАК благодарит за поддержку проект РФФ № 21-12-00275. ПВЗ благодарит за поддержку Министерство просвещения РФ в рамках государственного задания АГПУ им. В.М. Шукшина на выполнение НИР № государственной регистрации темы 122050400046-8. Часть результатов работы получена с использованием вычислительных ресурсов Суперкомпьютерного центра Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

Для цитирования: Янковская У.И., Захаров П.В., Старостенков М.Д., Маркидонов А.В., Корзникова Е.А. Поведение платины, армированной углеродной нанотрубкой, при сжимающей нагрузке // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022. Т. 19, № 3. С. 295–303. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.002.

Original article

BEHAVIOR OF PLATINUM REINFORCED WITH CARBON NANOTUBES UNDER COMPRESSIVE LOAD**Ustina I. Yankovskaya¹, Pavel V. Zakharov^{2†}, Mikhail D. Starostenkov³, Artem V. Markidonov⁴, Elena A. Korznikova⁵**¹ Altai State Medical University of the Ministry of Health of Russia, Lenin Pr., 40, Barnaul, 656038, Russia² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Polytechnicheskaya Str., 29, St. Petersburg, 195251, Russia³ I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia⁴ Branch of the T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University in Prokopyevsk, Nogradskaya Str., 19a, Prokopyevsk, 653039, Russia⁵ Ufa State Aviation Technical University, K. Marx Str., 12, Ufa, 450008, Russia[†] Shukshin Altai State University for Humanities and Pedagogical University, V. Korolenko Str., 53, 659333, Biysk, Russia¹ zalaevau@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6434-0747>² zakharovpvl@rambler.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-6410-1594>³ genphys@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6326-7613>⁴ markidonov_artem@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4566-528X>⁵ elena.a.korznikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5975-4849>

Abstract. In this work, using atomistic modeling by the method of molecular dynamics, the authors reveal the elastic properties of a composite based on Pt and CNTs in the case of external action in the crystal orientation $\langle 001 \rangle$ (uniaxial observation) at four different strain rates. The simulation results are compared with a Pt single crystal. A cube containing over 5,000 atoms has been discovered. To form a Pt-CNT nanocomposite, a single-layer carbon nanotube of the “zigzag” type with chiral indices (8,0) containing 320 atoms was placed in a single-crystal metal matrix. Thus, the volume fraction of CNTs in the Pt-CNT composite is 5.8 %. The interaction potential of all particles of the nanocomposite was represented by a multipart potential obtained by a modified atom immersion method. Mechanical stresses are calculated from the virial stress. The results of molecular dynamics simulation in this work using the LAMMPS software package. In the work, an increased Young pressure and a decrease in the compressive density of the Pt-CNT nanocomposite compared to platinum were found. It is assumed that the Young's modulus increases due to the high rigidity of CNTs; the decrease in rigidity is probably associated with the shortening of atomic bonds at the interface between Pt and CNT.

Keywords: composite, CNT, compression deformation, molecular dynamics, modeling, intense impact, Young's modulus, LAMMPS, MEAM, strain rate.

Acknowledgments: EAK thanks for the support of the project of the Russian Science Foundation No. 21-12-00275. PVZ thanks the Ministry of Education Support of the Russian Federation within the framework of the state task of the ASPU. V.M. Shukshin for the implementation of research work No. state shock registration of the topic 122050400046-8. The part of results of the work were obtained using computational resources of Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University Supercomputing Center (www.spbstu.ru).

For citation: Yankovskaya, U. I., Zakharov, P. V., Starostenkov, M. D., Markidonov, A.V. & Korznikova, E. A. (2022). Behavior of platinum reinforced with carbon nanotubes under compressive load. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 3(19), 295–303. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.002.

Введение

Металлические композиты широко распространены в промышленности, например, в качестве сырья для различных типов конструктивных элементов. Хорошая коррозионная стойкость, высокая теплопроводность, низкая плотность и высокая жесткость – основные свойства этих материалов. Одними из наиболее перспективных материалов как функционального, так и конструкционного назначения являются композиты на основе металлической матрицы и низ-

коразмерных углеродных структур, например, углеродных нанотрубок (УНТ). Углеродные нанотрубки из-за их выдающейся прочности и жесткости [1] были признаны наиболее привлекательными армирующими элементами для металлических нанокompозитов.

Существуют фундаментальные проблемы при производстве металлических нанокompозитов, армированных УНТ с необходимыми механическими свойствами; это плохая дисперсия УНТ в металлических матрицах и относительно слабая адгезия на границе раздела металл-УНТ.

Чтобы справиться с этими проблемами, необходимы более обширные знания в атомистическом масштабе о характеристиках взаимодействия металл-УНТ и их влиянии на механическое поведение металлических нанокompозитов в условиях рабочей нагрузки.

В приведенных ниже работах рассматриваются различные материалы в качестве металлической матрицы для такого композита. В первую очередь это алюминиевые сплавы, например, в работах [2-4] были предприняты попытки диспергировать УНТ в алюминиевой матрице с использованием жидкофазных или твердотельных методов. Так в [2] доказали, что модуль Юнга достигает максимума около 103 ГПа при содержании УНТ 1,0%. Это значение на 41,3 % выше, чем у основного материала. Хорошая дисперсность УНТ сдерживает рост зерен Al при изготовлении композитов, вызывая упрочнение измельчения зерен. Композит Al-УНТ показал повышенную твердость по сравнению с образцами, не содержащими УНТ. Ли и др. в работе [5] использовали моделирование *ab initio*, основанное на теории функционала плотности, для исследования взаимодействий между листом графена и слоем алюминия (111) в системах C-Al NC для различных конфигураций интерфейса. Они получили дисперсионные соотношения и распределения электронной плотности для различных интерфейсных регистров и пришли к выводу, что прочностью связи на границе раздела C-Al NC можно управлять, вводя сжимающую плоскостную деформацию и/или удаляя некоторые атомные ряды вдоль определенных кристаллографических структур в направлении слоя Al (111). Такие изменения улучшили межфазную прочность от слабого вторичного взаимодействия C-Al до частично ковалентных связей.

В описанной работе [5] применялся метод атомистического моделирования для анализа свойств композита. С появлением суперкомпьютеров и высокопроизводительных численных инструментов несколько вычислительных методов были откалиброваны с использованием результатов экспериментальных испытаний и использованы для оценки механического поведения нанокompозитов. В наномасштабе распространено использование двух основных методов: методы *ab initio* и моделирование молекулярной динамики (МД).

Этой теме посвящено большое количество публикаций, которые акцентируются на компьютерном моделировании [6-13]. Благодаря

использованию атомарного разрешения МД также используется при разработке и тестировании новых композитных наноструктур с улучшенной межфазной адгезией и/или дисперсией нанонаполнителей. Например, используя МД, авторы [14] и [15] протестировали новые конструкции матриц в нанокompозитах графен-Al и графен-Ni соответственно. Чтобы улучшить передачу нагрузки в нанокompозитах графен-Cu, в работе [16] протестировали покрытие никелем графенового нанонаполнителя. В работе [17] использовался метод МД для проведения углубленного исследования морфологии взаимодействия между алюминием и графеном. Чтобы проверить влияние пористости на межфазную адгезию, исследователи в работе [18] использовали графдин в качестве нанонаполнителя в нано-композитах Cu. Кроме того применение метода молекулярной динамики позволяет изучить динамику кристаллической решетки при различных видах воздействия. В работах [19-21] рассматриваются биметаллические системы и их свойства, в том числе нелинейные возбуждения в решетке, что также может иметь место в композитах металл-УНТ.

В рассмотренных работах изучается поведение композитов металл-УНТ преимущественно при растяжении. Однако нанокompозиты, используемые в устройствах и системах, могут подвергаться как растяжению, так и сжатию. Поведение композитов УНТ-металл для большинства металлов при сжатии изучено гораздо меньше, чем при растяжении. Кроме того, УНТ при сжатии могут быть чувствительны к короблению и перегибу. В связи с этим в данной работе проведено исследование композита Pt-УНТ на сжатие. Выбор металлической матрицы в виде платины обусловлен ее уникальными свойствами и перспективами применения в медицине и электронике.

Методы

При построении модели сначала формировался монокристалл Pt (структура созданного монокристалла Pt состояла из гранцентрированной кубической решетки с постоянной решетки $a = 3,920 \text{ \AA}$). Кристалл имеет форму куба с размерами ребра $43,1541 \text{ \AA}$, количество атомов составляет 5324, направление осей соответствовало следующим кристаллографическим индексам: $x - \langle 100 \rangle$, $y - \langle 010 \rangle$, $z - \langle 001 \rangle$. Далее для моделирования нанокompозита

позита Pt-УНТ в монокристаллическую металлическую призму, вдоль оси z «просверлена» цилиндрическое отверстие диаметром $D = 8,4 \text{ \AA}$ и удалены все атомы металла внутри заданного цилиндрического пространства (см. рис.1). В это отверстие помещалась однослойная углеродная нанотрубка типа «zigzag» с хиральными индексами (8,0): длиной $L = 43,15 \text{ \AA}$, диаметром $D = 5,2 \text{ \AA}$ и количеством $N = 320$ атомов. Таким образом объемная доля УНТ в композите Pt-УНТ составляет 5,8 %. Все построения структуры осуществлялись посредством программы AtomsK [22].

Моделирование деформирующей нагрузки проводилось методом молекулярной динамики (МД). Крупномасштабный атомно-

молекулярный массивно-параллельный симулятор (LAMMPS) использовался для моделирования МД [23]. Он обладает всем необходимым для данной работы функционалом для моделирования и последующего анализа деформации нанокompозита. Для описания взаимодействия Pt-Pt, C-C и Pt-УНТ был выбран MEAM потенциал. Межатомный потенциал системы Pt-УНТ в рассматриваемом композите был разработан на основе формализма второго модифицированного метода вложенного атома ближайшего соседа (2NN MEAM) [24]. Визуализация результатов расчетов и их графическое представление для дальнейшего анализа осуществлялась с помощью OVITO [25].

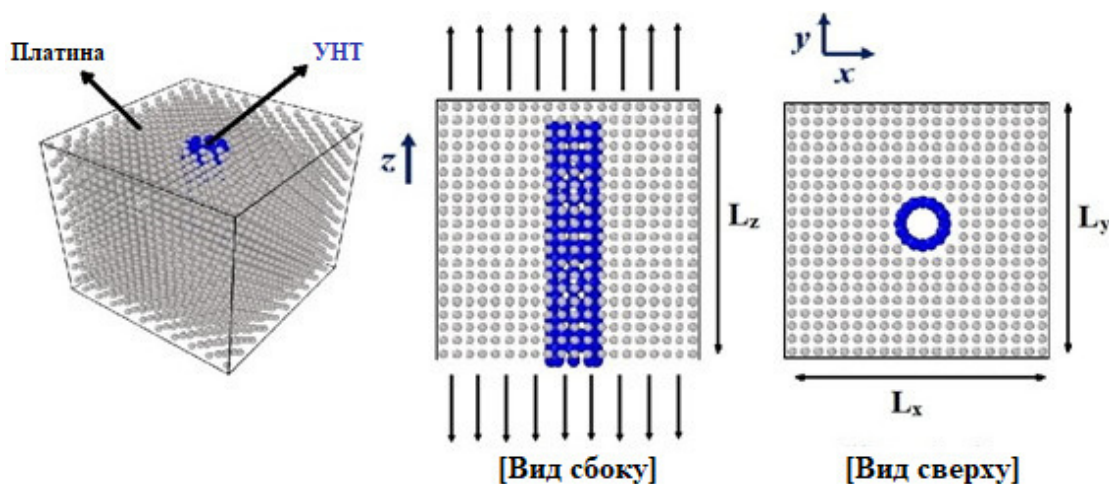


Рис.1. Модель кристалла Pt, армированного УНТ для моделирования методом МД

Fig.1. Model of a CNT-reinforced Pt crystal for modeling by the MD method

Моделирование деформирующей нагрузки началось с первоначального анализа уравнивания в течении 1 нс с временным шагом 1 фс и 20 000 временных шагов в ансамбле NPT с периодическими граничными условиями при температуре $T = 300 \text{ K}$ и $P = 0 \text{ Па}$, чтобы стабилизировать систему Pt-УНТ перед запуском анализа пошагового смещения. Таким образом, внутренние остаточные напряжения были сняты, а энергия упала до минимального значения.

К композиту во время моделирования сжатия прикладывалась нагрузка в направлении оси z со скоростью деформации $10^{-7}-10^{-9} \text{ пс}^{-1}$, что меньше, чем типичная скорость деформации, используемая в других аналогичных моделях [26, 27]. Это производилось целенаправленно, чтобы прийти к компромиссу между скоростью и точностью счета. При моделировании одноосного сжатия композита использо-

вался канонический ансамбль NVT при температуре 300 К, временном шаге 0,5 фс при выполнении 500000 временных шагов.

Механические напряжения рассчитываются на основе вириального напряжения следующим образом:

$$\sigma(r) = \frac{1}{\Omega} \sum_i \left[-m_i \dot{\mathbf{u}}_i \times \dot{\mathbf{u}}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r_{ij} \times f_{ij} \right], \quad (1)$$

где Ω — общий объем; m_i — масса атома i ; $\dot{\mathbf{u}}_i$ — производная по времени, которая относится к вектору смещения атома i относительно исходного положения; r_{ij} — расстояние между векторами положения r_i и r_j атомов i и j соответственно; f_{ij} — межатомная сила, действующая на атом i со стороны атома j [28]. Моделирование сжатия выполнялось до тех пор, пока деформация ϵ не достигала значения $-0,35$.

Результаты и обсуждения

Ниже приведены результаты влияния скорости деформации сжатия на основные характеристики композита Pt-УНТ. Рассматривалось изменение энергии (E , эВ), напряжения (σ , ГПа) и модуля Юнга при деформации. Изменение потенциальной энергии в зависимости от деформации показано на рис.2.

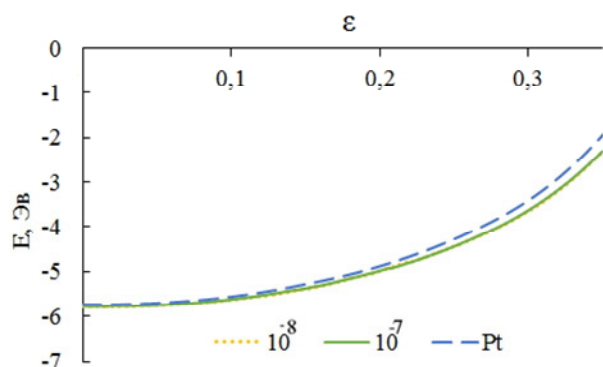


Рис.2. Изменение потенциальной энергии для чистой платины и Pt-УНТ при сжатии для различных скоростей

Fig.2. Change in potential energy for pure platinum and Pt-CNT during compression for different speeds

На рисунке выявлено возрастание потенциальной энергии в результате сжимающей нагрузки. Видно, кривые для всех скоростей деформации имеют параболическую (квадратичную) форму. При этом отметим, что скорость деформации не оказывает принципиального влияния на зависимость: кривые практически не различимы. Для сравнения приведена зависимость для чистой Pt при скорости 10^{-9} пс⁻¹. Очевидно, композит обладает несколько большей энергией связи на атом, чем чистый металл.

Кривая зависимости напряжения от деформации при различных скоростях при сжимающей нагрузке показана на рис.3. Мы видим, что начальная стадия напряжения возрастает практически линейно вплоть до 15 % независимо от скорости сжатия. На этом участке имеет смысл говорить о выполнении закона Гука и соответственно об упругой составляющей деформации. Далее при более высоких скоростях сжатия наблюдается снижение из-за возможного укорачивания атомных связей на границе металл-УНТ. И те скачки, которые наблюдаются в интервале $0,15 \leq \epsilon \leq 0,23$, говорят о некоторых фазовых изменениях в материале, при этом этот процесс влияет скорость деформации. С

уменьшением ее скорости фазовый переход смещается в сторону больших деформаций. Детальное изучение фазовых изменений будет предметом последующих работ в этом направлении.

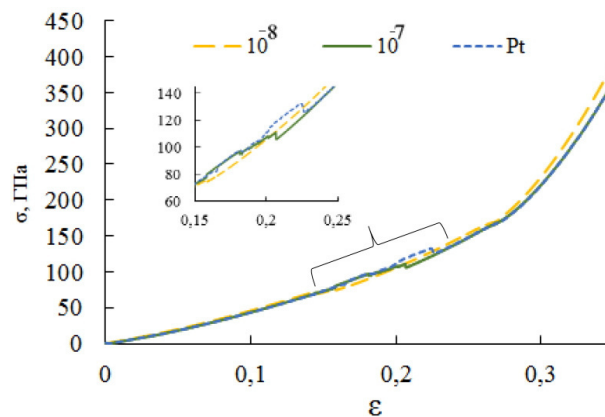


Рис.3. Зависимость напряжения от деформации для скоростей (10^{-8} , 10^{-7}) пс⁻¹ при сжимающей нагрузке

Fig.3. Stress versus strain for velocities (10^{-8} , 10^{-7}) ps⁻¹ when compressed

Модули Юнга для рассматриваемых случаев скоростей деформации были рассчитаны с помощью регрессионного анализа. В таблице 1 приведены результаты расчета Модуля Юнга при одноосном сжатии композита Pt-УНТ при различных скоростях деформации.

Таблица 1. Модуль Юнга Pt-УНТ при различных скоростях деформации

Table 1. Young's modulus of Pt-CNT at different strain rates

Скорость деформации (пс ⁻¹)	Модуль Юнга (В, ГПа)
10^{-7}	496,1
10^{-8}	494
10^{-9}	561,5
10^{-10}	480,3

Получено, что при одноосном сжатии модуль Юнга увеличился с включением УНТ в кристалл платины, максимальное увеличение получено при скорости сжатия 10^{-9} пс⁻¹. По сравнению с чистой платиной эластичность нанокompозита Pt-УНТ уменьшилась за счет УНТ.

Заключение

В данной работе МД-моделирование и потенциал МЕАМ использовались для изучения механического поведения нанокompозита Pt-УНТ и исследования влияния скорости деформации в случае одноосного сжатия. Результаты моделирования показали, что свойства материала зависят от скорости деформации: исследовано влияние скорости сжатия на энергию связи, модуль Юнга и упругое напряжение. Получен ряд результатов, свидетельствующих об увеличении модуля Юнга для композита Pt-УНТ в сравнении с чистой платиной при сжимающей нагрузке. Анализ влияния скорости деформации показал, что модуль упругости уменьшается при увеличении скорости деформации.

Список литературы

1. Iijima S. Synthesis of Carbon Nanotubes // *Nature*. 1991. N 354. P. 56–58.
2. Deng C.F., Wang D.Z., Zhang X.X., Li A.B. Processing and properties of CNT reinforced Al composites // *Mater. Sci. Eng.* 2007. A. N 444(1–2). P. 138–45.
3. Mortazavi M., Majzoobi G.H., Golikand A.N., Reihani A.C., Mortazavi S.Z., Gorji M.S. Fabrication and mechanical properties of MWCNTs-reinforced aluminum composites by hot extrusion // *Rare. Metals*. 2012. N 31(4). P. 372–8.
4. Choi H., Wang L., Cheon D., Lee W. Preparation by mechanical alloying of Al powders with single-, double-, and multi-walled carbon nanotubes for carbon/metal nanocomposites // *Compos. Sci. Technol.* 2013. N 74. P. 91–8.
5. Lee W., Jang S., Kim M.J., Myoung J.M. Interfacial interactions and dispersion relations in carbon-aluminum nanocomposite systems // *Nanotechnology*. 2008. N 19. P. 285701.
6. Guo Y., Guo W. Structural transformation of partially confined copper nanowires inside defected carbon nanotubes // *Nanotechnology*. 2006. N 17. P. 4726.
7. Sun F.W., Li H. Torsional Strain Energy Evolution of Carbon Nanotubes and Their Stability with Encapsulated Helical Copper Nanowires // *Carbon*. 2011. N 49. P. 1408–1415.
8. Wang L., Zhang H.W., Deng X.M. The influence of tube length, radius and chirality on the buckling behavior of single-walled carbon nanotubes filled with copper atoms // *J. Phys: Condens. Matter*. 2009. N 21. P. 305301.
9. Guo S.H., Zhu B.E., Ou X.D., Pan Z.Y., Wang Y.X. Deformation of gold-filled single-walled carbon nanotubes under axial compression // *Carbon*. 2010. N 48. P. 4129–4135.
10. Wang L., Zhang H.W., Zheng Y.G., Wang J.B., Zhang Z.Q. Formation of two conjoint fivefold deformation twins in copper nanowires with molecular dynamics simulation // *J. Appl. Phys.* 2008. N 92. P. 041913.
11. Inoue S., Matsumura Y. Molecular dynamics simulation of metal coating on single-walled carbon nanotube // *Chem. Phys. Lett.* 2008. N 464. P. 160–165.
12. Inoue S., Matsumura Y. Influence of metal coating on single-walled carbon nanotube: Molecular dynamics approach to determine tensile strength // *Chem. Phys. Lett.* 2009. N 469. P. 125–129.
13. Song H.-Y., Zha X.-W. Molecular dynamics study of effects of nickel coating on torsional behavior of single-walled carbon nanotube // *Phys. B. Condens. Matter*. 2011. N 406. P. 992–995.
14. Zhang L., Zhu Y., Li N., Rong Y., Xia H., Ma H. Atomistic simulation of Al-graphene thin film growth on polycrystalline Al substrate // *Appl. Surf. Sci.* 2018. N 433. P. 540–545.
15. Yazdandoost F., Boroujeni A.Y., Mirzaeifa R. Nanocrystalline nickel-graphene nanoplatelets composite: Superior mechanical properties and mechanics of properties enhancement at the atomistic level // *Phys. Rev. Mat.* 2017. N 1. P. 076001.
16. Montazeri A., Panahi B. MD-based estimates of enhanced load transfer in graphene/metal nanocomposites through Ni coating // *Appl. Surf. Sci.* 2018. N 457. P. 1072–1080.
17. Kumar S. Graphene engendered 2-D structural morphology of aluminium atoms: Molecular dynamics simulation study // *Mater. Chem. Phys.* 2017. N 202. P. 329–339.
18. Roman R., Cranford S. Strength and Toughness of Graphdiyne/Copper Nanocomposites // *Adv. Eng. Mater.* 2014. N 16. P. 862–871.
19. Zakharov P.V., Starostenkov M.D., Korznikova E.A., Lutsenko I.S., Dmitriev S.V. Excitation of Soliton-Type Waves in Crystals of the A₃B Stoichiometry // *Physics of the Solid State*. 2019. N 61(11). P. 2160–2166.
20. Zakharov P.V., Starostenkov M.D., Eremin A.M., Cherednichenko A.I. Discrete

breathers in the crystal CuAu // *Letters on Materials*. 2016. N 6(4). P. 294–299.

21. Zakharov P.V., Poletaev G.M., Starostenkov M.D., Cherednichenko A.I. Simulation of the shock waves propagation through the interface of bipartite bimetallic Ni-Al particles // *Letters on Materials*. 2017. N 7(3). P. 296–302.

22. Atomsk: A tool for manipulating and converting atomic data files Pierre Hirel // *Comput. Phys. Comm.* 2015. N 197. P. 212–219.

23. Information on LAMMPS Molecular Dynamics Simulator [Electronic resource] / Official site <http://lammps.sandia.gov>.

24. Jeong G.-U., Lee B.-J. Interatomic potentials for Pt-C and Pd-C systems and a study of structure-adsorption relationship in large Pt/graphene system // *Computational Materials Science*. 2020. N 185. P. 109946.

25. Stukowski A. Computational analysis methods in atomistic modeling of crystals // *J. Min. Metal & Mat. Soc.* 2013. N 66(3). P. 399–407.

26. Sankaranarayanan S., Bhethanabotla V., Joseph B. Molecular dynamics simulation of temperature and strain rate effects on the elastic properties of bimetallic pd-pt nanowires // *Phys. Rev. B*. 2007. No. 76(13).

27. Setoodeh A.R., Attariani H., Khosrownejad M. Nickel nanowires under uniaxial loads: A molecular dynamics simulation study // *Comput. Mater. Sci.* 2008. N 44(2). P. 378–84.

28. Lee S., Park J., Yang J., Lu W. Molecular dynamics simulations of the traction-separation response at the interface between pvdf binder and graphite in the electrode of li-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2014. N 161(9). P. A1218–A23.

29. Evazzade I., Lobzenko I., Golubev O., Korznikova E. Two-phase tension of a carbon nanotube // *Journal of Micromechanics and Molecular Physics*. 2014. N 5. P. 2050001.

30. Evazzade I., Lobzenko I.P., Saadatmand D., Korznikova E.A., Zhou K., Liu B., Dmitriev S.V. Graphene nanoribbon as an elastic damper // *Nanotechnology*. 2018. N 29. P. 215704.

31. Korznikova E.A., Rysaeva L.K., Savin A.V., Soboleva E.G., Ekomasov E.G., Ilgamov M.A., Dmitriev S.V. Chain model for carbon nanotube bundle under plane strain conditions // *Materials*. 2019. N 12. P. 3951.

32. Rysaeva L.K., Bachurin D.V., Murzaev R.T., Abdullina D.U., Korznikova E.A., Mulyukov R.R., Dmitriev S.V. Evolution of the carbon nanotube bundle structure under biaxial and shear

strains // *Facta Universitatis, Series: Mechanical Engineering*. 2020. N 18. P. 525–536.

33. Savin A.V., Korznikova E.A., Dmitriev S.V., Soboleva E.G. Graphene nanoribbon winding around carbon nanotube // *Computational Materials Science*. 2017. N 135. P. 99–108.

Информация об авторах

У. И. Янковская – преподаватель Алтайского государственного медицинского университета Министерства здравоохранения Российской Федерации.

П. В. Захаров – доктор физико-математических наук, профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, профессор.

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

А. В. Маркидонов – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой филиала Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева в г. Прокопьевске.

Е. А. Корznikova – доктор физико-математических наук, профессор Уфимского государственного авиационного технического университета.

References

1. Iijima, S. (1991). Synthesis of Carbon Nanotubes. *Nature*, 354, 6348, 56–58.

2. Deng, C. F., Wang, D. Z., Zhang, X. X. & Li, A. B. (2007). Processing and properties of CNT reinforced Al composites. *Mater Sci Eng A*, 444(1–2), 138–45.

3. Mortazavi, M., Majzoobi, G. H., Golikand, A. N., Reihani, A. C., Mortazavi, S. Z. & Gorji, M. S. (2012). Fabrication and mechanical properties of MWCNTs-reinforced aluminum composites by hot extrusion. *Rare Metals*, 31(4), 372–8.

4. Choi, H., Wang, L., Cheon, D. & Lee, W. (2013). Preparation by mechanical alloying of Al powders with single-, double-, and multi-walled carbon nanotubes for carbon/metal nanocomposites. *Compos Sci. Technol.*, 74, 91–8.

5. Lee, W., Jang, S., Kim, M. J. & Myoung, J. M. (2008). Interfacial interactions and dispersion relations in carbon-aluminum nanocomposite systems. *Nanotechnology*, 19, 285701.

6. Guo, Y. & Guo, W. (2006). Structural transformation of partially confined copper nanowires inside defected carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 17, 4726.
7. Sun, F. W. & Li, H. (2011). Torsional Strain Energy Evolution of Carbon Nanotubes and Their Stability with Encapsulated Helical Copper Nanowires. *Carbon*, 49, 1408–1415.
8. Wang, L., Zhang, H. W. & Deng, X. M. (2009). The influence of tube length, radius and chirality on the buckling behavior of single-walled carbon nanotubes filled with copper atoms. *J. Phys: Condens Matter*, 21, 305301.
9. Guo, S. H., Zhu, B. E., Ou, X. D., Pan, Z. Y. & Wang, Y. X. (2010). Deformation of gold-filled single-walled carbon nanotubes under axial compression. *Carbon*, 48, 4129–4135.
10. Wang, L., Zhang, H. W., Zheng, Y. G., Wang, J. B. & Zhang, Z. Q. (2008). Formation of two conjoint fivefold deformation twins in copper nanowires with molecular dynamics simulation. *J. Appl. Phys.*, 92, 041913.
11. Inoue, S. & Matsumura, Y. (2008). Molecular dynamics simulation of metal coating on single-walled carbon nanotube. *Chem. Phys. Lett.*, 464, 160–165.
12. Inoue, S. & Matsumura, Y. (2009). Influence of metal coating on single-walled carbon nanotube: Molecular dynamics approach to determine tensile strength. *Chem. Phys. Lett.*, 469, 125–129.
13. Song, H.-Y. & Zha, X.-W. (2011). Molecular dynamics study of effects of nickel coating on torsional behavior of single-walled carbon nanotube. *Phys. B. Condens. Matter*, 406, 992–995.
14. Zhang, L., Zhu, Y., Li N., Rong, Y., Xia, H. & Ma, H. (2018). Atomistic simulation of Al-graphene thin film growth on polycrystalline Al substrate. *Appl. Surf. Sci.*, 433, 540–545.
15. Yazdandoost, F., Boroujeni, A. Y. & Mirzaeifa, R. (2017). Nanocrystalline nickel-graphene nanoplatelets composite: Superior mechanical properties and mechanics of properties enhancement at the atomistic level. *Phys. Rev. Mat.*, 1, 076001.
16. Montazeri, A. & Panahi B. (2018). MD-based estimates of enhanced load transfer in graphene/metal nanocomposites through Ni coating. *Appl. Surf. Sci.*, 457, 1072–1080.
17. Kumar, S. (2017). Graphene engendered 2-D structural morphology of aluminium atoms: Molecular dynamics simulation study. *Mater. Chem. Phys.*, 202, 329–339.
18. Roman, R. & Cranford, S. (2014). Strength and Toughness of Graphdiyne/Copper Nanocomposites. *Adv. Eng. Mater.*, 16, 862–871.
19. Zakharov, P. V., Starostenkov, M. D., Korznikova, E. A., Lutsenko, I. S. & Dmitriev, S. V. (2019). Excitation of Soliton-Type Waves in Crystals of the A₃B Stoichiometry. *Physics of the Solid State*, 61(11), 2160–2166.
20. Zakharov, P. V., Starostenkov, M. D., Eremin, A. M. & Cherednichenko, A. I. (2016). Discrete breathers in the crystal CuAu. *Letters on Materials*, 6(4), 294–299.
21. Zakharov, P. V., Poletaev, G. M., Starostenkov, M. D. & Cherednichenko A. I. (2017). Simulation of the shock waves propagation through the interface of bipartite bimetallic Ni-Al particles. *Letters on Materials*, 7(3), 296–302.
22. Atomsk: A tool for manipulating and converting atomic data files Pierre Hirel (2015). *Comput. Phys. Comm.*, 197, 212-219.
23. Information on LAMMPS Molecular Dynamics Simulator [Electronic resource] / Official site <http://lammps.sandia.gov>.
24. Jeong, G.-U. & Lee, B.-J. (2020). Interatomic potentials for Pt-C and Pd-C systems and a study of structure-adsorption relationship in large Pt/graphene system. *Computational Materials Science*, 185, 109946.
25. Stukowski, A. (2013). Computational analysis methods in atomistic modeling of crystals. *J Min Metal & Mat Soc.*, 66(3), 399–407.
26. Sankaranarayanan, S., Bhethanabotla, V. & Joseph, B. (2007). Molecular dynamics simulation of temperature and strain rate effects on the elastic properties of bimetallic Pd-Pt nanowires. *Phys. Rev. B.*, 76(13).
27. Setoodeh, A. R., Attariani, H. & Khosrownejad, M. (2008). Nickel nanowires under uniaxial loads: A molecular dynamics simulation study. *Comput. Mater. Sci.*, 44(2), 378–84.
28. Lee, S., Park, J., Yang, J. & Lu, W. (2014). Molecular dynamics simulations of the traction-separation response at the interface between pvdf binder and graphite in the electrode of Li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 161(9), A1218–A23.
29. Evazzade, I., Lobzenko, I., Golubev, O. & Korznikova E. (2020). Two-phase tension of a carbon nanotube. *Journal of Micromechanics and Molecular Physics*, 5, 2050001.

30. Evazzade, I., Lobzenko, I. P., Saadatmand, D., Korznikova, E. A., Zhou, K., Liu, B. & Dmitriev, S. V. (2018). Graphene nanoribbon as an elastic damper. *Nanotechnology*, 29, 215704.

31. Korznikova, E. A., Rysaeva, L. K., Savin, A. V., Soboleva, E. G., Ekomasov, E. G., Ilgamov, M. A. & Dmitriev S. V. (2019). Chain model for carbon nanotube bundle under plane strain conditions. *Materials*, 12, 3951.

32. Rysaeva, L. K., Bachurin, D. V., Murzaev, R. T., Abdullina, D. U., Korznikova, E. A., Mulyukov, R. R. & Dmitriev, S. V. (2020). Evolution of the carbon nanotube bundle structure under biaxial and shear strains. *Facta Universitatis, Series: Mechanical Engineering*, 18, 525–536.

33. Savin, A. V., Korznikova, E. A., Dmitriev, S. V. & Soboleva E. G. (2017). Graphene nanoribbon winding around carbon nanotube. *Computational Materials Science*, 135, 99–108.

Information about the authors

U. I. Yankovskaya – Lecturer, Altai State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation.

P. V. Zakharov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

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

A. V. Markidonov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of Department Branch of the T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University in Prokopyevsk.

E. A. Korznikova – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Ufa State Aviation Technical University.

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

Статья поступила в редакцию 08.07.2022; одобрена после рецензирования 15.07.2022; принята к публикации 25.07.2022.

The article was received by the editorial board on 08 July 22; approved after reviewing on 15 July 22; accepted for publication on 25 July 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.12.043

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.003

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ Ti+Al НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНОМ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

**Марина Владимировна Логинова^{1†}, Алексей Викторович Собачкин²,
Александр Андреевич Ситников³, Владимир Иванович Яковлев⁴,
Валерий Юрьевич Филимонов⁵, Андрей Юрьевич Мясников⁶,
Александр Васильевич Градобоев⁷**

^{1, 2, 3, 4, 5, 6} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

⁶ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, 630128, Новосибирск, Россия

⁷ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, 634050, Томск, Россия

¹ logi_m@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-6518-3598>

² sobalvi@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9159-1122>

³ sitalan@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4023-0869>

⁴ yak1961@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5635-5981>

⁵ vyfilimonov@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0229-7058>

⁶ myasnikov-andre@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3289-9087>

⁷ gradoboev1@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2803-5972>

Аннотация. Проведен анализ экспериментальных данных, полученных при экстремальном термическом воздействии в проточном реакторе импульсного действия механокомпози́тов состава Al + Ti без γ -облучения и γ -облученных механоактивированных прекурсоров разного гранулометрического состава. Для получения прекурсоров проводили механическую активацию порошковой смеси в планетарной шаровой мельнице «Активатор-2SL» с энергонапряженностью 50 г и временем активации 7 минут. Облучение механокомпози́тов γ -квантами осуществляли на стационарной установке «Исследователь» (изотоп ^{60}Co) с накопленной дозой $D\gamma = 5,5 \cdot 10^4$ Гр. Далее были проведены экспериментальные исследования по ударно-волновому синтезу подготовленных прекурсоров. Экспериментальные исследования по экстремальному термическому воздействию на полученные прекурсоры проводили на разработанном в лаборатории ПНИЛ СВС им. В.В. Евстигнеева АлтГТУ (Россия, г. Барнаул) экспериментально-диагностическом комплексе, включающем в себя проточный реактор импульсного действия и устройство для улавливания продуктов реакции. Выявлено, что предварительное воздействие γ -облучения с дозой $5,5 \cdot 10^4$ Гр на механоактивированные прекурсоры практически не влияет на качественный фазовый состав продуктов реакции, полученных при ударно-волновом воздействии в проточном реакторе импульсного действия. Продукты реакции содержат аморфизированный Al, недореагировавший Ti, интерметаллические соединения TiAl, TiAl₃ и Ti₃Al, а также зародыши метастабильных фаз или твердых растворов на основе Ti, находящихся в неравновесном слабоупорядоченном состоянии. Влияние на количественное содержание фаз в конечных продуктах оказывает дополнительное воздействие γ -облучения на прекурсоры Ti + Al и варьирование их гранулометрическим составом.

Ключевые слова: порошковая смесь, механоактивация, гамма-облучение, прекурсоры, механокомпози́ты, проточный реактор, ударно-волновой синтез, экстремальное термическое воздействие, рентгеновская дифрактометрия, фазовый состав, аморфное состояние.

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

Для цитирования: Логинова М.В., Собачкин А.В., Ситников А.А., Яковлев В.И., Филимонов В.Ю., Мясников А.Ю., Градобоев А.В. Влияние гамма-облучения механокомпози́тов Ti+Al на фазовый состав материалов при экстремальном термическом воздействии в проточном реакторе // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022. Т. 19, № 3. С. 304–314. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.003.

Original article

EFFECT OF GAMMA-IRRADIATION OF Ti+Al MECHANOCOMPOSITES ON THE PHASE COMPOSITION OF MATERIALS UNDER EXTREME THERMAL EXPOSURE IN A FLOW REACTOR

Marina V. Loginova^{1†}, Alexey V. Sobachkin², Alexander A. Sitnikov³, Vladimir I. Yakovlev⁴, Valeriy Yu. Filimonov⁵, Andrey Yu. Myasnikov⁶, Alexander V. Gradoboev⁷

^{1, 2, 3, 4, 5, 6} I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia

⁶ Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Kutateladze Str., 18, Novosibirsk, 630128, Russia

⁷ National Research Tomsk Polytechnic University, pr. Lenina, 30, Tomsk, 634050, Russia

¹ logi_m@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-6518-3598>

² sobalvi@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9159-1122>

³ sitalan@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4023-0869>

⁴ yak1961@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5635-5981>

⁵ vyfilimonov@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0229-7058>

⁶ myasnikov-andre@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3289-9087>

⁷ gradoboev1@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2803-5972>

Abstract. The analysis of experimental data obtained under extreme thermal exposure in a pulsed flow reactor of mechanocomposites of the composition Al + Ti without gamma irradiation and gamma-irradiated mechanoactivated precursors of different granulometric composition is carried out. To obtain precursors, the powder mixture was mechanically activated in a planetary ball mill «Activator-2SL» with an energy milling of 50 g and an activation time of 7 minutes. Irradiation of mechanocomposites with γ -quanta was carried out on a stationary installation «Researcher» (isotope ^{60}Co) with an accumulated dose of $Dy = 5.5 \cdot 10^4$ Gy. Further, experimental studies were carried out on the shock-wave synthesis of prepared precursors. Experimental studies on extreme thermal effects on the obtained precursors were carried out on an experimental diagnostic complex developed in the laboratory of the Evstigneev PNIL SHS AltSTU (Barnaul, Russia), which includes a pulsed flow reactor and a device for capturing reaction products. It was revealed that the preliminary effect of gamma-irradiation with a dose of $5.5 \cdot 10^4$ Gy on mechanically activated precursors practically does not affect the qualitative phase composition of the reaction products obtained by shock-wave action in a pulsed flow reactor. The reaction products contain amorphized Al, under-reacted Ti, the intermetallic compounds TiAl, TiAl₃ and Ti₃Al, as well as the nuclei of metastable phases or Ti-based solid solutions in a nonequilibrium weakly ordered state. The effect on the quantitative content of phases in the final products has an additional effect of gamma-irradiation on the precursors of Ti + Al and the variation of their granulometric composition.

Keywords: powder mixture, mechanical activation, gamma-irradiation, precursors, mechanocomposites, flow reactor, shock wave synthesis, extreme thermal exposure, X-ray diffractometry, phase composition, amorphous state.

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

For citation: Loginova, M. V., Sobachkin, A. V., Sitnikov, A. A., Yakovlev, V. I., Filimonov, V. Yu., Myasnikov, A. Yu. & Gradoboev, A. V. Effect of gamma-irradiation of Ti+Al mechanocomposites on the phase composition of materials under extreme thermal exposure in a flow reactor. (2022). *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 3(19), 304–314. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.003.

Введение

Получение новых перспективных композиционных материалов, обладающих особыми составом и свойствами, является важной задачей современного материаловедения. Особый интерес вызывают получение и исследование сплавов и порошковых материалов, имеющих аморфную или нанокристаллическую состав-

ляющие и обладающих необычной структурой и уникальными свойствами [1-3].

Для получения аморфной структуры обычно используют сверхскоростное охлаждение жидких металлов и сплавов, при котором процессы кристаллизации соединений и твердых растворов, реализующиеся при сравнительно медленном охлаждении, подавляются [4]. Наиболее распространенными способы получения

аморфных материалов являются методы закалки из жидкого состояния [5] и из газовой фазы (ионно-плазменное распыление, термическое испарение) [6], электролитическое и химическое осаждение [7]. В зависимости от методов закалки скорости охлаждения варьируются от 10^2 до 10^4 К/с. Следует отметить, что в указанных технологиях химическая реакция между компонентами не осуществляется, система находится в гомогенном состоянии. Если использовать гетерогенные системы при нагреве до высоких температур и сверхвысокие скорости закалки (более 10^4 К/с), то в конечных продуктах могут формироваться сложные неравновесные структуры, содержащие аморфную и кристаллическую составляющие, с различной степенью кристалличности. Для реализации этого процесса за основу был взят метод детонационно-газового напыления (ДГН), где осуществляются экстремальные условия переноса и нагрева порошковых материалов [8-12]. Скорости частиц при ДГН достигают 300-400 м/с, а температуры газовой струи – более 2000 °С [13, 14]. При этом скорости нагрева частиц в детонационной ударной трубе могут составлять 10^4 - 10^6 К/с [15]. На основе этого была разработана и изготовлена установка для ударно-волнового детонационного нагрева порошка, включающая ударно-волновой генератор гетерофазного потока и регулируемую по длине порошковую ловушку с приемным устройством для порошка.

Как известно, в качестве прекурсоров для проведения высокотемпературного синтеза применяются порошковые смеси, предварительно подвергнутые механоактивационной обработке [16-20]. Полученные механокомпози́ты можно рассматривать в качестве элементарных реакторов, в объеме которых могут происходить экзотермические гетерогенные реакции [21, 22]. Однако, экстремальные условия проведения ударно-волнового синтеза требуют формирования прочных механокомпози́тов, в объеме которых будут созданы все предпосылки для реализации гетерогенной реакции. В работе [23] показано, что предварительное γ -облучение активированной порошковой смеси Ti + Al способствует формированию широких переходных зон между поверхностью частиц титана и алюминиевой матрицей, что, с одной стороны, способствует механическому сцеплению частиц с матрицей, с другой стороны, создает благоприятные условия для протекания реакции (активационный барьер реакции снижается за счет формирования зон пересы-

щенных твердых растворов). В работе [24] установлено, что предварительное воздействие γ -облучения на прекурсоры системы Ti+Al меняет динамику фазообразования и фазовый состав конечного продукта при проведении высокотемпературного синтеза.

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы является исследование фазового состава продуктов реакции из механоактивированных и γ -облученных прекурсоров модельной системы Ti-Al при реализации экстремального термического воздействия в проточном реакторе импульсного ударно-волнового действия.

Экспериментальная методика

Объектом исследования была порошковая смесь состава Ti + 36 % Al (мас. %). На первом этапе, для получения прекурсоров, проводилась механическая активация (МА) в планетарной шаровой мельнице «Активатор-2SL». Энергонапряженность составляла 50 г, время механоактивации – 7 минут [25].

На втором этапе, для дополнительного воздействия на полученные прекурсоры, было произведено их облучение γ -квантами [26] на сертифицированной стационарной установке «Исследователь» (изотоп ^{60}Co) (НИИПП, г. Томск). Накопленная доза составляла $5,5 \cdot 10^4$ Гр.

Далее были проведены экспериментальные исследования по ударно-волновому синтезу подготовленных прекурсоров. Эксперименты проводили на разработанном в лаборатории ПНИЛ СВС им. В.В. Евстигнеева АлтГТУ (Россия, г. Барнаул) экспериментально-диагностическом комплексе, включающем в себя проточный реактор импульсного действия и устройство для улавливания продуктов реакции. Детонационно-ударная труба проточного реактора состоит из нескольких секций: детонационная секция, секция низкого давления, отделенная от детонационной с помощью диафрагмы и устройство порошковой ловушки. В детонационную секцию одновременно подается горючая смесь (пропан-бутан) и порошковый материал. Затем производится поджигание электроискровым разрядом детонирующей смеси с находящимися в ней во взвешенном состоянии частичками порошкового материала. Далее частицы порошка попадают в секцию с низким давлением, где потокам аргона производится встречный обдув частиц. Через диффузор частицы попадают в ловушку, откуда затем происходит их отбор.

Фазовый анализ продуктов реакции проводился на дифрактометре ДРОН-6, с CuK α -излучением ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Шаг сканирования составлял $0,05^\circ$, время экспозиции – 3 с. Обработка экспериментальных данных осуществлялась пакетом программ PDWin. Для идентификации дифракционных максимумов применялась картотека PDF-2 Международного центра дифракционных данных (ICDD).

Результаты и обсуждения

Для уточнения фазового состава предварительно обработанных прекурсоров на рис.1 приведены характерные дифрактограммы порошковой смеси Ti + Al со временем МА 7 мин. и идентичных образцов после γ -облучения.

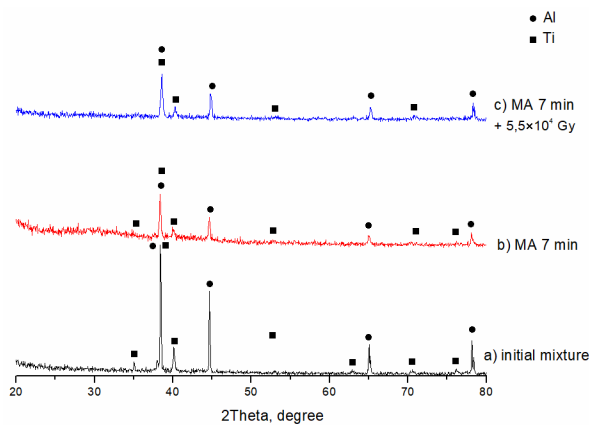


Рис.1. Дифрактограммы образцов, полученных из порошковой смеси Ti + Al:

а) исходная порошковая смесь; б) после МА 7 мин.; в) после МА 7 мин. + γ -облучения

Fig.1. Diffractograms of samples obtained from the Ti + Al powder mixture: а) the initial powder mixture; б) after МА 7 min.; в) after МА 7 min. + gamma-irradiation

По данным рентгеновской дифрактометрии фазовый состав порошковой смеси после механоактивации не отличается от исходного. На-

блюдается повышение диффузного фона и уменьшение значений интенсивностей дифракционных отражений обоих компонентов смеси. Уширение пиков качественно свидетельствует о наличии неравновесных дефектов в продуктах размола и уменьшении размеров кристаллитов.

После воздействия на образцы γ -облучения на дифрактограммах наблюдается незначительное увеличение интенсивностей дифракционных отражений основных пиков и уменьшение диффузного фона, что может свидетельствовать о повышении кристалличности структуры компонентов под действием γ -облучения [27].

В табл.1, 2 приведены структурные параметры элементарных ячеек компонентов, рассчитанные по дифракционным данным на различных этапах эксперимента.

Эталон Ti для расчета брался по (44-1294) ICDD Grant-in-Aid, Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., 1993 (База данных порошковой дифрактометрии PDWin 3.0). Эталон Al для расчета брался по (4-787) Natl.Bur.Stand.(U.S.),Circ.539, Swanson, Tatge., I, 11, 1953 (База данных порошковой дифрактометрии PDWin 3.0).

Объем ячейки титана после механоактивации возрастает, последующее γ -облучение способствует понижению значений объема на $0,03 \text{ \AA}$. Для Al в механоактивированных образцах объем ячейки увеличивается на $0,04 \text{ \AA}$, после воздействия на них γ -облучения объем увеличивается на $0,01 \text{ \AA}$.

Из проведенных экспериментов следует, что на всех этапах высокоэнергетических воздействий на образцы изменение параметров структур компонентов носит несистематичный характер. Изменения фазового состава не наблюдается, дополнительных соединений не выявлено.

Таблица 1. Структурные параметры Ti в порошковой смеси на различных этапах эксперимента

Table 1. Structural parameters of Ti in a powder mixture at various stages of the experiment

Параметры ячейки	Структурные параметры Ti			
	исходный порошок	после МА	после МА и гамма-облучения	Эталон Ti Sys: Hexagonal
a, \AA	2.95	2.95	2.94	2.95
c, \AA	4.68	4.68	4.67	4.68
V, \AA^3	35.33	35.35	35.30	35.30

Таблица 2. Структурные параметры Al в порошковой смеси на различных этапах эксперимента**Table 2.** Structural parameters of Al in a powder mixture at various stages of the experiment

Параметры ячейки	Структурные параметры Al			
	исходный порошок	после МА	после МА и гамма-облучения	Эталон Al Sys: Cubic
a, Å	4.05	4.04	4.04	4.05
V, Å ³	66.60	66.64	66.65	66.60

На следующем этапе были проведены экспериментальные исследования в высокотемпературной газовой струе проточного реактора по экстремальному термическому воздействию на подготовленные прекурсоры состава Ti-Al. Партии необлученных и γ -облученных механокомпозигов были разделены на фракции: <50 мкм, 50-100 мкм, 100-160 мкм и >160 мкм. Затем был проведен ударно-волновой синтез в проточном реакторе. Синтез был проведен в идентичных условиях для каждой партии.

На рис.2 представлены дифрактограммы синтезированных продуктов полученных из необлученных прекурсоров.

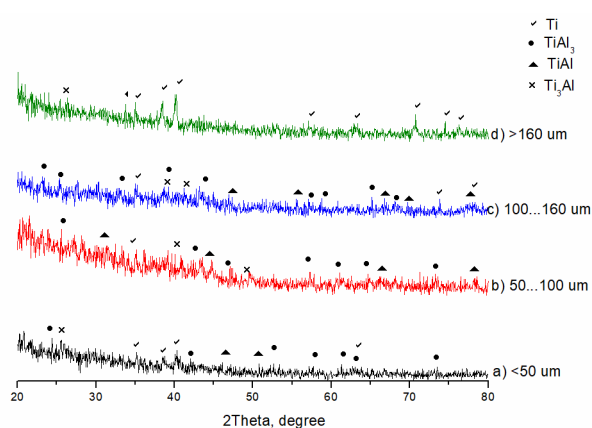


Рис.2. Дифрактограммы продуктов реакции, полученных в проточном реакторе импульсного действия из механоактивированной порошковой смеси Ti + Al фракции: а) <50 мкм, б) 50-100 мкм, в) 100-160 мкм, г) >160 мкм

Fig.2. Diffractograms of reaction products obtained in a flow reactor of pulse action from a mechanoactivated powder mixture of Ti + Al fraction:

a) <50 microns, b) 50-100 microns, c) 100-160 microns, d) >160 microns

При использовании самой мелкой фракции (менее 50 мкм) необлученных механокомпозигов на дифрактограммах на малых углах наблюдается диффузное гало с $I_{\max}=20$ усл. ед. Отсутствие пиков Al свидетельствует о его расплавленном состоянии. В обоих случаях фиксируются уширенные с малой интенсивно-

стью пики интерметаллических соединений TiAl, TiAl₃ и Ti₃Al, находящихся в разупорядоченном состоянии, и недореагировавший Ti.

При ударно-волновом синтезе механокомпозигов фракций 50-100 мкм и 100-160 мкм на обеих дифрактограммах (рис.2б,в) наблюдается диффузное гало: для фракции 50-100 мкм его интенсивность $I_{\max}=47$ усл.ед., а при увеличении фракции до 100-160 мкм – $I_{\max}=27$ усл.ед. Фиксируемые отражения в обоих случаях соответствуют интерметаллическим соединениям TiAl, TiAl₃ и Ti₃Al. Также присутствует недореагировавший Ti. Указанные соединения находятся в неравновесном состоянии, о чем качественно свидетельствуют уширенные пики с низкой интенсивностью.

При ударно-волновом нагреве механокомпозигов 7 мин. МА самой крупной фракции (>160 мкм) на фоне диффузного гало наблюдаются уширенные ассиметричные пики непрореагировавшего Ti. Идентифицируются одиночные уширенные пики Ti₃Al и метастабильной фазы Ti₃Al₅, интенсивность которых находится практически на уровне фона. Вероятно, при ударно-волновом нагреве более крупных механокомпозигов, частицы Ti не успевают полностью расплавиться за счет малого временного интервала нахождения частиц в реакторе. Сверхбыстрое охлаждение способствует подавлению химических реакций и реализации синтеза, в результате, конечный продукт имеет аморфную составляющую, остаточный Ti и зародыши интерметаллических соединений.

На рис.3 представлены дифрактограммы синтезированных продуктов полученных из γ -облученных прекурсоров.

При использовании самой мелкой фракции (<50 мкм) γ -облученных механокомпозигов на дифрактограммах на малых углах наблюдается диффузное гало с $I_{\max}=20$ усл. ед. Также фиксируются уширенные с малой интенсивностью пики интерметаллических соединений TiAl, TiAl₃ и Ti₃Al, находящиеся в разупорядоченном состоянии и недореагировавший Ti. Основной фазой является TiAl₃.

При ударно-волновом синтезе γ -облученных прекурсоров фракции 50-100 мкм на дифрактограммах наблюдается диффузное гало с $I_{\max}=40$ усл. ед. Фиксируемые отражения соответствуют интерметаллическим соединениям TiAl, TiAl₃ и Ti₃Al. Преобладает TiAl₃. Также присутствует недореагировавший Ti. Указанные соединения, как и в остальных случаях, находятся в неравновесном состоянии, о чем качественно свидетельствуют уширенные пики с низкой интенсивностью.

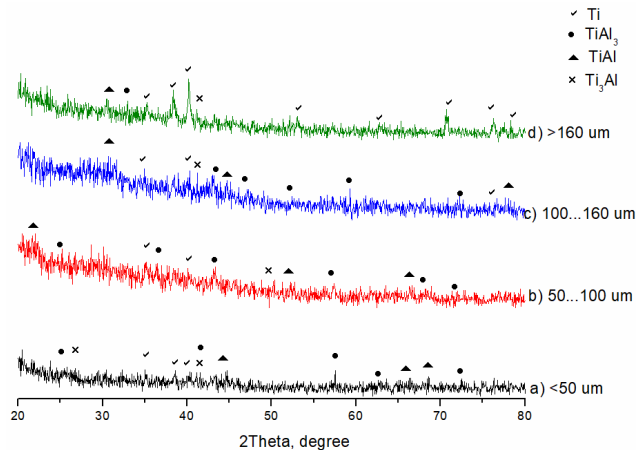


Рис.3. Дифрактограммы продуктов реакции, полученных в проточном реакторе импульсного действия из механоактивированной облученной смеси Ti + Al фракции: а) <50 мкм, б) 50-100 мкм, в) 100-160 мкм, г) >160 мкм

Fig.3. Diffractograms of reaction products obtained in a flow reactor of pulse action from a mechanically activated irradiated mixture of Ti + Al fraction: а) <50 microns, б) 50-100 microns, в) 100-160 microns, г) >160 microns

При применении γ -облученных механокомпозитов фракции 100-160 мкм дифракционная картина схожа с предыдущей фракцией. Наблюдается рентгеноаморфное гало с $I_{\max}=40$ усл. ед. Фиксируются основные интерметаллические соединения TiAl, TiAl₃ и Ti₃Al, с преобладанием TiAl₃. Также присутствует недогоревший Ti.

При ударно-волновом нагреве γ -облученных прекурсоров фракции >160 мкм на фоне диффузного гало ($I_{\max}=36$ усл. ед.) наблюдаются уширенные ассиметричные пики непрореагировавшего Ti. Идентифицируются одиночные пики TiAl, TiAl₃ и Ti₃Al. Интенсивность уширенных пиков всех соединений находится практически на уровне фона. Как и в предыдущем случае (без γ -облучения), в крупных механокомпозиатах за счет созданных условий в реакторе (сверхбыстрый нагрев и сверх-

быстрое охлаждение) частицы Ti не успевают полностью расплавиться. Поэтому в конечном продукте, наряду с аморфной составляющей и одиночных отражений интерметаллических соединений, присутствует большое количество пиков непрореагировавшего Ti.

Следует отметить, что после γ -облучения синтезированный продукт мелкой фракции содержит большее количество интерметаллидов по сравнению с необлученным. Вероятно, это связано с тем, что предварительное γ -облучение формирует более прочные механокомпозиаты с наличием широких переходных областей между компонентами смеси (алюминиевой матрицей и поверхностью частиц титана). Переходные зоны, содержащие пересыщенные твердые растворы, создают благоприятные условия для более активного протекания реакции и ускоряют начало образования соединений [23, 24].

На рис.4 представлены диаграммы относительного содержания сформировавшихся при ударно-волновом воздействии в проточном реакторе основных интерметаллических соединений, а также остаточного Ti в продуктах реакции для необлученных и γ -облученных прекурсоров Ti+Al с разными гранулометрическими составами.

В обоих случаях при ударно-волновом синтезе наименьшее содержание остаточного Ti в продуктах реакции фиксируется на фракции 50-100 мкм. Для необлученных механокомпозитов остаточный Ti при этих условиях составляет около 10 %, а для γ -облученных – порядка 17 %. Самое большое содержание непрореагировавшего Ti (от 60 % до 80 %) наблюдается в обоих случаях для самых крупных фракций >160 мкм.

Наибольшее содержание сформировавшегося TiAl₃ (до 50 %) у необлученных и γ -облученных прекурсоров фиксируется на всех фракциях, кроме самой крупной (>160 мкм).

Для необлученных образцов максимальное содержание TiAl (около 30 %) выявлено на фракции 100 мкм. На самой крупной фракции формирование TiAl не обнаружено. В случае использования облученных прекурсоров содержание TiAl (более 20 %) наблюдается на всех фракциях, кроме самой крупной. Там оно составляет не более 10 %.

Для необлученных прекурсоров на всех фракциях содержание Ti₃Al не превышает 15 %. Для облученных механокомпозитов максимальное содержание Ti₃Al (более 15 %) зафиксировано на самой мелкой фракции (<50 мкм), в остальных случаях – не выше 7-8 %.

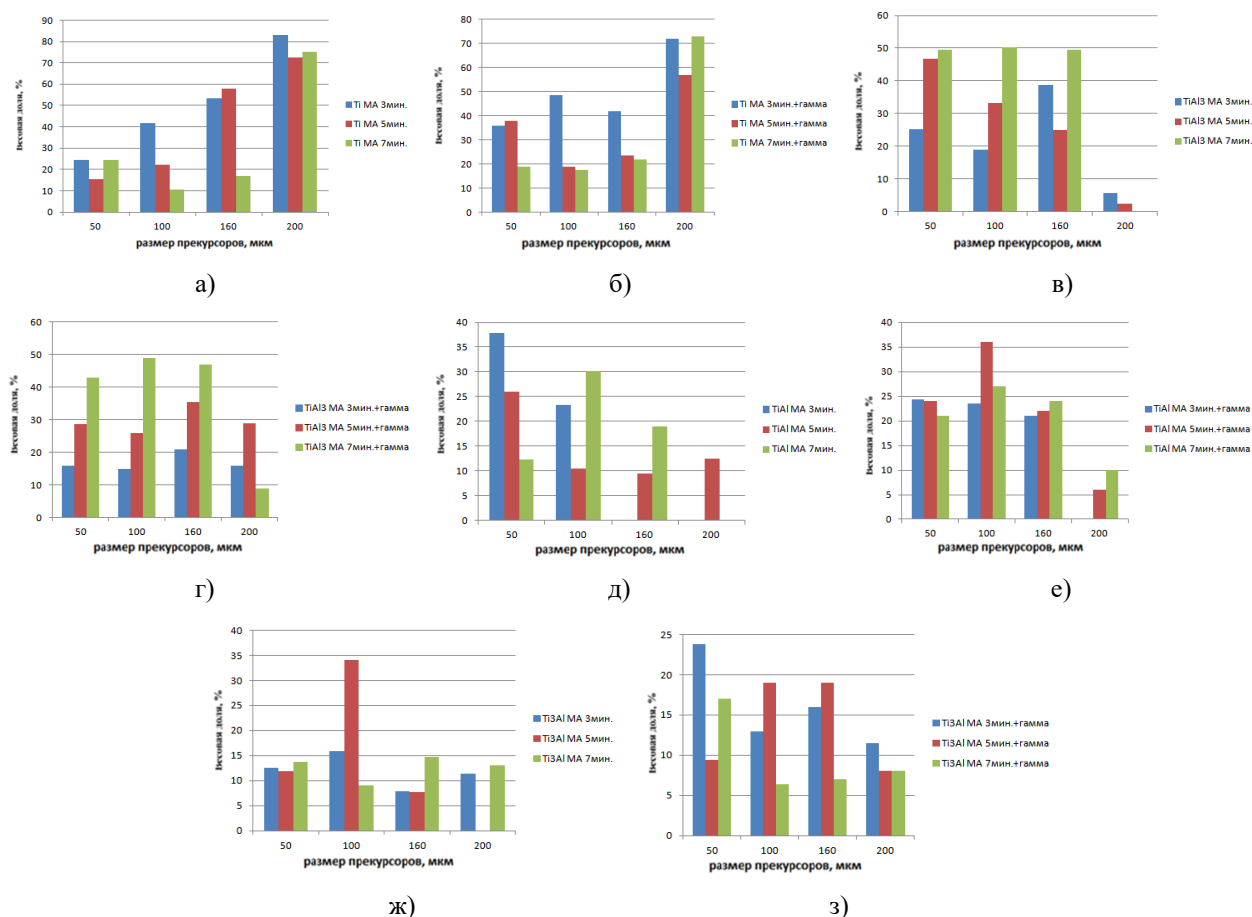


Рис.4. Относительное содержание в продуктах реакции разных гранулометрических составов Ti+Al: а) остаточного Ti для необлученных прекурсоров, б) остаточного Ti для γ -облученных прекурсоров, в) $TiAl_3$ для необлученных прекурсоров, г) $TiAl_3$ для γ -облученных прекурсоров, д) $TiAl$ для необлученных прекурсоров, е) $TiAl$ для γ -облученных прекурсоров, ж) Ti_3Al для необлученных прекурсоров, з) Ti_3Al для γ -облученных прекурсоров

Fig.4. The relative content in the reaction products of different granulometric compositions of Ti+Al: a) residual Ti for non-irradiated precursors, б) residual Ti for gamma-irradiated precursors, в) $TiAl_3$ for non-irradiated precursors, г) $TiAl_3$ for gamma-irradiated precursors, е) $TiAl$ for non-irradiated precursors, д) $TiAl$ for gamma-irradiated precursors, ж) Ti_3Al for non-irradiated precursors, з) Ti_3Al for gamma-irradiated precursors

Заклучение

По результатам экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

– дополнительное воздействие γ -облучения на механокомпозиты состава Ti+Al не влияет на качественный фазовый состав конечных продуктов при проведении экстремального термического воздействия в проточном реакторе импульсного действия. Продукты реакции содержат аморфизированный Al, недореагировавший Ti, интерметаллические соединения TiAl, $TiAl_3$ и Ti_3Al , а также зародыши метастабильных фаз или твердых растворов на основе Ti, находящихся в неравновесном слабоупорядоченном состоянии;

– применение γ -облучения на прекурсоры Ti+Al и варьирование их гранулометрическим составом позволяет изменять количественного содержания фаз конечных продуктов при сохранении их фазового состава.

Список литературы

1. Kim Y.H., Choi G.S., Kim I.G., Inoue A. High-Temperature Mechanical Properties and Structural Change in Amorphous Al–Ni–Fe–Nd Alloys // Materials Transactions, JIM. 1996. V. 37. P. 1471–1478.
2. He J., Zhou L., Zhao D.L., Wang X.L. Hysteresis loop shift behavior of CoFeSiB amorphous ribbons // Journal of Materials Research. 2009. V. 24. P. 1607–1610.

3. Yoshizawa Y., Yamauchi K., Yamane T., Sugihara H. Common mode choke cores using the new Fe-based alloys composed of ultrafine grain structure // *Journal of Applied Physics*. 1988. V. 64. P. 6047–6049.
4. Duwez P., Willens R.H., Klement W. Continuous Series of Metastable Solid Solutions in Silver-Copper Alloys // *Journal of Applied Physics*. 1960. V. 31. P. 1136–1137.
5. Pineda E., Bruna P., Ruta B., Gonzalez-Silveira M., Crespo D. Relaxation of rapidly quenched metallic glasses: Effect of the relaxation state on the slow low temperature dynamics // *Acta Materialia*. 2013. V. 61. P. 3002–3011.
6. Kobayashi A., Yano S., Kimura H., Inoue A. Fe-based metallic glass coatings produced by smart plasma spraying process // *Materials Science and Engineering B*. 2008. V. 148. P. 110–113.
7. Kumar M.S., Nageswar S. Electrodeposition of copper on Cu–Zr metallic glass substrates // *Journal of Applied Electrochemistry*. 1988. V. 18. P. 200–204.
8. Собачкин А.В., Яковлев В.И., Ситников А.А., Логинова М.В., Иванов С.Г., Свиридов А. П. Газодетонационные покрытия юбки поршня двигателя внутреннего сгорания на основе алюмоматричного углеродсодержащего композиционного материала // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2016. № 7. С. 34–38.
9. Яковлев В.И., Филимонов В.Ю., Семенчина А.С., Логинова М.В. Детонационно-газовое напыление композиционных материалов на примере бинарной системы Ti-Al // *Ползуновский вестник*. 2005. № 4-1. С. 71–74.
10. Dudina D.V., Korchagin M.A., Zlobin S.B., Ulianitsky V.Yu., Lomovsky O.I., Bulina N.V., Bataev I.A., Bataev V.A. Compositional variations in the coatings formed by detonation spraying of Ti₃Al at different O₂/C₂H₂ ratios // *Intermetallics*. 2012. V. 29. P. 140–146.
11. Бартенев С.С., Федько Ю.П., Григоров А.И. Детонационные покрытия в машиностроении. Л.: Машиностроение, 1982. 215 с.
12. Wu Y.N., Ke P.L., Wang Q.M., Sun C., Wang F.H. High temperature properties of thermal barrier coatings obtained by detonation spraying // *Corrosion Science*. 2004. V. 46. P. 2925–2935.
13. Kadyrov E. Gas-particle interaction in detonation spraying systems // *Journal of Thermal Spray Technology*. 1996. V. 5. P. 185–195.
14. Ульшин В.А., Харламов М.Ю., Борисов Ю.С., Астахов Е.А. Динамика движения и нагрева порошка при детонационном напылении покрытий // *Автоматическая сварка*. 2006. № 9. С. 37–42.
15. Долматов А.И., Жеманюк П.Д. Численное моделирование динамики двухфазного потока в стволе детонационной установки // *Технологические системы*. 2001. № 4. С. 12–16.
16. Shuck C.E., Mukasyan A.S. Reactive Ni/Al Nanocomposites: Structural characteristics and activation energy // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2017. V. 121. P. 1175–1181.
17. Morsi K. The diversity of combustion synthesis processing: a review // *Journal of Materials Science*. 2012. V. 47. P. 68–92.
18. Filimonov V.Yu., Loginova M.V., Ivanov S.G., Sitnikov A.A., Yakovlev V.I., Sobachkin A.V., Negodyaev A.Z., Myasnikov A.Yu. 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. P. 457–470.
19. Mukasyan A.S., Khina B.B., Reeves R.V., Son S.F. Mechanical activation and gasless explosion: Nanostructural aspects // *Chemical Engineering Journal*. 2011. V. 174. P. 677–686.
20. Filimonov V.Yu., Loginova M.V., Ivanov S.G., Sitnikov A.A., Yakovlev V.I., Sobachkin A.V., Negodyaev A.Z., Myasnikov A.Yu., Tolochko B.P., Sharafutdinov M. R. Dynamics of structure formation processes in mechanically activated powder mixture Ti+Al under conditions of continuous heating. High temperature stage // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. V. 243. 122611.
21. Rogachev A.S., Shkodich N.F., Vадchenko S.G., Baras F., Kovalev D.Yu., Rouvimov S., Nepapushev A.A., Mukasyan A.S. Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni + Al powder mixture // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. V. 577. P. 600–605.
22. Nepapushev A.A., Kirakosyan K.G., Moskovskikh D.O., Kharatyan S.L., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Influence of high-energy ball milling on reaction kinetics in the Ni-Al system: An electrothermographic study // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2015. V. 24. P. 21–28.
23. Filimonov V.Yu., Loginova M.V., Ivanov S.G., Sitnikov A.A., Yakovlev V.I., Sobachkin A.V., Negodyaev A.Z., Myasnikov A.Yu., Gradoboev A.V., Tolochko B.P., Sharafutdinov M.R. The processes of structure formation in the me-

chanically activated powder mixture Ti+Al subjected to γ -irradiation // XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis : Book of abstracts. Chernogolovka: IPCP RAS, 2019. P. 116.

24. Logina M., Sobachkin A., Sitnikov A., Yakovlev V., Filimonov V., Myasnikov A., Sharafutdinov M., Tolochko B., Gradoboev A. Synchrotron in situ studies of mechanical activation treatment and γ -radiation impact on structural-phase transitions and high-temperature synthesis parameters during the formation of γ -(TiAl) compound // Journal of Synchrotron Radiation. 2019. V. 26. P. 1671–1678.

25. Логинова М.В., Собачкин А.В., Иванов С.Г., Яковлев В.И., Ситников А.А., Филимонов В.Ю., Мясников А.Ю., Негодяев А.З. Структурное состояние порошковой смеси Ti–Al при различных режимах механоактивационной обработки // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2019. № 2. С. 4–14.

26. Logina M.V., Yakovlev V.I., Sitnikov A.A., Filimonov V.Yu., Sobachkin A.V., Gradoboev A.V. X-Ray diffraction analysis of the influence of the absorbed γ -irradiation dose on Ti₃Al structural characteristics // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2018. V. 12. P. 480–484.

27. Логинова М.В., Яковлев В.И., Филимонов В.Ю., Ситников А.А., Собачкин А.В., Иванов С.Г., Градобоев А.В. Формирование структурных состояний в механоактивированных порошковых смесях Ti + Al, подвергнутых гамма-облучению // Письма о материалах. 2018. Т. 8, № 2. С. 128–134.

Информация об авторах

М. В. Логинова – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

А. В. Собачкин – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

А. А. Ситников – доктор технических наук, профессор, директор Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

В. И. Яковлев – кандидат технических наук, доцент Алтайского государственного

технического университета им. И.И. Ползунова.

В. Ю. Филимонов – доктор физико-математических наук, профессор, профессор Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

А. Ю. Мясников – заведующий лабораторией Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, младший научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

А. В. Градобоев – доктор технических наук, профессор Национального исследовательского Томского политехнического университета.

References

1. Kim, Y. H., Choi, G. S., Kim, I. G. & Inoue, A. (1996). High-Temperature Mechanical Properties and Structural Change in Amorphous Al–Ni–Fe–Nd Alloys. *Materials Transactions, JIM.*, 37, 1471–1478.

2. He, J., Zhou, L., Zhao, D. L. & Wang, X. L. (2009). Hysteresis loop shift behavior of CoFeSiB amorphous ribbons. *Journal of Materials Research*, 24, 1607–1610.

3. Yoshizawa, Y., Yamauchi, K., Yamane, T. & Sugihara, H. (1988). Common mode choke cores using the new Fe-based alloys composed of ultrafine grain structure. *Journal of Applied Physics*, 64, 6047–6049.

4. Duwez, P., Willens, R.H. & Klement, W. (1960). Continuous Series of Metastable Solid Solutions in Silver-Copper Alloys. *Journal of Applied Physics*, 31, 1136–1137.

5. Pineda, E., Bruna, P., Ruta, B., Gonzalez-Silveira, M. & Crespo, D. (2013). Relaxation of rapidly quenched metallic glasses: Effect of the relaxation state on the slow low temperature dynamics. *Acta Materialia*, 61, 3002–3011.

6. Kobayashi, A., Yano, S., Kimura, H. & Inoue, A. (2008). Fe-based metallic glass coatings produced by smart plasma spraying process. *Materials Science and Engineering B*, 148, 110–113.

7. Kumar, M. S. & Nageswar, S. (1988). Electrodeposition of copper on Cu–Zr metallic glass substrates. *Journal of Applied Electrochemistry*, 18, 200–204.

8. Sobachkin, A. V., Yakovlev, V. I., Sitnikov, A. A., Logina, M. V., Ivanov, S. G. & Sviridov, A. P. (2016). Gas-detonation coatings of the skirt's

- pistons for combustion engines based on aluminum-matrix carbonaceous composite material. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*, 7, 34–38. (In Russ.).
9. Yakovlev, V. I., Filimonov, V. Yu., Semenchina, A. S. & Loginova, M. V. (2005). Detonation-gas spraying of composite materials on the example of a binary Ti-Al system. *Polzunovskij vestnik*, 4-1, 71–74. (In Russ.).
10. Dudina, D. V., Korchagin, M. A., Zlobin, S. B., Ulianitsky, V. Yu., Lomovsky, O. I., Bulina, N. V., Bataev, I. A. & Bataev, V. A. (2012). Compositional variations in the coatings formed by detonation spraying of Ti₃Al at different O₂/C₂H₂ ratios. *Intermetallics*, 29, 140–146.
11. Bartenev, S. S., Fedko, Yu. P. & Grigorov, A. I. (1982). Detonation coatings in mechanical engineering. *L.: Mashinostroenie*. P. 215. (In Russ.).
12. Wu, Y. N., Ke, P. L., Wang, Q. M., Sun, C. & Wang, F.H. (2004). High temperature properties of thermal barrier coatings obtained by detonation spraying. *Corrosion Science*, 46, 2925–2935.
13. Kadyrov, E. (1996). Gas-particle interaction in detonation spraying systems. *Journal of Thermal Spray Technology*, 5, 185–195.
14. Ulshin, V. A., Kharlamov, M. Yu., Borisov, Yu. S. & Astakhov, E. A. (2006). Dynamics of movement and heating of powder during detonation spraying of coatings. *Avtomaticheskaya svarka*, 9, 37–42. (In Russ.).
15. Dolmatov, A. I. & Zhemanyuk, P. D. (2001). Numerical simulation of the dynamics of a two-phase flow in the barrel of a detonation unit. *Tekhnologicheskie sistemy*, 4, 12–16. (In Russ.).
16. Shuck, C. E. & Mukasyan, A. S. (2017). Reactive Ni/Al Nanocomposites: Structural characteristics and activation energy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121, 1175–1181.
17. Morsi, K. (2012). The diversity of combustion synthesis processing: a review. *Journal of Materials Science*, 47, 68–92.
18. Filimonov, V. Yu., Loginova, M. V., Ivanov, S. G., Sitnikov, A. A., Yakovlev, V. I., Sobachkin, A. V., Negodyaev, A. Z. & Myasnikov, A. Yu. (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, 457–470.
19. Mukasyan, A. S., Khina, B. B., Reeves, R. V. & Son, S. F. (2011). Mechanical activation and gasless explosion: Nanostructural aspects. *Chemical Engineering Journal*, 174, 677–686.
20. Filimonov, V. Yu., Loginova, M. V., Ivanov, S. G., Sitnikov, A. A., Yakovlev, V. I., Sobachkin, A. V., Negodyaev, A. Z., Myasnikov, A. Yu., Tolochko, B. P. & Sharafutdinov, M. R. (2020). Dynamics of structure formation processes in mechanically activated powder mixture Ti+Al under conditions of continuous heating. High temperature stage. *Materials Chemistry and Physics*, 243, 122611.
21. Rogachev, A. S., Shkodich, N. F., Vadchenko, S. G., Baras, F., Kovalev, D. Yu., Rouvimov, S., Nepapushev, A. A. & Mukasyan, A. S. (2013). Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni + Al powder mixture. *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 600–605.
22. Nepapushev, A. A., Kirakosyan, K. G., Moskovskikh, D. O., Kharatyan, S. L., Rogachev, A. S. & Mukasyan, A. S. (2015). Influence of high-energy ball milling on reaction kinetics in the Ni-Al system: An electrothermographic study. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 24, 21–28.
23. Filimonov, V. Yu., Loginova, M. V., Ivanov S. G., Sitnikov, A. A., Yakovlev, V. I., Sobachkin, A. V., Negodyaev, A. Z., Myasnikov, A. Yu., Gradoboev, A. V., Tolochko, B. P. & Sharafutdinov, M. R. (2019). The processes of structure formation in the mechanically activated powder mixture Ti+Al subjected to γ -irradiation. *XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis : Book of abstracts. Chernogolovka: IPCP RAS*. P. 116.
24. Loginova, M., Sobachkin, A., Sitnikov, A., Yakovlev, V., Filimonov, V., Myasnikov, A., Sharafutdinov, M., Tolochko, B. & Gradoboev, A. (2019). Synchrotron in situ studies of mechanical activation treatment and γ -radiation impact on structural-phase transitions and high-temperature synthesis parameters during the formation of γ -(TiAl) compound. *Journal of Synchrotron Radiation*, 26, 1671–1678.
25. Loginova, M. V., Sobachkin, A. V., Ivanov, S. G., Yakovlev, V. I., Sitnikov, A. A., Filimonov, V. Yu., Myasnikov, A. Yu. & Negodyaev, A. Z. (2019). Structural state of the Ti–Al powder mixture at various stages of mechanoactivation treatment. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2, 4–14. (In Russ.).
26. Loginova, M. V., Yakovlev, V. I., Sitnikov, A. A., Filimonov, V. Yu., Sobachkin, A. V.

& Gradoboev, A. V. (2018). X-Ray diffraction analysis of the influence of the absorbed γ -irradiation dose on Ti_3Al structural characteristics. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 12, 480–484.

27. Loginova, M. V., Yakovlev, V. I., Filimonov, V. Y., Sitnikov, A. A., Sobachkin, A. V., Ivanov, S. G. & Gradoboev, A. V. (2018). Formation of structural states in mechanically activated powder mixtures Ti + Al exposed to gamma irradiation. *Letters on Materials*, 8 (2), 129–134. (In Russ.).

Information about the authors

M. V. Loginova – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

A. V. Sobachkin – Candidate of Technical Sci-

ences, Senior Researcher, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

A. A. Sitnikov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Director, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

V. I. Yakovlev – Candidate of Technical Sciences, Assistant professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

V. Yu. Filimonov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

A. Yu. Myasnikov – Head of the Laboratory, I.I. Polzunov Altai State Technical University; Junior Researcher, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS.

A. V. Gradoboev – Doctor of Technical Sciences, Professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

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

Статья поступила в редакцию 07.07.2022; одобрена после рецензирования 18.07.2022; принята к публикации 26.07.2022.

The article was received by the editorial board on 07 July 22; approved after reviewing on 18 July 22; accepted for publication on 26 July 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 544.3;544.18

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.004

ТЕРМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КВЕРЦЕТИНА И ГЛЮКОЗЫ. ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МАРШРУТОВ РЕАКЦИИ

Сергей Геннадьевич Мамылов^{1†}, Игорь Олегович Ломовский², Олег Иванович Ломовский³

^{1, 2, 3} Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, 630128, Новосибирск, Россия

¹ mamylov@solid.nsc.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-2858-0441>

² lomovsky@solid.nsc.ru

³ lomov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7043-1357>

Аннотация. Кверцетин является одним из наиболее хорошо изученных природных антиоксидантов флавоноидов. Тем не менее, недостаточное число работ проводится по исследованию реакций, протекающим с кверцетином, при его технологической обработке – формировании таблеток, нагреве в смесях, длительном хранении и т.д. Образование продукта кверцетина с гликозидной связью (изокверцитрина) может изменить эффективность и профиль биологической активности конечного продукта. Ранее было показано взаимодействие кверцетина и глюкозы под влиянием механохимического активирования. Исследование реакции проводилось методом термического анализа. Термический анализ показал стабильность реагента кверцетина от 393К до температуры плавления 603К. Оценка маршрута прямого (термического) взаимодействия проводилась квантово-химическим моделированием термодинамических параметров реагентов в программном пакете Гауссиан-09 (B3LYP/6-31G*). На основании результатов сделан вывод о маловероятности протекания процесса прямого взаимодействия в диапазоне температур существования реагентов. При удалении молекулы воды из глюкозы образуется ангидроглюкопираноза как промежуточный продукт (интермедиат). Предложены различные варианты структур ангидроглюкопираноз. Для них квантово-химическим моделированием проведен отбор возможных вариантов, рассчитаны термодинамические параметры. Для дальнейшего рассмотрения приняты 1,6-, 2,6-, 3,6-, 4,6-ангидроглюкопиранозы. На основании расчетов энергии Гиббса ангидропираноз приведены оценки маршрутов реакции взаимодействия кверцетина и интермедиатов. Высказана гипотеза влияния механохимического активирования на реакцию взаимодействия как снижение потенциального (активационного) барьера.

Ключевые слова: кверцетин, глюкоза, взаимодействие, механохимическое активирование, квантово-химическое моделирование энергии Гиббса, ангидроглюкопиранозы.

Благодарности: Работа выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН.

Моделирование структур проводилось в рамках ГосЗадания ИХТТМ СО РАН, проект FWUS-2021-0005; расчет термодинамических параметров проводился в рамках проекта РФФ 21-13-00046.

Для цитирования: Мамылов С.Г., Ломовский И.О., Ломовский О.И. Термическое взаимодействие кверцетина и глюкозы. Влияние механохимического воздействия. Квантово-химический расчет маршрутов реакции // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 3. С. 315–325. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.004.

Original article

THERMAL INTERACTION OF QUERCETIN AND GLUCOSE. INFLUENCE OF MECHANOCHEMICAL TREATMENT. QUANTUM-CHEMISTRY EVALUATION OF REACTION ROUTES

Sergey G. Mamylov^{1†}, Igor O. Lomovsky², Oleg I. Lomovsky³

^{1,2,3} Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Kutateladze Str., 18, Novosibirsk, 630128, Russia

¹ mamylov@solid.nsc.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-2858-0441>

² lomovsky@solid.nsc.ru

³ lomov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7043-1357>

Abstract. Quercetin is one the best-studied natural antioxidants flavonoids. Meanwhile, there are only a few studies focused on interactions with quercetin occurring during its “industrial” treatment (e.g., tablet molding, heating within mixtures, long-term storage, etc.). Formation of a quercetin product containing a glycosidic bond (isoquercitrin) can alter the effectiveness and biological activity profile of the end product. Earlier, the interaction between quercetin and glucose occurring during mechanochemical activation was shown. The reaction proceeded only in the mechanically activated mixtures. In this paper, the reaction was studied by thermal analysis. Thermal analysis demonstrated that quercetin was stable at temperatures 393–603 K, the glucose decomposition involves several stages. The route of direct (thermal) interaction was evaluated by quantum chemical modeling using the Gaussian 09 software package (B3LYP/6-31G*). According to the modeling results, a conclusion was drawn that direct interaction is unlikely to proceed in the temperature range of reagent existence. Removal of a water molecule from glucose yields anhydroglucopyranose as an intermediate product. Different variants of anhydroglucopyranose structures are suggested. The 1,6-, 2,6-, 3,6-, and 4,6-anhydroglucopyranoses were chosen for further consideration. A hypothesis was put forward that mechanochemical activation affects the quercetin-glucose interaction by reducing the activation barrier.

Keywords: quercetin, glucose, interaction, mechanochemical activation, quantum chemical modeling of the Gibbs free energy, anhydroglucopyranoses.

Acknowledgements: This study was conducted using the resources of the General-Purpose Computing Center “Siberian Supercomputer Center,” Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics, SB RAS.

The work was supported by the RNF grant No. 21-13-00046 and Project of ISSCM SB RAS No. FWUS-2021-0005.

For citation: Mamylov, S. G., Lomovsky, I. O. & Lomovsky, O. I. (2022). Thermal interaction of quercetin and glucose. Influence of mechanochemical treatment. Quantum-chemistry evaluation of reaction routes. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 3(19), 315–325. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.004.

Введение

Кверцетин – природный флавоноид, он находит широкое применение в медицине и как пищевая добавка. Кверцетин обладает высокой биологической активностью, например, как антиоксидант [1]. Основная проблема биодоступности кверцетина – его низкая растворимость в воде в чистом виде. Известны механохимические методы повышения растворимости и эффективности извлечения природных флавоноидов [2]. Методы основаны на прямом твердофазном взаимодействии кверцетина и второго реагента с образованием растворимой формы. В качестве второго реагента может выступать растворимый углевод, в таком случае образуется гликозид кверцетина.

В [3] представлена реакция гликозилирования (взаимодействия с глюкозой) кверцетина методом прямого твердофазного взаимодействия под действием механохимической обработки реакционной смеси. Отмечалось, что реакция не протекает ни в случае простого смешения, ни при прямом термическом взаимодействии. Причине отсутствия взаимодействия в [3] внимания не уделялось.

Сравнение прямого (термического) взаимодействия реагентов в обычной смеси и реакции смеси кверцетина с глюкозой после механохимической обработки целесообразно проводить методом термического анализа. Для этих реагентов методом молекулярно-механического моделирования был определен один из возможных продуктов – изокверцитрин [4].

Цель настоящей работы – анализ результатов термического взаимодействия обычной смеси и смеси после механохимического воздействия, квантово-химическое моделирование термодинамических параметров реагентов и возможных интермедиатов, оценка маршрутов реакции взаимодействия кверцетина и глюкозы.

Материалы и методы

Коммерческий реактив кверцетин («Диам») имеет квалификацию «чда». Глюкоза соответствовала ГОСТ 975-88 («Химреактив»), по содержанию мешающих примесей также соответствует квалификации «чда». Насыпная и механохимически активированная смеси реагентов содержали кверцетин и глюкозу в молярном соотношении 1:1.

Исследование реакции проводилось в ИХТТМ СО РАН (Герасимов К.Б.) методом термического анализа (NETZSCH STA 449F1, атмосфера синтетического воздуха (аргон+20 % кислорода), скорость нагрева 10 К/мин, масса навески 5 мг, тигли Al₂O₃ с крышкой, температурный диапазон 308-873 К). Исследовались индивидуальные реагенты, обычная смесь и механохимически активированные смеси реагентов. Условия термического анализа выбирались аналогичными к условиям взаимодействия реагентов при механохимической обработке.

Механическая обработка смеси порошков глюкозы и кверцетина проводилась в активаторе АГО-2, режим 1 Вт/г (ускорение воздействующих тел – шаров – 200 м/с²), шары из нержавеющей стали ШХ15, диаметр 5 мм, загрузка шаров 200 г, соотношение загрузка шаров/навеска обрабатываемой порошковой смеси 20:1.

Оценка маршрута прямого (термического) взаимодействия проводилась квантово-химическим моделированием термодинамических параметров реагентов в программном па-

кете Гауссиан-09 [5]. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP. Использовался базисный набор 6-31G*, хорошо отражающий свойства легких элементов.

Глюкоза при квантово-химическом моделировании рассматривалась в форме β-D-глюкопиранозы, в конформации C1.

Определение параметров термического превращения реагентов (разделение процессов, нахождение энергии активации каждой стадии и др.) приведено в [6].

Результаты и обсуждение

Объекты

Объекты исследования: флавоноид кверцетин – 3,3',4',5,7-пентагидроксифлавоон (рис.1а), брутто-формула C₁₅H₁₀O₇. Молярная масса M = 302 г/моль. Кверцетин обычно доступен в форме дигидрата кверцетина – C₁₅H₁₀O₇·2H₂O, M = 338 г/моль. С различными соединениями кверцетин может реагировать как одной, так и несколькими гидроксигруппами. При взаимодействии с углеводами выступает как агликон. Глюкоза (β-D-глюкопираноза, рис.1б) – брутто-формула C₆H₁₂O₆, M = 180 г/моль. Молекула глюкопиранозы также содержит 5 гидроксильных групп, способных взаимодействовать с кверцетином. Эти группы различаются по реакционной способности. Считается, что наименьшей активностью обладают гидроксигруппы, расположенные на глюкопиранозном кольце при атомах углерода 2-4 (здесь и далее нумерация атомов в соответствии с рис.1б). Максимальной активностью должна обладать первично-спиртовая гидроксигруппа (при атоме углерода 6), гликозидной гидроксигруппе (при атоме углерода 1) приписывают реакционную способность на уровне первично-спиртовой группы.

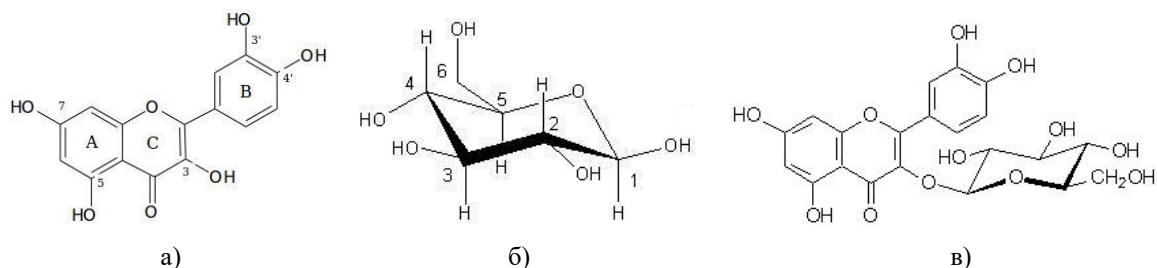


Рис.1. Формулы кверцетина (а), β-D-глюкопиранозы (б) и изокверцитрина (в)

Fig.1. Formulas of quercetine (a), β-D-glucopyranose (b), isoquercitrin (c)

Рассматривая взаимодействие кверцетина с глюкопиранозой, можно отметить, что простой учет возможных комбинаций в соединении показывает 25 возможных вариантов. Ранее [4] было проведено молекулярно-механическое моделирование энергии образующихся структур при взаимодействии кверцетина и аномеров глюкопиранозы. Результаты моделирования показали, что одним из вероятных будет образование соединения кверцетина через кислородный мостик при 3 атоме углерода и атоме углерода 1 (гликозидный) β -D-глюкопиранозы. Это соединение стабильно, одно из названий – изокверцитрин (рис.1в).

Термический анализ

Для объяснения прямого (термического) взаимодействия рассматриваемых реагентов и изокверцитрина как продукта, равно как и для выбора маршрутов взаимодействия кверцетина и глюкозы необходимо исследовать термическую стабильность рассматриваемых соединений. Обращает на себя внимание, что при механохимической обработке обычно отмечается нагревание реакционной смеси. Существуют способы ограничения температуры в реакторе, включающие охлаждение барабанов-реакторов, выбор мелющих тел и массы загрузки тел и реагентов, подбор времени активирования и т.д. Весь этот комплекс защитных мер основан на знании допустимого температурного интервала существования соединений и такого кинетического параметра, как энергия активации процессов термического разложения соединений.

С другой стороны, для лучшего понимания влияния механохимической обработки (активации) будет полезным сопоставить известные результаты термического взаимодействия исследуемых реагентов без применения и с применением механохимической обработки.

Проводился синхронный термический анализ названных реагентов и их смесей – обычной насыпной и с механохимическим активированием. Параметрами сравнения выбраны температуры максимальной скорости отдельных стадий неизотермического нагревания и энергии активации этих процессов при выбранных температурах.

Энергия активации, являясь одним из кинетических параметров отдельных стадий процесса в целом, количественно характеризует стадию. В настоящей работе результаты расче-

та энергии активации сравнивались с аналогичными величинами, приводимыми в [7] для глюкозы, выбранной в качестве эталонного соединения. Сравнение с [7] показывает, что: а) были обнаружены совпадающие стадии термического разложения; б) значения энергии активации как параметра, характеризующего эти стадии, близки к значениям [7]. Приведенный вывод позволяет использовать методику [6] для нахождения величины энергии активации отдельных стадий термического разложения исследуемых нами соединений. Термогравиметрические кривые исследуемых образцов представлены на рис.2.

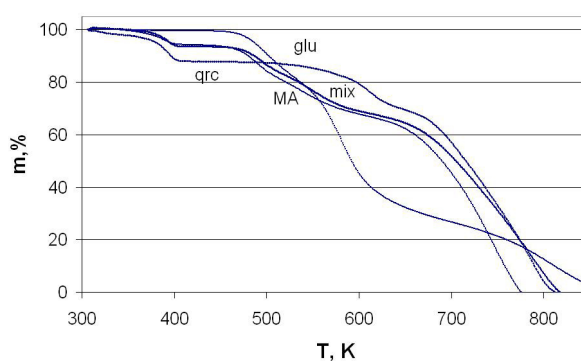


Рис.2. ТГ-кривые термического разложения образцов кверцетина (qrc), глюкозы (glu), механической смеси (mix) и механохимически активированной смеси реагентов (МА)

Fig.2. TG curves of thermal decomposition of quercetin (qrc), glucose (glu), a mechanical mixture of the reagents (mix), and a mechanochemically activated mixture (МА)

Термолиз кверцетина

Кривая ТГ кверцетина (qrc рис.2) характеризуется падением массы при 394 К. Потеря массы в 11 % соответствует удалению двух кристаллогидратных молекул воды (дегидратации). Положение пика неизменно для насыпной смеси (mix рис.2) с температурой точки максимальной скорости процесса при 394 К. и незначительно сдвигается для механохимически активированного образца (МА рис.2) до температуры 391 К. Далее с ростом температуры кривая ТГ остается неизменной как для исходного реагента в индивидуальной форме, для вещества в обычной смеси, так и для смеси реагентов, подвергшихся механохимической обработке. Эти кривые характеризуются слабым уменьшением массы примерно до 610-620 К.

Среди представленных в литературе работ, посвященных термическому разложению квер-

цетина, стоит отметить [8-9]. Источники сходятся в описании первого пика ТГ. Природу первого пика ТГ в области 388-393 К характеризуют как удаление молекул воды, в [8] авторы делают данный вывод на основе сравнения фотографий образцов с ТГ-кривыми кверцетина. Дегидратированный кверцетин стабилен до плавления и начала разложения в области температур 603-623 К [8-9]. Высокотемпературные пики ТГ связывают с различными процессами осмоления, обугливания, и т.д.

Источник [8] приводит следующие температурные диапазоны разложения кверцетина, (с потерей массы, %): широкодиапазонный пик с небольшим изменением массы 376-615 К (10,0 %), 615-701К (18,8 %) и 701-878 К (71,2 %). Там же указывается, что энергия активации первой стадии термического разложения кверцетина находится в интервале значений 102-117 кДж/моль, в зависимости от метода расчета. Условия эксперимента [8] – азотная нейтральная атмосфера, скорость нагрева 5-20 град/мин.

Обработка экспериментальных результатов термического анализа кверцетина (рис.2) дает следующие значения энергии активации, кДж/моль и температуры пиков ДТГ (К): 120 (388-393), 92(603). Также отмечен широкий пик при 693-773К с энергией активации порядка 240-250 кДж/моль. Резюмируя результаты термического анализа реагента кверцетин, отметим:

- сравнение числа стадий и их температур максимальных скоростей реакции термического разложения кверцетина с литературными данными показывает их соответствие;

- кверцетин после дегидратации и перехода в форму индивидуального вещества устойчив в температурном диапазоне до 570 К;

- положение пиков на кривых ТГ/ДТГ, относящихся к соединению кверцетин, остается неизменным при исследовании образцов: исходного, обычной смеси с глюкозой и в механохимически обработанной смеси.

Термолиз глюкозы

Второй реагент, глюкоза, является распространенным веществом, для нее приводится достаточно подробное описание термического разложения, например, в [7]. Там же приводятся значения энергии активации стадий E_a , кДж/моль при температурах максимальной скорости, К: 110 (498) и 182 (587).

Глюкоза – один из исследуемых реагентов, поэтому удобно использовать это вещество и

как эталон в нашем случае. Для эталонного соединения глюкозы нами были получены три пика на кривых ТГ со значениями энергии активации, кДж/моль, при температурах, К: 109 кДж/моль (494), 103 кДж/моль (583) и 143 кДж/моль (812) (рис.1, кривая glu). Полученные нами значения E_a удовлетворительно согласуются с [7].

Результаты расчета энергии активации и температуры максимума скорости реакции соответствующей стадии компонентов механохимического взаимодействия кверцетина и глюкозы представлены в табл.1.

Таблица 1. Температуры максимальных скоростей реакции и значения энергии активации соответствующих стадий, определенные по кривым ТГ

Table 1. Peak temperatures and activation energies for the respective stages determined from the TG curves

Образец	Темп. пика, К	E_a , кДж/моль
Кверцетин (qrc)	362	11
	488	120
	604	92
	693	243
	724	146
	782	252
Глюкоза (glu)	494	109
	583	103
	812	143
Механическая смесь реагентов (mix)	389	83
	493	112
	544	11
	712	203
	773	147
Мехактивированная смесь реагентов (МА)	384	64
	485	107
	535	60
	593	99
	752	188

Обращаясь к влиянию механохимической обработки на термическую стабильность рассматриваемых систем, отметим следующее. На рис.3 приведено семейство ДТГ кривых глюкозы (glu), кверцетина (qrc), механической (mix) и механохимически активированной (МА) смесей реагентов. ДТГ кривая термического разложения механической смеси кверцетина и глюкозы (mix) показывает, что присутствует первый пик около 480 К. Но направление реакции, проявляющейся в виде пика, могло измениться с отщепления и удаления активной группировки

атомов на ее взаимодействие со вторым реагентом кверцетином. Второй пик ДТГ находится в области 550 К и, по сравнению с кверцетином, заметно сместился в область низких температур. Дальнейшие эффекты изменения массы образца проявляются только после 670 К и примерно совпадают по температуре с изменениями массы кверцетина.

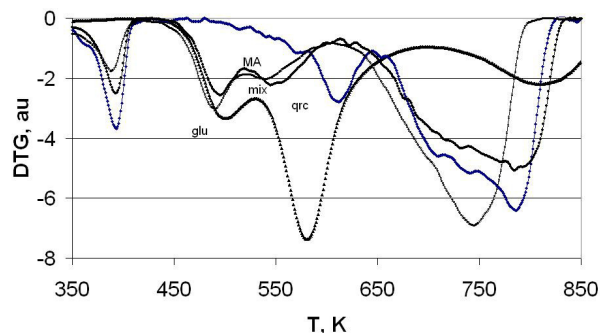


Рис.3. Семейство кривых ДТГ исследуемых соединений: реагенты qrc-кверцетин и glu-глюкоза, mix-механическая смесь реагентов, МА – механохимически активированная смесь реагентов

Fig.3. A family of DTG curves of the analyzed compounds. Reagents: qrc – quercetin and glu – glucose, mix – mechanical mixture of the reagents, and MA – mechanochemically activated mixture of the reagents

Кривая ТГ термолитической механохимически активированной смеси кверцетина и глюкозы (МА) по форме похожа на таковую для механической смеси реагентов. Отличие состоит в том, что положение всех пиков ДТГ сместилось в область более низких температур. Другая важная характеристика – изменение энергии активации первого пика, отнесенного к термолитической глюкозы. Для механохимически активированного образца в сравнении с реагентом глюкозой наблюдается незначительное снижение: 107 против 109 кДж/моль.

Механохимическая активация смеси реагентов позволяет получить искомым продукт реакции (изокверцитрин), что и было показано ранее методом ИК-спектроскопии. Термическая стабильность реакционной смеси оценивается пределом 420-450 К до начала реакций разложения рассматриваемых соединений.

Анализируя термическую устойчивость и влияние механохимической активации на взаимодействие кверцетина и глюкозы, можно сформулировать следующие выводы:

– глюкоза играет определяющую роль во взаимодействии с кверцетином,

– глюкоза оказывается чувствительной к внешнему механохимическому воздействию;

– наиболее чувствительной оказывается первая стадия превращения глюкозы в промежуточный продукт (интермедиат), что проявляется в снижении температуры максимальной скорости с 494К до 484К и энергии активации со 109 до 107 кДж/моль;

– дальнейшее моделирование начала (зарождения) реакции взаимодействия этих реагентов следует начинать с поиска и оценки свойств интермедиатов превращения глюкозы.

Экспериментальные результаты термического анализа смесей «кверцетин-глюкоза» представлены в [3, 10].

Термодинамическая оценка прямого взаимодействия кверцетина и глюкозы

Из вышеприведенных выводов возникает вопрос: разрешена ли реакция прямого взаимодействия кверцетина и глюкозы с термодинамической точки зрения?

Термодинамическая вероятность протекания реакции определяется свободной энергией Гиббса ΔG . В случае $\Delta G < 0$ реакция может протекать самопроизвольно, при $\Delta G > 0$ реакция маловероятна (запрещена). В области ΔG , примерно равном нулевому значению, вероятность протекания реакции в значительной мере определяется внешними факторами. Значение ΔG реакции находится как сумма значений энергии Гиббса ΔG продуктов минус ΔG реагентов реакции.

Было проведено квантово-химическое моделирование термодинамических параметров энтальпии H и энтропии S реагентов и продуктов. Продуктами реакции прямого взаимодействия в моделировании являются изокверцитрин и вода.

В табл.2 приведены первичные результаты квантово-химического моделирования термодинамических параметров реагентов. Энтальпия реакции рассчитывалась как сумма значений энтальпии продуктов (изокверцитрин и вода) минус сумма значений энтальпии реагентов (кверцетин и β -D-глюкопиранозы). Полученные результаты пересчитываются из единиц Хартри/частица в кДж/моль умножением на коэффициент 2625,5. Аналогичным образом находилось изменение энтропии реакции. Перевод в систему СИ производился умножением результата в кал/мол на коэффициент 4,2. Значение энергии Гиббса и ее температурная зависимость находились как $\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S$.

Таблица 2. Результаты моделирования термодинамических параметров реагентов и продуктов

Table 2. The results of modeling of thermodynamic parameters of the reagents and reaction products

Соединение	H, Hartree	S, кал/моль·К
Кверцетин	-1103,898601	137,847
β -D-глюкопираноза	-686,928051	107,237
Изокверцитрин	-1714,430745	193,100
Вода	-76,384009	45,137

В табл.3 приведены значения энергии Гиббса в зависимости от температуры. Из табл.3 следует, что во всем исследуемом диапазоне температур значение свободной энергии Гиббса выше нуля и имеют тенденцию роста. Положительное значение свидетельствует, что реакция маловероятна в диапазоне температур 300-600 К. Тенденция роста означает, что реакция становится еще менее вероятной при дальнейшем повышении температуры. В низкотемпературном диапазоне реакция не протекает ввиду существования активационного барьера. Можно считать приемлемыми значения энергии активации E_a органических реакций в диапазоне 40-100 кДж/моль. Значения E_a обычно выше изменений энергии Гиббса ΔG . Тогда отмечаемые в реакции взаимодействия кверцетина и глюкозы значения ΔG позволяют отнести реакцию к возможным при изменении внешних условий или какого-либо воздействия.

Таблица 3. Температурная зависимость свободной энергии Гиббса взаимодействия кверцетина и β -D-глюкопиранозы

Table 3. Temperature dependence of the Gibbs free energy of interaction between quercetin and β -D-glucopyranose

T, K	ΔG , кДж/моль
300	39,9
350	41,3
400	42,7
450	44,2
500	45,6
550	47,1
600	48,5

Сравнивая результаты моделирования термодинамических параметров компонентов исследуемой системы с результатами термиче-

ского анализа, можно сделать вывод, что механохимическая обработка может быть отнесена к таким внешним воздействиям. Возможный механизм нетеплового воздействия заключается в альтернативном подводе энергии в реакционную систему. Это приводит к снижению активационного барьера без нагревания системы. Механохимическая обработка позволяет провести реакцию прямого взаимодействия, изначально недостижимую.

Промежуточные продукты термоллиза глюкозы

Из литературы [7] известно, что на первой стадии термического разложения (дегидратации) глюкозы в качестве продукта выделяется вода. Анализируя результаты термического анализа, видно, что падение массы образца глюкозы (рис.2, кривая glu) на первой стадии составляет 10 %, что соответствует отщеплению одной молекулы воды. В работе [11] приводится, что глюкоза в пиранозной форме способна к отщеплению молекулы воды с превращением в ангидропиранозную форму. Рассматриваются ангидропроизводные с разным числом атомов в образующемся цикле – от трех до семи.

Тогда процесс взаимодействия кверцетина и глюкозы можно рассматривать как многостадийный. На первой стадии трансформируется глюкоза в форме β -D-глюкопиранозы, и образуется ангидропираноза. На второй стадии кверцетин реагирует с ангидропиранозой, образуя искомым конечный продукт изокверцитрин.

При рассмотрении различных по величине циклов ангидропираноз, авторы [11] сходятся во мнении, что малые циклы достаточно нестабильны и со временем испытывают превращение. Ранее нами рассматривались возможные ангидросоединения глюкозы [12]. Было показано, что с точки зрения стабильности, представляют интерес структуры 1(2,3,4),6-ангидропираноз. На рис.4 приведена структурная формула 1,6-ангидроглюкопиранозы. Это вещество известно как левоглюкозан.

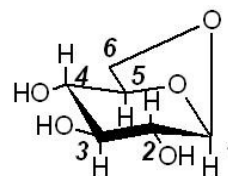


Рис.4. Пример структуры 1,6-ангидроглюкопиранозы

Fig.4. Example of 1,6-anhydroglucopyranose structure

В табл.4 приведены результаты квантово-химического моделирования термодинамических параметров энтальпии H и энтропии S

рассматриваемых интермедиатов реакции – ангидропираноз, образующихся на первой стадии превращения.

Таблица 4. Расчетные термодинамические параметры ангидропираноз

Table 4. Modelling thermodynamical parameters of anhydropyranoses

Соединение	H , Hartree	S , кал/моль·К
1,6-ангидроглюкопираноза	-610,536525	91,205
2,6-ангидроглюкопираноза	-610,534470	94,115
3,6-ангидроглюкопираноза	-610,526663	95,507
4,6-ангидроглюкопираноза	-610,483740	95,773

В табл.5 приведены результаты расчета изменения энергии Гиббса для реакции превращения β -D-глюкопиранозы в соответствующую ангидроглюкопиранозу и воду. Результаты представлены для 500К, где экспериментально отмечается пик ДТГ первой стадии превращения глюкозы (рис.3).

Таблица 5. Изменение энергии Гиббса в реакции образования ангидроглюкопираноз при 500 К

Table 5. Changes in the Gibbs free energy in the reaction of anhydroglucopyranose formation at 500 K

Соединение	ΔG , кДж/моль
1,6-ангидроглюкопираноза	-41
2,6-ангидроглюкопираноза	-42
3,6-ангидроглюкопираноза	-25
4,6-ангидроглюкопираноза	88

Циклы 1,6-ангидроглюкопиранозы (пятичленный), 2,6-ангидроглюкопиранозы (шестичленный), 3,6-ангидроглюкопиранозы (пятичленный) – не являются напряженными и могут рассматриваться как достаточно стабильные. Об этом свидетельствуют полученные при моделировании энергии состояния рассматриваемых соединений. Из табл.5 видно, что изменения энергии Гиббса реакций образования названных ангидропираноз имеют значения менее нуля, но находятся в диапазоне влияния внешних факторов.

Заслуживает внимания цикл 4,6-ангидроглюкопиранозы, который, как четырехчленный может считаться достаточно напряженным. Учитывая значение $\Delta G=88$ кДж/моль реакции, можно заметить, что образование этого цикла менее вероятно, чем рассмотренных выше ангидропираноз. Положительное значение энергии Гиббса реакции образования может говорить о том, что такая структура ангид-

ропиранозы достаточно нестабильная. Тогда она будет обладать повышенной реакционной способностью, что характерно для промежуточных соединений, образующихся при механическом воздействии.

В рассматриваемом многостадийном варианте взаимодействия кверцетина и глюкозы первый этап – превращение глюкозы в интермедиат ангидропиранозу, второй этап будет реакция кверцетина с интермедиатом. Рассмотрим вариант взаимодействия кверцетина активной гидроксильной группой при атоме углерода C3 (рис.1a) и образование изокверцитрина в качестве продукта. На этом этапе будут происходить взаимодействие атома углерода C1 ангидропиранозы с атомом углерода C3 кверцетина через мостиковый атом кислорода с отщеплением молекулы воды, перенос молекулы воды к циклу ангидропиранозы и раскрытие цикла интермедиата-ангидропиранозы присоединением воды по плечам цикла. Понятно, что состав образующихся продуктов зависит от реакционной способности центров взаимодействия. С одной стороны, известна повышенная реакционная способность первично-спиртовой гидроксильной группы при C6 глюкопиранозы (рис.1б) [11]. Но и гликозидный атом углерода C1 также обладает повышенной реакционной способностью. Анализируем вариант заметного превышения активности C6 над C1. Предположим, происходит образование на первом этапе 1,6-ангидропиранозы, на втором этапе произойдет присоединение атома C6 глюкопиранозы через кислородный мостик к атому C3 кверцетина. В результате должен образоваться продукт, не являющийся изокверцитрином. Следовательно, нашим условиям удовлетворяют ангидропиранозы с занятым атомом C6 глюкопиранозы и с о свободным атомом C1, с образованием цикла через C6-O-C2, C3, C4. Другими

словами, пригодны следующие варианты интермедиатов: 2,6-, 3,6-, 4,6-ангидропиранозы. Сравнение изменения состояния системы при образовании гликозидов кверцетина через атомы углерода C1 или C6 глюкопиранозы показывает их примерную эквивалентность [4]. Это не позволяет однозначно исключить 1,6-ангидропиранозу из числа возможных интермедиатов.

Термодинамическая оценка взаимодействия кверцетина с интермедиатами-ангидроглюкопиранозами

Были рассчитаны изменения энергии Гиббса для взаимодействия кверцетина с интермедиатами-ангидропиранозами, имеющими внутренний цикл с участием атома углерода C6 (табл.6).

Таблица 6. Изменение энергии Гиббса (кДж/моль) при взаимодействии кверцетина с интермедиатами-ангидропиранозами от температуры (К)

Table 6. Changes in the Gibbs free energy (kJ/mol) during interaction between quercetin and the anhydro-*pyranose intermediates vs temperature (K)*

Соединение\темп., К	300	500
1,6-ангидроглюкопираноза	57	87
2,6-ангидроглюкопираноза	55	88
3,6-ангидроглюкопираноза	36	53
4,6-ангидроглюкопираноза	-76	-59

Анализируя таблицу, отметим:

– все значения изменения энергии Гиббса находятся в диапазоне влияния внешних факторов, возможно существование всех названных форм, как интермедиатов превращения глюкозы;

– самыми малыми значениями обладают варианты участия 3,6- и 4,6-ангидропираноз; последний вариант, предполагавший ангидропиранозу с повышенным значением ΔG образования приводит к самому вероятному маршруту вторичного взаимодействия (понижению значения энергии Гиббса);

– сравнение значений ΔG при разных температурах может свидетельствовать о том, что реакция взаимодействия кверцетина с интермедиатом возможна и при пониженной температуре, но при этом вероятность образования интермедиата также понижена; это противоречие относится к термическому взаимодействию кверцетина с глюкозой;

– предполагается, что применение механохимической обработки снижает активационный барьер, и, соответственно, снимает упомянутое противоречие, когда дополнительный подвод энергии на первом этапе (образование интермедиата-ангидропиранозы) происходит без повышения температуры всей системы, что благоприятно сказывается на протекании второй стадии взаимодействия кверцетина с ангидропиранозой.

Выводы

– Известный факт отсутствия прямого (термического) взаимодействия кверцетина и глюкозы получил подтверждение на основе термодинамической оценки. Результаты этой оценки говорят о маловероятности процесса прямого взаимодействия до 600 К. В этой области для реагента глюкозы происходит отщепление молекулы воды от молекулы глюкозы и образование ангидроглюкопиранозы, являющейся промежуточным продуктом (интермедиатом). Сравнение вариантов образования, и, соответственно, различных маршрутов реагирования кверцетина с интермедиатами показывает допустимость их протекания. Интересно отметить, что не самый выгодный маршрут образования 4,6-ангидроглюкопиранозы ΔG образования = +88 кДж/моль приводит, в дальнейшем, к энергетически выгодному взаимодействию кверцетина с этим интермедиатом ΔG реакции = -59 кДж/моль.

– Влияние механохимической обработки подразумевается в снижении активационного барьера стадии образования интермедиата, что экспериментально проявляется как снижении энергии активации первой стадии нагрева глюкозы.

Список литературы

1. David A.V.A., Arulmol R., Parasuraman S. Overviews of biological importance of quercetin: a bioactive flavonoid // *Pharmacogn Rev.* 2016. 10(20). P. 84–89.
2. Lomovsky O., Lomovsky I. Enhancing extraction processes in food industry. Taylor & Francis Group – Boca Raton: London – NY, 2012. P. 361–385.
3. Orlov D.V., Lomovsky O.I., Lomovsky I.O. The first solid state glycosylation of quercetin

// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 292. 012036.

4. Mamylov S.G., Lomovsky O.I. Modelling of bonding energy in the glycosides of quercetin and anomers of D-glucopyranose and L-rhamnopyranose // *Chemistry for Sustainable Development*. 2019. V. 27. P. 13–316.

5. Frisch M.J., et al. Gaussian 09, Revision A.02 // Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2009.

6. Mamylov S.G., Skripkina T.S., Tikhova V.D., Bychkov A.L., Lomovsky O.I. Thermal analysis of mechanochemically activated humic acids of brown coal // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1675. 012093.

7. Разложение глюкозы – NETZSCH анализ и тестирование [Электронный ресурс] / Официальный сайт <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/materialy-primenenie/us-applications/razlozhenie-gljukozy>. Дата обращения 20.05.2019.

8. Everaldo Moreira da Costa et. al. Thermal characterization of the quercetin and rutin flavonoids // *Therm. Acta.* 2002. V. 392–393. P. 79–84.

9. Borghetti G.S., Carini J.P., Honoratob S.B., Ayalab A.P., Moreirac J.C.F., Bassani V.L. Physicochemical properties and thermal stability of quercetin hydrates in the solid state // *Therm. Acta.* 2012. V. 539. P. 109–114.

10. Mamylov S., Lomovsky I., Lomovsky O. Thermal analysis of components of mechanochemical interaction of quercetin and glucose // *Book of Abstracts CEEC-TAC5&Medicta-2019*, Roma, Italy, 2019. P. 169.

11. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А., Усов А.Н., Чижов О.С., Шибаев В.И. Химия углеводов. Химия: М., 1967. P. 165–188.

12. Мамылов С.Г. Моделирование энергии состояния целлюлозного звена. Mechanochemical interaction // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2020, Т. 17, № 4. С. 443–448.

Информация об авторах

С. Г. Мамылов – кандидат химических наук, научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

И. О. Ломовский – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

О. И. Ломовский – доктор химических наук, главный научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

References

1. David, A. V. A., Arulmol, R. & Parasuraman, S. (2016). Overviews of biological importance of quercetin: a bioactive flavonoid. *Pharmacogn Rev.*, 10(20), 84–89.

2. Lomovsky, O. & Lomovsky, I. (2012). Enhancing extraction processes in food industry. Taylor & Francis Group – Boca Raton: London – NY. 361–385.

3. Orlov, D. V., Lomovsky, O. I. & Lomovsky, I. O. (2017). The first solid state glycosylation of quercetin. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 292, 012036.

4. Mamylov, S. G. & Lomovsky, O. I. (2019). Modelling of bonding energy in the glycosides of quercetin and anomers of D-glucopyranose and L-rhamnopyranose. *Chemistry for Sustainable Development*, 27, 13–316.

5. Frisch, M. J., et al. (2009). Gaussian 09, Revision A.02. *Gaussian, Inc., Wallingford CT*.

6. Mamylov, S. G., Skripkina, T. S., Tikhova, V. D., Bychkov, A. L. & Lomovsky, O. I. (2020). Thermal analysis of mechanochemically activated humic acids of brown coal. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 1675, 012093.

7. Razlozhenie-gljukozy – NETZSCH analyzing and testing [Elektronnyy resurs] / Ofitsial'nyy sayt <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/materialy-primenenie/us-applications/razlozhenie-gljukozy>. Data obrashcheniya 20.05.2019.

8. Everaldo Moreira da Costa et. al. (2002). Thermal characterization of the quercetin and rutin flavonoids. *Therm. Acta.*, 392–393, 79–84.

9. Borghetti, G. S., Carini, J. P., Honoratob, S. B., Ayalab, A. P., Moreirac, J. C. F. & Bassani, V. L. (2012). Physicochemical properties and thermal stability of quercetin hydrates in the solid state. *Therm. Acta.*, 539, 109–114.

10. Mamylov, S., Lomovsky, I. & Lomovsky, O. (2019). Thermal analysis of components of mechanochemical interaction of quercetin and glucose. *Book of Abstracts CEEC-TAC5&Medicta-2019*, Roma, Italy. 169.

11. Kochetkov, N. K., Bochkov, A. F., Dmitriev, B.A., Usov, A.N., Chizhov, O. S. & Shibaev, V. I. (1967). Carbohydrate Chemistry. *Khimiya: Moscow*. P. 165–188. (In Russ.).

12. Mamylov, S. G. (2020). Simulation of the energy of the state of the cellobiose unit. Mechanochemical impact. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(17), 443–448. (In Russ.).

Information about the authors

S. G. Mamylov – Candidate of Chemical Sciences, Researcher, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS.

I. O. Lomovsky – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Head of Laboratory, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS.

O. I. Lomovsky – Doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS.

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

Статья поступила в редакцию 18.07.2022; одобрена после рецензирования 25.07.2022; принята к публикации 29.07.2022.

The article was received by the editorial board on 18 July 22; approved after reviewing on 25 July 22; accepted for publication on 29 July 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 669.112:539.4:669.539.382

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.005

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА «ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЕ ПОКРЫТИЕ/ПОДЛОЖКА» ПРИ ХОЛОДНОМ ПЕРЕНОСЕ МЕТАЛЛА**Сергей Андреевич Невский^{1†}, Владимир Дмитриевич Сарычев²,
Сергей Валерьевич Коновалов³, Юрий Федорович Иванов⁴,
Кирилл Александрович Осинцев⁵, Виктор Евгеньевич Громов⁶**^{1, 2, 3, 6} Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия⁴ Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, 634055, Томск, Россия⁵ Самарский Национальный исследовательский университет им. С.П. Королёва, Московское шоссе, 34, 443086, Самара, Россия¹ nevskiy.sergei@yandex.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-7032-9029>² sarychev_vd@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4861-0778>³ konovalov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>⁴ yufi55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958>⁵ kirilloss@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1150-6747>⁶ gromov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>

Аннотация. Изучено формирование рельефа поверхности раздела «высокоэнтропийное покрытие/подложка» при холодном переносе металла с позиций представлений о возникновении на границе раздела гидродинамических неустойчивостей Кельвина-Гельмгольца и Рэлея-Тейлора. Показано, что наличие только неустойчивости Кельвина-Гельмгольца не дает адекватного объяснения формирования волнообразного рельефа поверхности «высокоэнтропийное покрытие/подложка». Учет ускорения слоя (неустойчивости Рэлея-Тейлора), занимаемого покрытием из сплава Co-Cr-Fe-Mn-Ni, качественно изменяет картину взаимного перемешивания материалов. При значении поперечной скорости слоя 50 м/с и вертикальной составляющей ускорения 10^7 м/с². Формирование вихрей начинается при $t > 4$ мкс, а их распад на капли происходит в интервале от 8,4 мкс до 22,5 мкс. При $t > 22,5$ мкс начинается процесс интенсивного перемешивания. При отличной от нуля горизонтальной составляющей ускорения слоев ($a_y/a_x \sim 0,5$) фрагментация вихрей будет происходить в интервале от 16,5 мкс до 23 мкс, а интенсивное перемешивание вещества слоев начинается при $t > 23$ мкс. Показано, что в этих условиях расчётная конфигурация границы раздела «покрытие/подложка» совпадает с наблюдаемой в эксперименте. Размеры образовавшихся частиц составляют от 57 до 127 мкм, что приближенно соответствует экспериментальным данным.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, неустойчивость Кельвина-Гельмгольца, неустойчивость Рэлея-Тейлора, уравнения Навье-Стокса.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 20-19-00452).

Для цитирования: Невский С.А., Сарычев В.Д., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Осинцев К.А., Громов В.Е. Механизм формирования границы раздела «высокоэнтропийное покрытие/подложка» при холодном переносе металла // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 3. С. 326–334. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.005.

Original article

MECHANISM OF FORMATION OF THE «HIGH-ENTROPY COATING/SUBSTRATE» INTERFACE DURING COLD METAL TRANSFER

Sergey A. Nevskii^{1†}, Vladimir D. Sarychev², Sergey V. Konovalov³, Yurii F. Ivanov⁴,
Kirill A. Osintsev⁵, Victor E. Gromov⁶

^{1, 2, 3, 6} Siberian State Industrial University, Kirov Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia

⁴ Institute of High Current Electronics SB RAS, Academicheskii Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia

⁵ Samara National Research University, Moskovskoe shosse, 34, 443086, Samara, Russia

¹ nevskiy.sergei@yandex.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-7032-9029>

² sarychev_vd@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4861-0778>

³ konovalov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

⁴ yufi55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958>

⁵ kirilloss@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1150-6747>

⁶ gromov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>

Abstract. The formation of the relief of the «high-entropy coating/substrate» interface surface during cold metal transfer is studied from the standpoint of ideas about the occurrence of Kelvin-Helmholtz and Rayleigh-Taylor hydrodynamic instabilities at the interface. It is shown that the presence of only the Kelvin-Helmholtz instability does not provide an adequate explanation for the formation of the wave-like relief of the «high-entropy coating/substrate» surface. Taking into account the acceleration of the layer (Rayleigh-Taylor instability) occupied by the coating of the Co-Cr-Fe-Mn-Ni alloy qualitatively changes the picture of mutual mixing of materials. When the transverse velocity of the layer is 50 m/s and the vertical component of acceleration is 107 m/s². The formation of vortices begins at $t > 4$ microseconds, and their decay into droplets occurs in the range from 8.4 microseconds to 22.5 microseconds. At $t > 22.5$ microseconds, the process of intensive mixing begins. With a non-zero horizontal component of the acceleration of the layers ($a_y/a_x \sim 0.5$), the fragmentation of vortices will occur in the range from 16.5 microseconds to 23 microseconds, and intensive mixing of the substance of the layers begins at $t > 23$ microseconds. It is shown that under these conditions, the calculated configuration of the upper room of the «coating/substrate» section coincides with the one observed in the experiment. The sizes of the formed particles range from 57 to 127 microns, which approximately corresponds to experimental data.

Keywords: high-entropy alloys, Kelvin-Helmholtz instability, Rayleigh-Taylor instability, Navier-Stokes equations.

Acknowledgements: The research was financially supported by the grant Russian Scientific Foundation (No. 20-19-00452).

For citation: Nevskii, S. A., Sarychev, V. D., Konovalov, S. V., Ivanov, Yu. F., Osintsev, K. A. & Gromov, V. E. (2022). The mechanism of formation of the interface «high-entropy coating/substrate» during cold metal transfer. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 3(19), 326–334. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.005.

Введение

Высокоэнтропийные сплавы находят все большее применение в качестве защитных покрытий, так как обладают высокими механическими и трибологическими свойствами [1-3]. В настоящее время одним из способов нанесения таких покрытий является холодный перенос металла, который позволяет многократно увеличивать сроки службы деталей ответственного назначения [4, 5]. Взаимодействие наплавляемого материала с подложкой при данном виде воздействия носит сложный и многофакторный характер. Оно включает в себя нагрев и расплавление подложки, конвективные течения в расплавленном слое, растворение легирующих

элементов, кристаллизация с последующим образованием ячеистой и дендритной структуры и т.д. [6]. Также следует отметить, что при холодном переносе металла, температура сварочной ванны значительно ниже, чем при электродуговой наплавке, поэтому перемешивание основного и электродного металла происходит менее интенсивно.

В настоящей работе особое внимание будет уделено конвективным течениям на границе расплавленных слоев, так как от их протекания будет зависеть качество рельефа поверхности раздела «покрытие/подложка». При отличной от нуля поперечной скорости движения электрода в расплавленном слое помимо термокапиллярной и термогравитационной конвекции

немаловажную роль играют неустойчивости Кельвина-Гельмгольца и Рэлея-Тейлора, именно они отвечают за формирование рельефа поверхности раздела «покрытие/подложка» [7]. От формы этого рельефа зависит адгезионная прочность покрытий. Результаты исследований [8, 9] показывают, что сложный профиль поверхности раздела способствует диспергированию концентраторов напряжений, при этом расстояние между элементами рельефа («зубцами», «иглами» и т.п.) должно принимать значения в микро и нанодиапазоне. Это позволяет сохранять функциональные свойства покрытия без формирования протяженных полос локализованной пластичности в материале подложки. Для обеспечения такого рельефа необходима информация о параметрах внешнего воздействия и характеристиках материала, при которых реализуется неустойчивость Кельвина-Гельмгольца и Рэлея-Тейлора в микро и нанодиапазоне. В этой связи целью настоящей работы является изучение формирования рельефа поверхности «покрытие/подложка» при электродуговой наплавке и поиск параметров внешнего воздействия, в которых реализуются данные неустойчивости.

Материал и методика исследования

Исследовали взаимодействие высокоэнтропийного расплава Co-Cr-Fe-Mn-Ni и подложки из алюминиевого сплава АМг5. Режим нанесения покрытия: скорость подачи проволоки 13 м/мин, сила тока ~100 А, напряжение 22 В, индуктивность 3 Гн, скорость перемещения горелки 200 мм/мин, длина слоя 50 мм, угол наклона горелки 10 градусов, направление наплавки «от себя» – (углом вперед).

Химический состав высокоэнтропийного сплава покрытие приведен в табл.1. Высокоэнтропийные покрытия формировались методом холодного переноса металла [10]. Структура границы раздела сред изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (прибор SEM 515 Philips, оснащенный микроанализатором EDAX ECON IV).

Таблица 1. Химический состав высокоэнтропийного покрытия, % (ат.)

Table 1. Chemical composition of high entropy alloys, % (at.)

Co	Cr	Mn	Fe	Ni
28	15	5	37	15

Результаты исследования и их обсуждение

На рис.1. приведено электронно-микроскопическое изображение рельефа поверхности «покрытие/подложка». Граница раздела имеет волнообразный вид, обусловленный вихревым течением материалов. Наличие крупных фрагментов покрытия в подложке свидетельствует о разрушении вихря. Причиной формирования вихревых паттернов, по видимому, является комбинация неустойчивостей Кельвина-Гельмгольца и Рэлея-Тейлора [11].

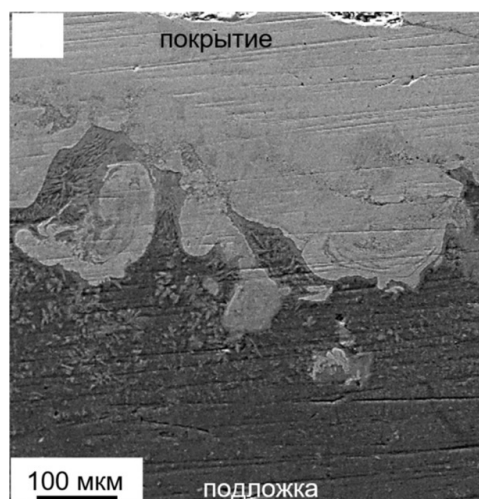


Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение структуры контакта «высокоэнтропийное покрытие/подложка»

Fig.1. Electron microscopic image of the contact structure «high-entropy coating/substrate»

Также как и в работе [11] исследование комбинированной неустойчивости будем проводить с помощью метода конечных элементов. Рассмотрим устойчивость плоского стационарного течения двухслойной несжимаемой жидкости в поле массовых сил (рис.2).

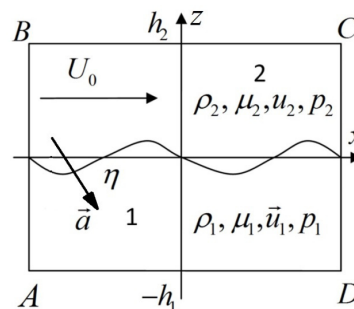


Рис.2. Схема расчетной области

Fig.2. Computation domain scheme

Выберем направление оси x вдоль границы раздела между слоями, а ось y – перпендикулярно x и направлена в сторону второго слоя. Первый слой занимает жидкость с вязкостью ν_1 и плотностью ρ_1 . Вторым слоем является жидкостью с вязкостью ν_2 и плотностью ρ_2 , которая движется с постоянной скоростью u_0 , направленной вдоль оси x и с ускорением a , которое направлено вдоль оси y . Для каждого из слоев запишем уравнения Навье-Стокса:

$$\rho_n \frac{\partial \vec{u}_n}{\partial t} + \rho_n (\vec{u}_n \nabla) \vec{u}_n = -\nabla p + \eta_n \Delta \vec{u}_n + \rho_n \vec{a}_n, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0$$

где \vec{u} – вектор скорости, p – давление, \vec{a} – ускорение, ρ – плотность, η – динамическая вязкость, $n = 1, 2$ – номера слоев. Система (1) решалась методом конечных элементов. Эволюция поверхности раздела изучалась с помощью метода фазового поля [12, 13]. Динамика двухфазного течения описывается уравнениями Кана-Хилларда. Метод заключается в расчете скалярной функции ϕ на всей расчетной области:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \phi = \nabla \cdot \chi w \nabla \psi, \quad (2)$$

$$\psi = -\nabla \cdot \varepsilon^2 \nabla \phi + (\phi^2 - 1)\phi,$$

где χ – параметр подвижности, w – плотность энергии смеси, ε – параметр, определяющий толщину переходного слоя и равный половине размера ячейки сетки. В численных расчетах параметр подвижности задавался равным $\chi = 1 \text{ м} \cdot \text{с} \cdot \text{кг}^{-1}$. Плотность энергии смеси и толщина переходного слоя связаны с коэффициентом поверхностного натяжения соотношением: $w = 3\varepsilon\sigma/\sqrt{8}$. Начальные условия зададим следующим образом:

$$u_2 = u_0,$$

$$v_2 = V_0 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right), \quad (3)$$

где V_0 – амплитуда возмущений скорости, λ – длина волны. Граничные условия представлены в табл.2. В расчетных экспериментах амплитуда возмущения скорости предполагалась равной 1 м/с. Характеристики материалов и параметры внешнего воздействия приведены в табл.3. Размеры фрагментов покрытия в подложке (~ 46-180 мкм) показывают, что комбинация неустойчивости проявляется в этом диапазоне длин волн. В этой связи значения λ выбирались в данном диапазоне.

Таблица 2. Граничные условия

Table 2. Boundary condition

Граница	Уравнение	Описание
AB, CD	$\vec{u}_{AB} = \vec{u}_{CD}$ $p_{AB} = p_{CD}$	Периодические граничные условия
BC	$p_2 = p_{in}$	Давление
DC	$u_1 = 0$	Условие прилипания

Сначала рассмотрим формирование рельефа поверхности за счет только неустойчивости Кельвина-Гельмгольца ($\vec{a} = 0$). На рис.3 представлены результаты расчета скалярной функции ϕ при $u_0 = 10 \text{ м/с}$ и $\lambda = 100 \text{ мкм}$.

Из данного рисунка следует, что формирование вихря начинается при $t > 10 \text{ мкс}$ (рис.3а). При $t > 50 \text{ мкс}$ происходит фрагментация вихря на «капли» и процесс их объединения (рис.3б,в). Размеры капель варьируются от 35 до 42 мкм, что не соответствует экспериментальным значениям размеров фрагментов, представленных на рис.1а. Кроме того конфигурация фрагментов покрытия показывает, что помимо неустойчивости Кельвина-Гельмгольца необходимо учитывать неустойчивость Рэлея-Тейлора.

На рис.4 показана эволюция возмущений поверхности раздела по механизму комбинационной неустойчивости Рэлея-Тейлора. Значение ускорения принималось равным 10^7 м/с^2 , а поперечной скорости 50 м/с. Наличие ускорения качественно меняет картину течения материалов. Формирование вихрей начинается при $t > 4 \text{ мкс}$ (рис.4а), а их распад на капли происходит в интервале от 8,4 мкс до 22,5 мкс (рис.4б,в). При $t > 22,5 \text{ мкс}$ начинается процесс интенсивного перемешивания (рис.4г). Размеры частиц находятся в интервале от 1,14 до 117 мкм, что находится в близком согласии с экспериментальными данными. Однако конфигурация границы раздела не соответствует экспериментально наблюдаемой на рис.1. Если учесть горизонтальную составляющую ускорения (рис.5), то при соотношении ускорений $a_y/a_x \sim 0,5$, образование вихрей также как и в предыдущем случае начинается при $t > 4 \text{ мкс}$ (рис.5а). Фрагментация вихрей происходит в интервале от 16,5 мкс до 23 мкс (рис.5б,в), а при $t > 23 \text{ мкс}$ начинается интенсивное перемешивание вещества слоев. Размеры образовавшихся частиц составляют от 57 до 127 мкм, что приблизительно соответствует данным эксперимента. Конфигурация расчетной границы

раздела практически совпадает с экспериментально наблюдаемой на рис.1. Это позволяет сделать вывод о том, что учет горизонтальной

составляющей ускорения позволяет адекватно объяснить формирование волнообразного рельефа границы раздела.

Таблица 3. Физические свойства расплава и параметры внешнего воздействия [14-16]

Table 3. Physical properties of liquid and external action parameters [14-16]

Обозначение	Описание	Значение	
		Материал подложки	Материал покрытия
		АМг5	CoCrMnFeNi
ρ	Плотность	2650 кг/м ³	7700 кг/м ³
μ	Коэффициент динамической вязкости расплава металла	8,94·10 ⁻⁴ Па·с	6,83·10 ⁻³ Па·с
σ_0	Коэффициент межфазного поверхностного натяжения	0,86 Н/м	—
u_0	Горизонтальная компонента скорости высокотемпературного расплава	—	0 м/с 10 м/с 50 м/с
a_y	Ускорение	—	0 м/с ² -1·10 ⁸ м/с ²

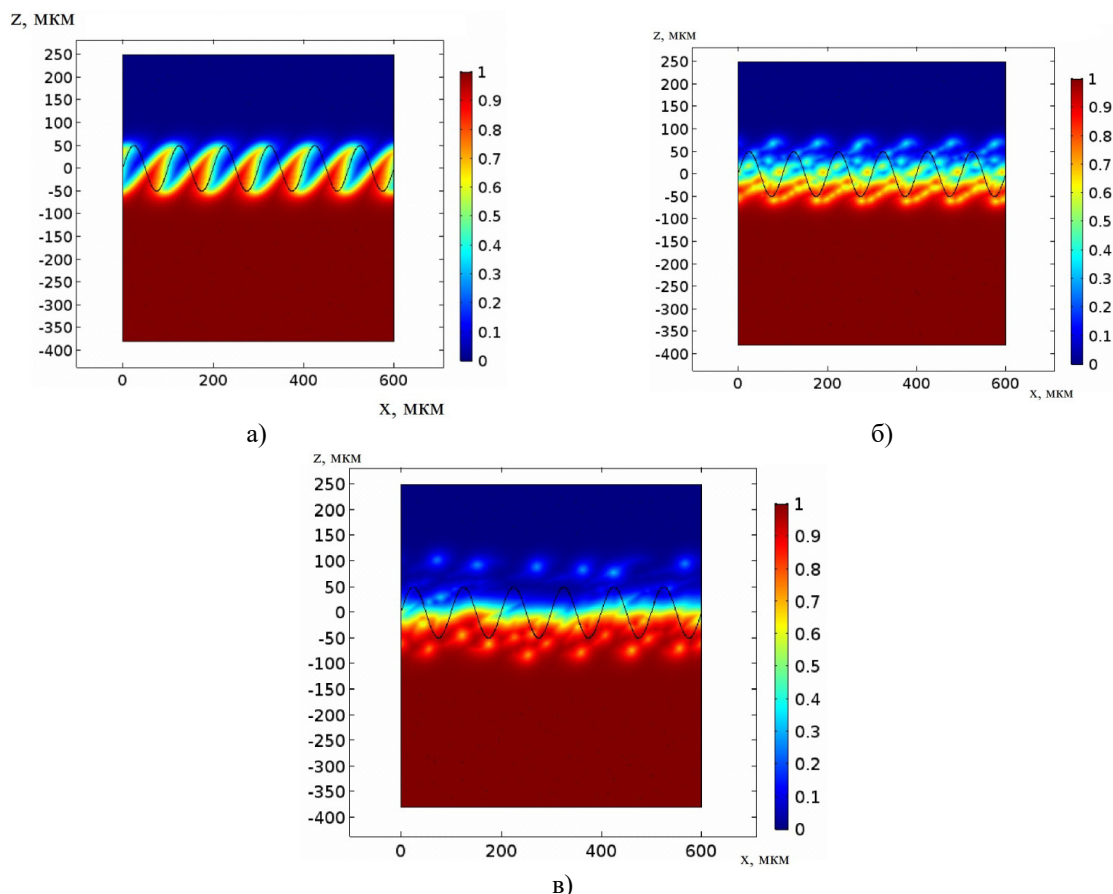


Рис.3. Эволюция возмущений границы раздела покрытие/подложка по механизму неустойчивости Кельвина-Гельмгольца в различные моменты времени (а – 12 мкс; б – 62 мкс; в – 150 мкс)

Fig.3. Evolution of perturbations of the coating/substrate interface by the Kelvin-Helmholtz instability mechanism at various time points (a – 12 μ s; b – 62 μ s; c – 150 μ s)

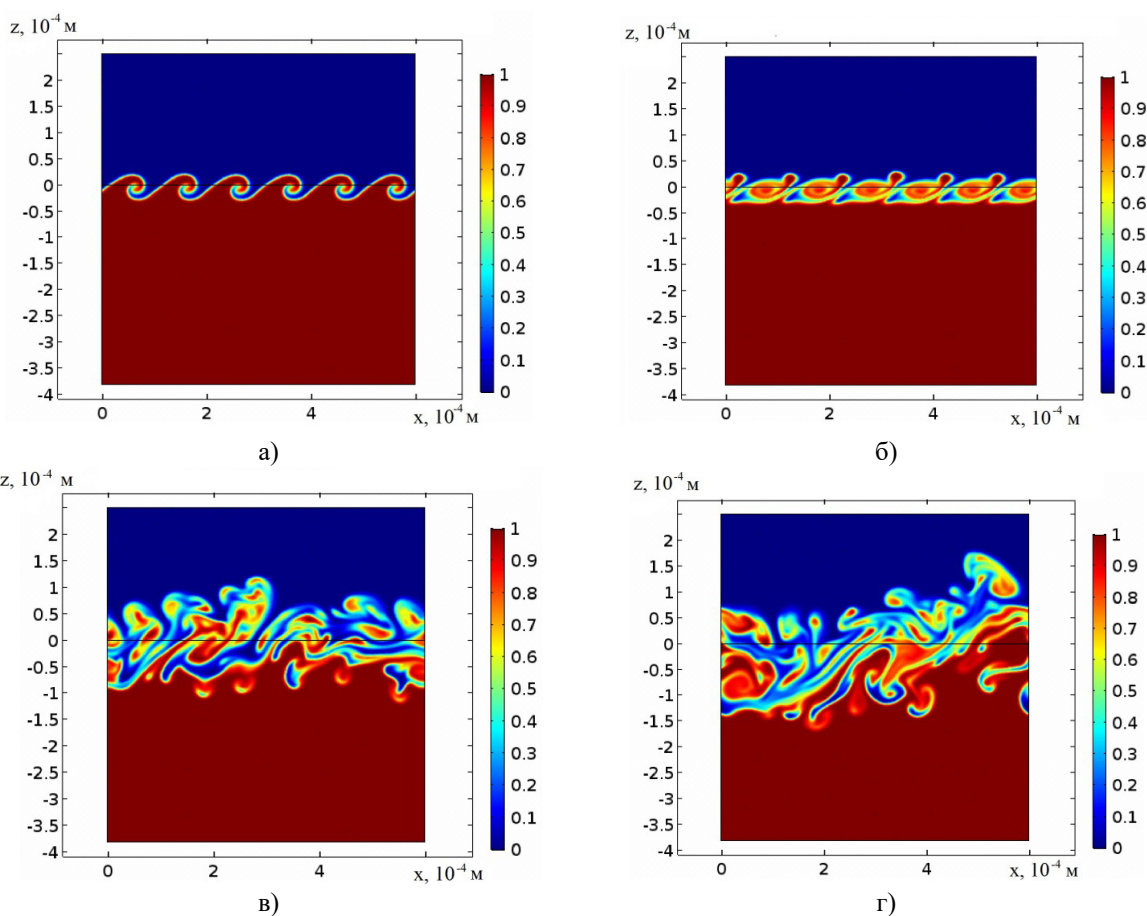
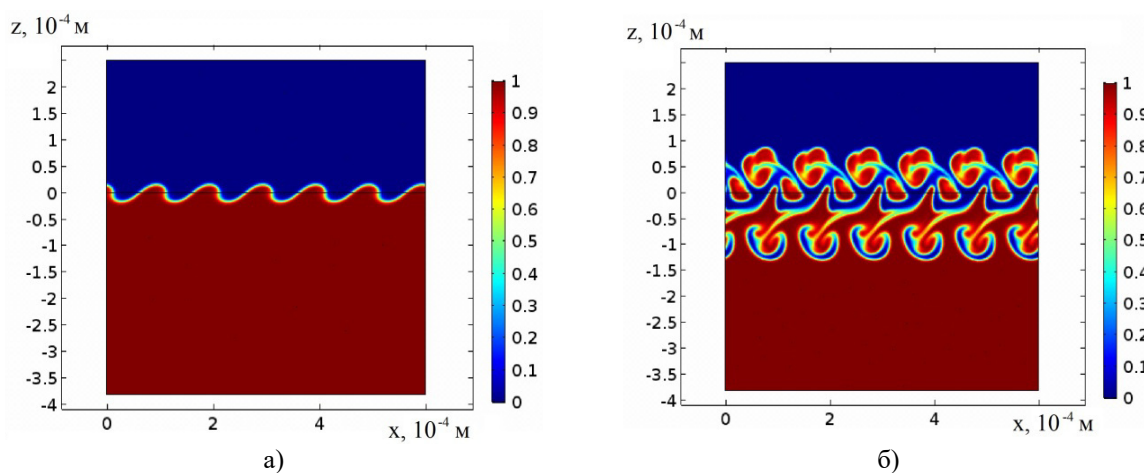


Рис.4. Эволюция возмущений границы раздела покрытие/подложка по механизму неустойчивости Кельвина-Гельмгольца-Рэля-Тейлора при $u_0 = 50 \text{ м/с}$ и $a_y = 10^7 \text{ м/с}^2$ в различные моменты времени (а – 4,8 мкс; б – 8,4 мкс; в – 22,5 мкс; г – 27,6 мкс)

Fig.4. Evolution of perturbations of the coating/substrate interface by the Kelvin-Helmholtz-Rayleigh-Taylor instability mechanism at various time points (a – 4.8 μs ; b – 8.4 μs ; c – 22.5 μs ; d – 27.6 μs)



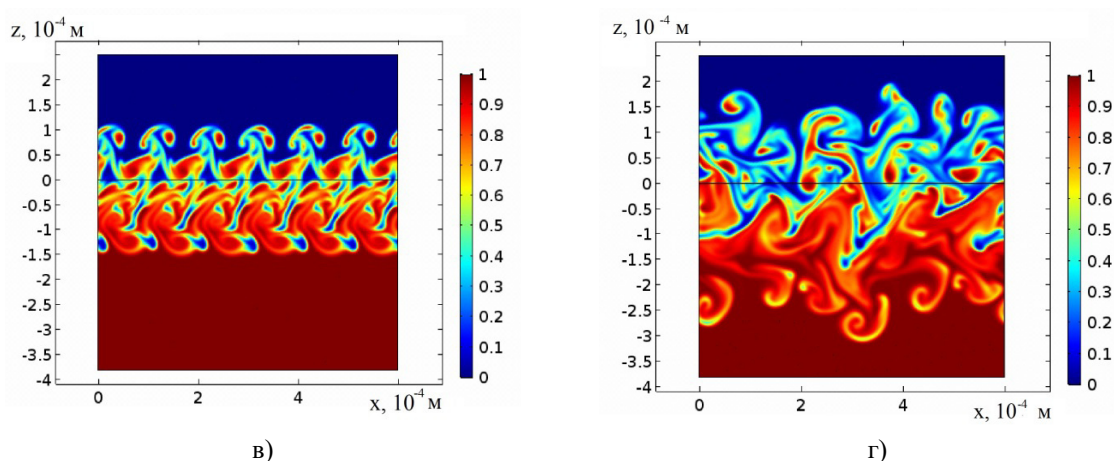


Рис.5. Эволюция возмущений границы раздела покрытие/подложка по механизму неустойчивости Кельвина-Гельмгольца-Рэля-Тейлора при $u_0 = 10$ м/с и $a_y/a_x = 0,5$ в различные моменты времени (а – 6,2 мкс; б – 17,8 мкс; в – 23,9 мкс; г – 37,6 мкс)

Fig.5. Evolution of perturbations of the coating/substrate interface by the Kelvin-Helmholtz-Rayleigh-Taylor instability mechanism at $u_0 = 10$ м/с, $a_y/a_x = 0,5$ and various time points (а – 6.2 μ s; б – 17.8 μ s; в – 23 μ s; д – 37.6 μ s)

Заключение

На основе данных моделирования формирования волнообразного рельефа поверхности раздела «покрытие/подложка» при холодном переносе металла методами конечных элементов установлено, что причиной его формирования является сочетание неустойчивостей Кельвина-Гельмгольца и Рэля-Тейлора.

Показано, что учет горизонтальной составляющей дает адекватное объяснение формирование волнообразного рельефа границы раздела. При отношении составляющих ускорения слоя равном 0,5 и поперечной скорости $u_0 \geq 10$ м/с размеры фрагментов вихря и конфигурация границы раздела практически совпадают с экспериментально наблюдаемой границей раздела.

Список литературы

1. Yeh J.-W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys // JOM. 2013. V. 65. P. 1759–1771.
2. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Materialia. 2017. V. 122. P. 448–511.
3. Li Z., Tasan C.C., Springer H., Gault B., Raabe D. Interstitial atoms enable joint twinning and transformation induced plasticity in strong and ductile high-entropy alloys // Scientific Reports. 2017. V. 7. Article 40704.

4. Selvi S., Vishvaksenan A., Rajasekar E. Cold metal transfer (CMT) technology – An overview // Defence Technology. 2018. V. 14. P. 28–44.

5. Pattanayak S., Sahoo S. K. Gas metal arc welding based additive manufacturing – a review // CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology. 2021. V. 33. P. 398–442.

6. Tong L.G., Gu J.C., Wang L., Yin S.W. Influences of deposited metal material parameters on weld pool geometry during shield metal arc welding // International Journal of Heat Mass Transfer – 2015. V. 90, Is. 11. P. 968–978.

7. Lyubimov D.V., Lyubimova T.P., Lobov N.I., Alexander J.I.D. Rayleigh-Bénard-Marangoni convection in a weakly non-Boussinesq fluid layer with a deformable surface // Physics of Fluids. 2018. V. 30(2). P. 024103.

8. Panin V.E., Gromov V.E., Romanov D. A., Budovskikh E.A., Panin S.V. The physical basics of structure formation in electroexplosive coatings // Doklady Physics. 2017. V. 62. P. 67–70.

9. Панин С.В., Коваль А.В., Трусова Г.В., Почивалов Ю.И., Сизова О.В. Влияние геометрии и структуры границы раздела на характер развития пластической деформации на мезомасштабном уровне борированных образцов конструкционных сталей // Физическая мезомеханика. 2000. Т. 3, № 2. С. 99–115.

10. Gromov V.E., Konovalov S.V., Osintsev K.A. Structure and properties of high entropy alloys. Springer. 2021. 110 p.

11. Nevskii S., Sarychev V., Konovalov S., Granovskii A., Gromov V. Wave instability on the interface coating/substrate material under heterogeneous plasma flows // *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. V. 9(1). P. 539–550.

12. Yang X., Zhao J. Efficient linear schemes for the nonlocal Cahn–Hilliard equation of phase field models // *Computer Physics Communications*. 2019. V. 235. P. 234–245.

13. Khachaturyan A.G. *Theory of Structural Transformations in Solids*. New York: Wiley, 1983. 574 p.

14. Uporov S., Bykov V., Pryanichnikov S., Shubin A., Uporova N. Effect of synthesis route on structure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2017. V. 83. P. 1–8.

15. Rohila S., Mane R.B., Ummethala G., Panigrahi B.B. Nearly full-density pressureless sintering of AlCoCrFeNi-based high-entropy alloy powders *J. Mater. Res.* 2017. V. 34. P. 777–786.

16. Ниженко В.И., Флока Л.С. *Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов*. М.: *Металлургия*, 1981. 208 с.

Информация об авторах

С. А. Невский – кандидат технических наук, доцент кафедры естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля Сибирского государственного индустриального университета.

В. Д. Сарычев – кандидат технических наук, доцент кафедры 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 – инженер кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского национального исследовательского университета имени С.П. Королева.

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

References

1. Yeh, J.-W. (2013). Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. *JOM*, 65, 1759–1771.

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

3. Li, Z., Tasan, C. C., Springer, H., Gault, B. & Raabe, D. (2017). Interstitial atoms enable joint twinning and transformation induced plasticity in strong and ductile high-entropy alloys. *Scientific Reports*, 7, 40704.

4. Selvi, S., Vishvakshnan, A. & Rajasekar, E. (2018). Cold metal transfer (CMT) technology – An overview. *Defence Technology*, 14, 28–44.

5. Pattanayak, S., Sahoo, S. K. (2021). Gas metal arc welding based additive manufacturing – a review. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*. 33, 398–442.

6. Tong, L. G., Gu, J. C., Wang, L. & Yin, S. W. (2015). Influences of deposited metal material parameters on weld pool geometry during shield metal arc welding. *International Journal of Heat Mass Transfer*, 90 (11), 968–978.

7. Lyubimov, D. V., Lyubimova, T. P., Lobov, N. I. & Alexander, J. I. D. (2018). Rayleigh–Bénard–Marangoni convection in a weakly non-Boussinesq fluid layer with a deformable surface. *Physics of Fluids*, 30(2), 024103.

8. Panin, V. E., Gromov, V. E., Romanov, D. A., Budovskikh, E. A., Panin, S. V. (2017). The physical basics of structure formation in electroexplosive coatings. *Doklady Physics*, 62, 67–70.

9. Panin, S. V. Koval, A. V., Trusova, G. V., Pochivalov, Yu. I. & Sizova O. V. (2000). The influence of the geometry and structure of the interface on the nature of the development of plastic deformation at the mesoscale level of borated structural steel samples. *Fizicheskaya Mesomekhanika*, 3(2), 99–115. (In Russ.).

10. Gromov, V. E., Konovalov, S. V. & Osintsev, K. A. (2021). Structure and properties of high entropy alloys. Springer. P. 110.

11. Nevskii, S., Sarychev, V., Konovalov, S., Granovskii, A. & Gromov, V. (2020). Wave instability on the interface coating/substrate material under heterogeneous plasma flows. *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (1), 539–550.

12. Yang, X. & Zhao, J. (2019). Efficient linear schemes for the nonlocal Cahn–Hilliard equation of phase field models. *Computer Physics Communications*. 235, 234–245.

13. Khachaturyan, A. G. (1983). *Theory of Structural Transformations in Solids*. New York: Wiley. P. 574.

14. Uporov, S., Bykov, V., Pryanichnikov, S., Shubin, A. & Uporova, N. (2017). Effect of synthesis route on structure and properties of Al-CoCrFeNi high-entropy alloy. *Intermetallics*, 83, 1–8.

15. Rohila, S., Mane, R. B., Ummethala, G. & Panigrahi, B. B. (2017). Nearly full-density pressureless sintering of AlCoCrFeNi-based high-entropy alloy powders. *J. Mater. Res.*, 34, 777–786.

16. Nizhenko, V. I. & Floka, L. I. (1981). *Surface tension of liquid metals*. Moscow: Metallurgiya. P. 208.

Information about the authors

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

Статья поступила в редакцию 26.07.2022; одобрена после рецензирования 04.08.2022; принята к публикации 10.08.2022.

The article was received by the editorial board on 26 July 22; approved after reviewing on 04 Aug. 22; accepted for publication on 10 Aug. 22.

S. A. Nevskii – Candidate of Technical Sciences, Docent of Natural Science Department, Siberian State Industrial University.

V. D. Sarychev – Candidate of Technical Sciences, Docent of Natural Science Department, Siberian State Industrial University.

S. V. Konovalov – Doctor of Technical Science, Professor, Vice Rector, Siberian State Industrial University.

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

K. A. Osintsev – Engineer of Technology Metals and Aviation Materials Science Department, Samara National Research University.

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.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.67

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.006

ЗЕРНОГРАНИЧНЫЙ ВКЛАД В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФОН ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ

Виктор Геннадьевич Кульков

Национальный исследовательский университет «МЭИ», филиал в г. Волжском, пр. Ленина, 69, 404110, Волжский, Россия

vikulkov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8449-026X>

Аннотация. В работе рассматривается вклад в высокотемпературный фон внутреннего трения границ зерен, содержащих дефекты, нарушающие идеально плоскую конфигурацию границ. К таким дефектам, например, относятся ступеньки на границах, поры, фасетки. Под действием периодических внешних напряжений они становятся источниками и стоками вакансий. Диффузионные потоки граничных вакансий между источниками приводят к взаимному смещению сопрягающихся зерен. Это является причиной диссипации энергии колебаний. Спектр внутреннего трения в координатах $\ln(Q^{-1} \cdot T) - T^{-1}$ во всех этих случаях представляет собой линию, имеющую два или три прямолинейных участка с разными углами наклона к оси абсцисс. Это свидетельствует о разных величинах энергии активации в разных температурных интервалах. Величина энергии активации фона принимает значения от половины энергии активации миграции зернограничных вакансий до энергии активации граничной самодиффузии. Точки излома соответствуют полному развитию диффузионного процесса в области, соответствующей размеру дефекта. Расположение точки излома на графике позволяет найти взаимосвязь между частотой колебаний, коэффициентом граничной диффузии и размерами дефектов. Учет распределения дефектов по размерам приводит к появлению переходной области между прямолинейными участками. Рассматривается два вида распределения логарифма размера: равномерное и нормальное. Из анализа расположения переходной области можно оценить параметр распределения.

Ключевые слова: высокотемпературный фон внутреннего трения, границы зерен, вакансии, диффузия, энергия активации, распределение по размерам.

Для цитирования: Кульков В.Г. Зернограничный вклад в высокотемпературный фон внутреннего трения в металлах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 3. С. 335–342. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.006.

Original article

GRAIN BOUNDARY CONTRIBUTION TO THE HIGH-TEMPERATURE BACKGROUND OF INTERNAL FRICTION IN METALS

Viktor G. Kul'kov

Volzhsky Branch of National Research University «MPEI», Lenin Str., 69, Volzhsky, 404110, Russia

vikulkov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8449-026X>

Abstract. The paper considers the contribution to the high-temperature background of internal friction of grain boundaries containing defects that violate the ideally flat configuration of the boundaries. Such defects, for example, include steps at the borders, pores, facets. Under the influence of periodic external stresses, they become sources and sinks of vacancies. Diffusion flows of boundary vacancies between sources lead to mutual displacement of mating grains. This is the reason for the dissipation of oscillation energy. The spectrum of internal friction in coordinates $\ln(Q^{-1} \cdot T) - T^{-1}$ in all these cases is a line having two or three rectilinear sections with different angles of inclina-

tion to the axis of the abscissa. This indicates different values of the activation energy in different temperature ranges. The value of the background activation energy takes values from half of the activation energy of migration of grain-boundary vacancies to the activation energy of boundary self-diffusion. The break points correspond to the full development of the diffusion process in the area corresponding to the size of the defect. The location of the break point on the graph makes it possible to find the relationship between the oscillation frequency, the boundary diffusion coefficient and the defect sizes. Taking into account the size distribution of defects leads to the appearance of a transition region between rectilinear sections. Two types of logarithm size distribution are considered: uniform and normal. From the analysis of the location of the transition region, it is possible to estimate the distribution parameter.

Keywords: high-temperature background of internal friction, grain boundaries, vacancies, diffusion, activation energy, size distribution.

For citation: Kul'kov, V. G. (2022). Grain boundary contribution to the high-temperature background of internal friction in metals. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 3(19), 335–342. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.006.

Введение

Спектр внутреннего трения в поликристаллических твердых телах состоит из ряда максимумов, накладываемых на монотонно возрастающую с температурой кривую, называемую фоном. Существование максимумов обусловлено релаксационными процессами с участием конкретных структурных составляющих твердого тела или его дефектов. Наличие фона часто рассматривалось как неизбежная помеха, затрудняющая выделение максимумов и определения их параметров. Однако в последнее время отношение к фону внутреннего трения изменилось. Сейчас его рассматривают как дополнительную возможность получения микроскопических параметров дефектной структуры поликристаллических, аморфных, полимерных либо композиционных материалов [1-7]. Полная зависимость фона от температуры может быть представлена состоящей из двух участков. Низкотемпературная часть представляется слабой линейной зависимостью от температуры. Начиная с температуры, примерно равной $0,6T_m$, где T_m – температура плавления, возрастание фона носит экспоненциальный характер. Именно эта часть называется высокотемпературным фоном внутреннего трения (ВФВТ) [8]. Вклад в возникновение высокотемпературной части фона дают различные типы структурных дефектов кристаллов, однако наиболее часто его связывают с диффузией вакансий.

Температурную зависимость величины ВФВТ принято описывать выражением

$$Q^{-1} \sim \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (1)$$

где U – энергия активации, k – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура. Многочисленные экспериментальные ис-

следования показывают, что величина энергии активации U не является константой, а зависит от условий измерения, в частности, от частоты и температуры. При неизменной частоте этот параметр имеет тенденцию изменяться в сторону увеличения с ростом температуры. На графиках зависимости $\ln(Q^{-1} \cdot T)$ от обратной температуры T^{-1} в этом случае наблюдаются два или более прямолинейных участка с разными углами наклона. Имеются также сведения о том, что энергия активации является монотонной функцией температуры, в частности, линейной [9]. В случае диффузионного механизма ВФВТ наличие прямолинейных участков связывают с различными соотношениями таких параметров как скорость диффузии, частота колебаний, концентрация вакансий, диффузионная длина и характерные размеры структурных единиц, например, зерен [1-3].

В последние годы все более перспективными материалами становятся поликристаллы с ультрамелким и наномасштабным размером зерна. Отличительной чертой их является большой относительный объем материала, принадлежащего зернограничным областям. Как отмечал еще Г. Глейтер, величина ВФВТ возрастает с уменьшением размера зерна [10]. Поэтому роль зернограничных процессов, в том числе и с участием вакансий, в таких материалах становится преобладающей [11-13].

Целью настоящей работы является описание температурной зависимости энергии активации ВФВТ в ультрамелкозернистых материалах с учетом дефектной структуры границ зерен и их размеров.

Энергия активации зернограничного ВФВТ

Реальные границы зерен редко бывают идеально плоскими. Чаще всего они содержат структурные элементы различного масштаба, отклоняющие их от плоской конфигурации. На малом масштабе ими могут быть ступеньки, выводящие плоскость границы в параллельную ориентацию, либо возвращающие ее назад. Две таких параллельных ступеньки положительной и отрицательной высоты по аналогии с дислокациями могут называться диполями. На более крупном масштабе подобными структурными элементами могут быть фасетки, отклоняющие ориентацию границы в двух или трех вполне определенных направлениях, когда граница зерна фасетирована [14]. Процессы проскальзывания по таким границам всегда включают помимо локальных атомных перестроек диффузионные потоки между подобными структурными элементами. Под действием приложенного к границе внешнего периодического сдвигового напряжения, ориентированного вдоль ее усредненной плоскости, ступеньки или фасетки становятся источниками и стоками

вакансий. Эти вакансии диффузионно мигрируют вдоль границы, приводя к взаимному смещению зерен и рассеянию упругой энергии колебаний.

Расчет величины внутреннего трения для границы с параллельными ступеньками [15] приводит к следующему выражению для внутреннего трения:

$$Q^{-1} \cdot T = \begin{cases} \lambda C_0 \cdot Z^{-1}, & Z \ll 1 \\ \lambda C_0 \cdot Z^{-0.5}, & Z \gg 1 \end{cases} \quad (2)$$

$$\lambda = \frac{4\theta GL^3 \Omega^2 \delta}{R^2 d^2 kT}, \quad Z = \frac{\omega L^2}{2D}.$$

Здесь ω – частота колебаний, D – граничный коэффициент диффузии вакансий, $2L$ – расстояние между ступеньками, R – размер зерна, G – модуль сдвига, d – высота ступенек, C_0 – равновесная концентрация вакансий в границе, Ω – атомный объем, δ – диффузионная ширина границы, k – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура, θ – геометрический множитель.

Расчет фона внутреннего трения для одномерно фасетированных границ [16] дает выражение:

$$Q_0^{-1} \cdot T = \frac{\pi^4 \beta C_0 \Omega^2 \delta G}{32kL} \frac{1}{Z \Sigma_0} \sum_{m,l} \frac{m^2 + l^2}{m^2 l^2 \left((m^2 + l^2)^2 + Z^2 \right)}, \quad m, l = 1, 3, 5, \dots \quad (3)$$

$$\Sigma_0 = \left(\sum_{m,l} \frac{m^2 + l^2}{m^2 l^2 \left((m^2 + l^2)^2 + Z^2 \right)} \right)^2 + \left(\sum_{m,l} \frac{Z}{m^2 l^2 \left((m^2 + l^2)^2 + Z^2 \right)} \right)^2, \quad Z = \frac{\omega L^2}{\pi^2 D}.$$

Здесь L – размер фасеток, β – геометрический множитель, остальные обозначения те же.

В обоих случаях диффузия вакансий имеет одномерный характер. Зависимости $\ln(Q^{-1} \cdot T)$ от $\ln Z$, построенные по выражениям (2) и (3), имеют вид линий, содержащих два прямолинейных участка с тангенсами углов наклона, равными -1 и -0,5.

Такое поведение внутреннего трения можно понять из следующих оценок. Вакансионный поток J из источника пропорционален градиенту концентрации $J \sim DC/l$, где l – диффузионная длина вакансий, а C – их концентрация в источнике. Потери энергии ΔW за период колебаний пропорциональны $\Delta W \sim J/\omega \sim DC/\omega l$. При низких частотах или высоких температурах диффузия успевает пройти на всем участке от истока до стока. Тогда за диффузионную длину можно принять его размер L , который от

периода колебаний не зависит, тогда $Q^{-1} \cdot T \sim D/\omega \sim Z^{-1}$. В области высоких частот или низких температур диффузионная длина $l \sim \sqrt{D/\omega}$. Тогда $Q^{-1} \cdot T \sim \sqrt{D/\omega} \sim Z^{-1/2}$.

Граница зерен может содержать и другие виды дефектов, которые оставляют неизменной ее плоскость. Это, например, зернограничные поры. Термодинамическим стимулом расположения поры в границе является уменьшение поверхности границы на площадь сечения поры. Под действием периодического напряжения, нормального границе, области сопряжения зерен являются источниками и стоками вакансий. Эти вакансии диффузионным путем мигрируют между областями беспористой границы и порами. Диффузионные потоки вызывают нормальные взаимные смещения зерен, что и приводит к диссипации энергии. Внутреннее

трение, обусловленное такими процессами [17], описывается выражением

$$Q^{-1} = \frac{4\pi^3 \beta \delta C_0 \Omega E (1 - (1 - \Delta)^2)}{VkT} \frac{1}{Z} \frac{(S_3 S_1 + S_4 S_2)}{S_1^2 + S_2^2}, \quad (4)$$

$$S_1 = \sum_n \frac{\lambda_n^4 I_n^2 Z}{(1 - G_n)(Z^2 + \lambda_n^4)}, \quad S_2 = \sum_n \frac{\lambda_n^2 I_n^2 Z^2}{(1 - G_n)(Z^2 + \lambda_n^4)},$$

$$S_3 = \sum_n \frac{\lambda_n^6 I_n^2 Z}{(1 - G_n)(Z^2 + \lambda_n^4)}, \quad S_4 = \sum_n \frac{\lambda_n^4 I_n^2 Z^2}{(1 - G_n)(Z^2 + \lambda_n^4)},$$

$$Z = \frac{\omega R^2}{D}$$

Здесь E – модуль Юнга, V – объем зерна, R – размер пор, остальные обозначения те же или описаны в [17]. График зависимости $\ln(Q^{-1} \cdot T)$ от $\ln Z$, согласно (4), имеет вид линии, также содержащей два прямолинейных участка с тангенсами углов наклона, равными -1 и -0,6. Небольшое отличие последней величины от приведенной ранее связано с особенностями двумерной задачи.

К аналогичным результатам приводят задачи расчета ВФВТ на границах, содержащих комбинации подобных дефектов [18], а также фона, обусловленного диффузионными потоками вакансий между различно ориентированными гранями зерен по отношению к внешнему напряжению в материалах с ультрамелким зерном [19].

Как видно из предыдущего рассмотрения, наличие различных дефектов, содержащихся в границе, которые являются в определенном смысле стопорами для взаимного смещения сопрягающихся зерен, приводит к излому прямой на зависимости логарифма внутреннего трения от обобщенного параметра Z , включающего размер дефектов или зерен, коэффициент диффузии вакансий и частоту. Положение излома на графике позволяет определять взаимосвязь между этими характеристиками.

Во всех случаях $Z = \alpha \omega L^2 / D$, где значение численного коэффициента $\alpha \sim 1$. Для коэффициента диффузии вакансий можно записать выражение $D = D_0 \exp\left(-\frac{U_m}{kT}\right)$, где U_m – энергия миграции вакансий. Тогда

$\ln Z = \ln \alpha + \ln \omega - \ln D_0 + 2 \ln L + \frac{U_m}{k} T^{-1}$. Поэтому при постоянных ω , D_0 и L зависимость от $\ln Z$ соответствует зависимости от T^{-1} со сдвигом по оси абсцисс и измененным масштабам. Путем измерения тангенса угла наклона прямолинейных участков графика можно определить энер-

гию активации ВФВТ в каждом температурном интервале. Например, в высокотемпературной части энергия активации равна U_m , а в низкотемпературной $U_m/2$.

Выражения (1) – (4) в правой части содержат множитель C_0 – концентрацию вакансий в границе. Эта величина может быть геометрически необходимой, поскольку в области границы отсутствует идеальное сопряжение кристаллических решеток зерен. Такие вакансионно-подобные дефекты называются структурными, по своей сути они подобны замороженным вакансиям в аморфных сплавах. Их концентрация не зависит от температуры. Кроме того, вакансии могут генерироваться тепловыми возбуждениями. При достаточно высоких температурах концентрация этих вакансий в границе настолько возрастает, что оказывается большей, чем концентрация структурных вакансий. Такие вакансии называются тепловыми, и их концентрация определяется выражением

$$C_0 = \exp\left(-\frac{U_f}{kT}\right), \quad (5)$$

где U_f – энергия образования зернограничной вакансии.

В этих условиях на графике зависимости $\ln(Q^{-1} \cdot T)$ от T^{-1} возникает дополнительный излом. Его положение зависит от соотношения температуры появления тепловых вакансий и температуры, при которой диффузионная длина вакансий сравняется с размером дефектов. Если первая превышает вторую, то энергии активации ВФВТ примут последовательные значения $0,5U_m$, U_m , $U_m + U_f$ с повышением температуры. В противоположном случае эти энергии примут последовательные значения $0,5U_m$, $0,5U_m + U_f$, $U_m + U_f$. Наличие таких изломов описано в [17]. В аморфных металлических сплавах последовательная смена энергий активации неоднократно наблюдалась в эксперименте [2, 3, 20].

Учет распределения дефектов по размерам

Размеры дефектов L имеют статистический характер и всегда распределены с некоторой плотностью относительно средней величины [21, 22]. Наиболее простое, но физически мало обоснованное – это равномерное распределение в некотором интервале. В нашем случае можно говорить о равномерном распределении логарифма размера $\ln L$. Оно имеет вид

$$f(\ln L - \ln L_0) = \begin{cases} 0, & \ln L - \ln L_0 < -\beta_0 \\ (2\beta_0)^{-1}, & -\beta_0 < \ln L - \ln L_0 < \beta_0 \\ 0, & \ln L - \ln L_0 > \beta_0 \end{cases} \quad (6)$$

Здесь β_0 – параметр распределения. Если рассматривается случайная величина $2\ln L$, то значение параметра равно $\beta = 2\beta_0$.

Наиболее часто используемым при описании размеров зерен, и структурных элементов в металловедении и физике твердого тела является логарифмически нормальное распределение [22]

$$f(\ln L - \ln L_0) = \frac{1}{\sigma_0 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln L - \ln L_0)^2}{2\sigma_0^2}\right) \quad (7)$$

При рассмотрении удвоенной случайной величины параметр $\sigma = 2\sigma_0$.

1. Равномерное распределение.

$$F(x_0) = \begin{cases} A - x_0, & x_0 < 2(A - B) - \beta \\ \frac{1}{8\beta} (2(A - B) - x_0)^2 - 0.75x_0 + \frac{A + B}{2} + \frac{\beta}{8}, & 2(A - B) - \beta < x_0 < 2(A - B) + \beta \\ B - 0.5x_0, & x_0 > 2(A - B) + \beta \end{cases} \quad (10)$$

2. Логарифмически нормальное распределение.

$$F(x_0) = \frac{A + B}{2} - \frac{3}{4}x_0 + \Phi\left(\frac{x_0 - 2(A - B)}{\sigma}\right) \left(\frac{x_0}{2} + B - A\right) + \frac{\sigma}{2\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(2(A - B) - x_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (11)$$

где $\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^x \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) dt$ – функция Лапласа.

Фиксированный размер структурной составляющей соответствует нулевому значению параметров распределения, а само распределение становится δ -образным. В этом случае предельный переход функций (10) и (11) приводит к (8).

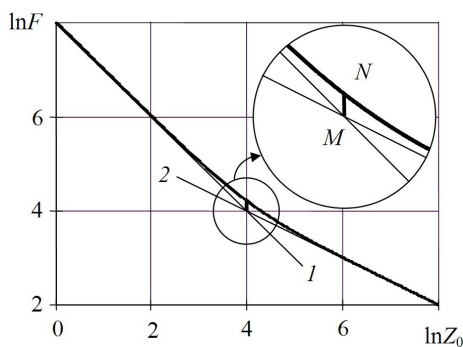


Рис.1. Зависимость $\ln F = \ln(Q^{-1} \cdot T)$ от $\ln Z_0$ с учетом логарифмически нормального распределения дефектов по размерам

Fig.1. Dependence $\ln F = \ln(Q^{-1} \cdot T)$ on $\ln Z_0$ taking into account the logarithmically normal distribution of defects in size

Введем обозначения $x = \ln Z = \ln(\alpha\omega L^2/D)$, $x_0 = \ln Z_0 = \ln(\alpha\omega L_0^2/D)$. Распределения по x подобны (6) и (7). Представим исходный график зависимости $\ln(Q^{-1} \cdot T)$ от $\ln Z$ в виде двух пересекающихся прямых

$$F_0(x) = \begin{cases} A - x, & x < 2(A - B) \\ B - 0.5x, & x > 2(A - B) \end{cases} \quad (8)$$

Найдем вид этого графика $F(x_0)$ с учетом плотностей распределения (6) и (7).

$$F(x_0) = \int_{-\infty}^{\infty} F_0(x) f(x - x_0) dx \quad (9)$$

Несложный расчет приводит к следующим результатам.

На рис.1 показан график искомой зависимости для логарифмически нормального распределения. Прямыми 1 и 2 показаны участки исходного графика с фиксированной величиной размера.

Наличие распределения структурных элементов по размерам приводит к уширению переходной области от одного прямолинейного участка к другому. Причем ширина переходной области тем больше, чем больше значение параметра распределения. На вставке показан вертикальный отрезок MN , показывающий подъем исходной точки пересечения прямых. Величина подъема равна $|MN| = \frac{\sigma}{2\sqrt{2\pi}} \approx 0.2\sigma = 0.4\sigma_0$. Для равномерного распределения эта величина составляет $|MN| = \frac{\beta}{8} = \frac{\beta_0}{4}$.

Наблюдаемая в эксперименте некоторая протяженность переходной области между прямолинейными участками на зависимости $\ln(Q^{-1} \cdot T)$ от T^1 , обусловлена разбросом линейных размеров либо дефектов, либо размеров

кристаллитов, между которыми осуществляется диффузия. Параметр распределения можно оценить, измеряя длину отрезка MN . Следует, однако, учесть, что полученная величина параметра распределения будет неточной при малых истинных значениях параметра. Это связано с тем, что переходная область между прямолинейными участками имеет место даже в случае δ -образного распределения. Смена зависимостей здесь связана с диффузионными процессами, которые сами во многом имеют вероятностный характер.

Переходная область между прямолинейными участками, соответствующая преобладанию в границе тепловых вакансий также имеет некоторую протяженность. Дело в том, что концентрация структурных вакансий C_0 определяется атомным строением границы. Эта величина минимальна у специальных границ и может достигать 0,02-0,03 у высокоугловых границ общего типа [23]. В металлическом образце всегда имеются границы различных типов, поэтому имеется их распределение по этому параметру. Возможна ситуация, когда высокотемпературный прямолинейный участок не проявляется, поскольку ширина переходной области доходит до температуры плавления.

Выводы

Положение точек излома на зависимости $\ln(Q^{-1} \cdot T)$ от обратной температуры T^{-1} позволяет связать между собой частоту, при которой измеряется внутреннее трение, размеры дефектов в границах, то есть расстояние между истоками и стоками вакансий в них, коэффициент диффузии вакансий, либо коэффициент зернограницной самодиффузии. Угловой коэффициент наклона прямолинейных участков позволяет найти энергии активации высокотемпературного фона, из которого можно определить энергию миграции и образования вакансий в границе. Высота подъема точки пересечения прямолинейных участков позволяет оценить в первом приближении параметр распределения основных структурных единиц по размерам.

Список литературы

1. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. О высокотемпературном фоне внутреннего трения в кристаллических и аморфных твердых телах // Физика твердого тела. 1995. Т. 37, № 2. С. 536–545.
2. Калинин Ю.Е., Даринский Б.М. Высокотемпературный фон внутреннего трения в твердых телах // Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 5. С. 15–18.
3. Гриднев С.А., Калинин Ю.Е. О вакансионной природе высокотемпературного фона внутреннего трения в твердых телах // Журнал технической физики. 2022. Т. 92, № 2. С. 242–249.
4. Kalinin Y.E., Kudrin A.M., Ovdak O.V., Popov I. I. Internal friction in an epoxy polymer and a fiberglass reinforced plastic based on it // Polymer Science, Series A. 2022. V. 64. P. 1–9.
5. Simas P., Castillo-Rodríguez M., Nó M.L., De-Bernardi S., Gómez-García D., Domínguez-Rodríguez A., San Juan J. High temperature internal friction measurements of 3YTZP zirconia polycrystals. High temperature background and creep // Journal of the European Ceramic Society. 2014. V. 34, N 15. P. 3859–3863.
6. Weller M., Clemens H., Haneczok G. The high-temperature damping background in intermetallic alloys // Materials Science and Engineering: A. 2006. V. 442, N 1–2. P. 138–141.
7. Тарасов Д.П. Аномалии упругих и неупругих свойств наногранулированных композиционных материалов $Co_x (CaF_2)_{100-x}$ // Журнал технической физики. 2019. N. 89, № 6. С. 902–906.
8. Б.И. Шаповал, В.М. Аржавитин. Механизмы высокотемпературного фона внутреннего трения металлов: Обзор. ЦНИИАтоминформ. М., 1988. 49 с.
9. Горшков А.А., Ломовской В.А., Наими Е.К. О природе фона внутреннего трения в поликристаллическом палладии // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4, № 6. С. 86-90.
10. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. М.: Мир, 1975. 375 с.
11. Blanter M.S. Golovin I.S., Neuhäuser H. Sinning H.-R. Internal Friction in Metallic Materials. A Handbook. Springer. 2007. 520 p.
12. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
13. Zhang L., Lu Ch., Tieu K. A review on atomistic simulation of grain boundary behaviors in face-centered cubic metals // Computational Materials Science. 2016. V. 118, P. 180–191.
14. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. М.: Наука, 2003. 327 с.

15. Кульков В.Г., Цирульников П.П., Сыщиков А.А. Зернограничный фон внутреннего трения с неконсервативным скольжением // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2018. Т. 15, №3. С. 397–402.
16. Кульков В.Г. Диффузионная модель внутреннего трения в нанокристаллическом материале // *Журнал технической физики*. 2007. Т. 77, № 3. С. 43–48.
17. Кульков В.Г. Вклад зернограничных пор в высокотемпературный фон внутреннего трения в металлах с ультрамелким зерном // *Известия РАН. Серия физическая*. 2020. Т. 84, № 9. С. 1232–1235.
18. Кульков В.Г., Васильева Ю.В. Зернограничное внутреннее трение на ступенчатых границах с микронесплошностями // *Перспективные материалы*. 2009. № 7. С. 171–175.
19. Дешевых В.В., Кульков В.Г., Коротков Л.Н., Тарасов Д.П. Высокотемпературный фон внутреннего трения в нанокпозиционном материале // *Композиты и наноструктуры*. 2012. № 2. С. 24–34.
20. Gridnev S.A., Kalinin Yu.E., Dybov V.A., Popov I.I., Kashirin M.A., Tolstykh N.A. Internal friction in thin-film ferrite bismuth with an amorphous structure // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. V. 918. 165610.
21. Расти Дж. Изучение распределения зерен по размерам в аустенитной нержавеющей стали aisi 316L на стадии предварительного нагрева до горячей деформации // *Физика металлов и материаловедение*. 2019. т. 120, № 6. С. 637–646.
22. Готтштайн, Г. Физико-химические основы материаловедения. М.: Лаборатория знаний, 2021. 403 с.
23. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.
2. Kalinin, Yu. E. & Darinskii, B. M. (2012). High-temperature background of internal friction in alloys. *Metal Science and Heat Treatment*, 54(5–6), 221–223.
3. Gridnev, S. A. & Kalinin, Y. E. (2022). On the vacancy nature of the high-temperature background of internal friction in solids. *Journal of Technical Physics*, 92(3), 242–249. (In Russ.).
4. Kalinin, Y. E., Kudrin, A. M., Ovdak, O. V. & Popov, I. I. (2022). Internal friction in an epoxy polymer and a fiberglass reinforced plastic based on it. *Polymer Science, Series A*, 64, (1–9).
5. Simas, P., Castillo-Rodríguez, M., Nó, M. L. De-Bernardi, S., Gómez-García, D., Domínguez-Rodríguez, A. & San Juan, J. (2014). High temperature internal friction measurements of 3YTZP zirconia polycrystals. High temperature background and creep. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(15), 3859–3863.
6. Weller, M., Clemens, H. & Haneczok, G. (2006). The high-temperature damping background in intermetallic alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 442(1–2), 138–141.
7. Tarasov, D. P. (2019). Anomalous elastic and inelastic properties of the $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ nanogranular composites. *Technical physics*, 64(6), 848–852.
8. Shapoval, B. I., & Arzhavitin, V. M. (1988). Mechanisms of high-temperature background of internal friction of metals: An overview. *Tsniia-tominform*. P. 49. (In Russ.).
9. Gorshkov, A. A., Lomovskoy, V. A. & Naimi, E. K. (2009). On the nature of the internal friction background in polycrystalline palladium. *Vestnik MITHT*. 4(6), 86–90. (In Russ.).
10. Gleiter, H. & Chalmers, B. (1972). High-angle grain boundaries. Pergamon Press. P. 274.
11. Blanter, M. S. Golovin, I. S., Neuhäuser, H. & Sinning, H.-R. (2007). Internal Friction in Metallic Materials. A Handbook. Springer. P. 520.
12. Gusev, A. I. (2005). Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies. Moscow: Fizmatlit. P. 416. (In Russ.).
13. Zhang, L., Lu, Ch. & Tieu, K. (2016). A review on atomistic simulation of grain boundary behaviors in face-centered cubic metals. *Computational Materials Science*, 118, 180–191.
14. Straumal, B. B. (2003). Phase transitions at grain boundaries. *Nauka*. P. 327. (In Russ.).
15. Kul'kov, V. G., Tsiurul'nikov, P. P. & Syshchikov, A. A. (2018). Grain boundary background of internal friction with nonconservative sliding. *Fundamental'nye problemy sovremennogo*

Информация об авторах

В. Г. Кульков – доктор физико-математических наук, профессор филиала НИУ «МЭИ» в г. Волжском.

References

1. Zolotukhin, I. V. & Kalinin, Yu. E. (1995). On the high-temperature background of internal friction in crystalline and amorphous solids. *Physics of the Solid State*, 37(2), 536–545. (In Russ.).

- materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 15(3), 397–402. (In Russ.).
16. Kul'kov, V. G. (2007). Diffusion model of internal friction in nanocrystalline materials. *Technical Physics*. 52(3), 333–338.
17. Kul'kov, V. G. (2020). Contribution of grain boundary pores to the high-temperature background of internal friction in metals with ultrafine grain. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 84 (9), 1043–1047.
18. Kul'kov, V. G. & Vasilyeva, Yu. V. (2009). Grain boundary internal friction at stepped boundaries with microplanes. *Promising materials*, 7, 171–175. (In Russ.).
19. Deshevyh, V. V., Kul'kov, V. G., Korotkov, L. N. & Tarasov, D. P. (2012). High-temperature internal friction background in nanocomposite material *Composites and nanostructures*, 2, 24–34. (In Russ.).
20. Gridnev, S. A., Kalinin, Yu. E., Dybov, V. A., Popov, I. I., Kashirin, M. A. & Tolstykh, N. A. (2022). Internal friction in thin-film ferrite bismuth with an amorphous structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 918, 165610.
21. Rasti, J. (2019). Study of the grain size distribution during preheating period prior to the hot deformation in aisi 316L austenitic stainless steel. *The Physics of Metals and Metallography*, 120(6), 584–592.
22. Gottstein, G. (2004). *Physical Foundations of Materials Science*. Springer. P. 403.
23. Chuvildeev, V. N. (2004). Nonequilibrium grain boundaries in metals. Theory and applications. M.: Fizmatlit. P. 304. (In Russ.).

Information about the authors

V. G. Kul'kov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of Volzhsky Branch of National Research University «MPEI».

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

Статья поступила в редакцию 08.08.2022; одобрена после рецензирования 15.08.2022; принята к публикации 19.08.2022.

The article was received by the editorial board on 08 Aug. 22; approved after reviewing on 15 Aug. 22; accepted for publication on 19 Aug. 22.

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 536.425:539.25:539.351

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.007

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СИСТЕМУ
«ПЛЕНКА (В+Cr) – ПОДЛОЖКА (ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЙ СПЛАВ AlCrFeCoNi)»****Юрий Федорович Иванов^{1†}, Владимир Викторович Шугуров², Антон Дмитриевич Тересов³,
Михаил Олегович Ефимов⁴, Виктор Евгеньевич Громов⁵, Сергей Валерьевич Коновалов⁶,
Ирина Алексеевна Панченко⁷, Юлия Андреевна Шлярова⁸**^{1, 2, 3} Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический, 2/3, 634055, Томск, Россия^{4, 5, 6, 7, 8} Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия¹ yufi55@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958>² shugurov@opec.hcei.tsc.ru³ tad514@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5363-0108>⁴ moefimov@mail.ru⁵ gromov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>⁶ konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>⁷ i.r.i.ss@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1631-9644>⁸ rubannikova96@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5677-1427>

Аннотация. Пленочные покрытия на высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) являются одним из перспективных и наиболее изучаемых объектов последнего десятилетия. С помощью проволочного дугового аддитивного производства подготовлен ВЭС AlCrFeCoNi: неэквивалентного состава, на который методом плазменно ассистированного ВЧ-распыления была нанесена пленка В+Cr толщиной ~ 1 мкм. Последующая обработка состояла в электронно-пучковом облучении поверхности с параметрами: плотность энергии 20-40 Дж/см², длительность импульса 200 мкс, частота 0,3 с⁻¹, число импульсов 3. Исследования элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры системы «пленка-подложка», трибологических и механических свойств проводили методами современного физического материаловедения. Установлено квазипериодическое распределение химических элементов (ат. %) 33,4 Al; 8,3 Cr; 17,1 Fe; 5,4 Co; 35,7 Ni. Показано, что при плотности энергии пучка электронов $E_s=20$ Дж/см² микротвердость повышается в 2 раза, износостойкость в 5 раз, коэффициент трения снижается в 1,3 раза. При $E_s=20$ Дж/см² поверхность фрагментируется сеткой микротрещин с размерами фрагментов 40-200 мкм. Высокоскоростная кристаллизация поверхностного слоя приводит к образованию субзеренной структуры с размерами субзерен (150-200 нм). Возрастание прочностных и трибологических свойств при электронно-пучковой обработке интерпретировано с учетом снижения размера зерен, формирования оксидов хрома и алюминия, образования твердого раствора внедрения бора в кристаллическую решетку ВЭС.

Ключевые слова: пленка В+Cr, высокоэнтропийный сплав AlCrFeCoNi, электроннопучковая обработка, фазы, элементный состав.

Благодарности: Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/> – модифицирование ВЭС, исследование структуры и свойств модифицированного слоя ВЭС; при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 20-19-00452) – изготовление образцов ВЭС с помощью технологии проволочно-дугового аддитивного производства.

Для цитирования: Иванов Ю.Ф., Шугуров В.В., Тересов А.Д., Ефимов М.О., Громов В.Е., Коновалов С.В., Панченко И.А., Шлярова Ю.А. Влияние электронно-пучковой обработки на систему «пленка (В+Cr) – подложка (высокоэнтропийный сплав AlCrFeCoNi)» // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022. Т. 19, № 3. С. 343–352. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.007.

Original article

EFFECT OF ELECTRON-BEAM TREATMENT OF «FOIL (B+Cr) – SUBSTRATE (AlCrFeCoNi HIGH ENTROPY ALLOY)»

Yuriy F. Ivanov^{1†}, Vladimir V. Shugurov², Anton D. Teresov³, Michail O. Efimov⁴, Viktor E. Gromov⁵, Sergey V. Kononov⁶, Irina A. Panchenko⁷, Yuliya A. Shlyarova⁸

^{1, 2, 3} Institute of High Current Electronics SB RAS, Akademicheskyy Pr., 2/3, Tomsk, 634055, Russia

^{4, 5, 6, 7, 8} Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia

¹ yufi55@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958>

² shugurov@opec.hcei.tsc.ru

³ tad514@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5363-0108>

⁴ moefimov@mail.ru

⁵ gromov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>

⁶ kononov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

⁷ i.r.i.ss@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1631-9644>

⁸ rubannikova96@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5677-1427>

Abstract. Film coatings for high entropy alloys (HEA) are one of the last decade's promising and most studied objects. The AlCrFeCoNi WEC is prepared with a wire-arc additive production: a non-equivalent composition on which a B+Cr film of ~ 1 μm thickness was applied by plasma-assisted HF spraying. The subsequent treatment consisted of electron beam irradiation of the surface with parameters: energy density 20-40 J/cm², pulse duration 200 μs, frequency 0.3 s⁻¹, pulse number 3. The study of elemental and phase composition, condition of the defective substructure of system «film-substrate», tribological and mechanical properties were carried out by modern methods of physical materials science. There is a quasi-periodic distribution of chemical elements (at. %) 33.4 Al; 8.3 Cr; 17.1 Fe; 5.4 Co; 35.7 Ni. It is shown that at the energy density of electron beam E_s=20 J/cm² the microhardness increases by 2 times, the wear resistance is 5 times, and the coefficient of friction is reduced by 1.3 times. A mesh of microfractures fragments the surface with fragment sizes of 40-200 μm energy density At E_s=20 J/cm². High-speed crystallization of the surface layer leads to forming a subgrain structure with subgrain sizes (150-200 nm). The increase of strength and tribological properties in electron beam processing is interpreted by taking into account the reduction of grain size, the formation of chromium and aluminium oxides, the formation of a solid solution of boron introduction into the crystal grid of the wind farm.

Keywords: B+Cr film, AlCrFeCoNi high entropy alloy, electron beam treatment, phases, element composition.

Acknowledgements: The work was done by a grant from the Russian Scientific Fund No. 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/> – modification of the HEA, study of the structure and properties of the modified HEA layer; with the financial support of the PHF grant (project No. 20-19-00452) – manufacturing of HEA samples using wire-arc additive production technology.

For citation: Ivanov, Yu. F., Shugurov, V. V., Teresov, A. D., Efimov, M. O., Gromov, V. E., Kononov, S. V., Panchenko, I. A. & Shlyarova, Yu. A. (2022). Effect of electron-beam treatment of «foil (B+Cr) – substrate (AlCrFeCoNi high entropy alloy)». *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 3(19), 343–352. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.007.

Введение

Идея создания и исследования высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) с равными или близкими концентрациями компонентов занимает ведущее место в современном физическом материаловедении последнего десятилетия [1-3]. Это объясняется высоким уровнем функциональных свойств ВЭС. Разрабатываются конструкционные крио и жаропрочные, коррозионно-стойкие, с особыми магнитными и электрическими свойствами ВЭС, а также соединения на основе (карбиды, нитриды, оксиды, бориды,

силициды) [4-8]. Быстрыми темпами создаются и совершенствуются методы получения ВЭС: кристаллизация из расплавов после аргоно-дугового, индукционного, селективного лазерного плавления [9-13]. Вторым по популярности методом получения ВЭС можно считать механическое сплавление [14-18], а третьим для получения объемных ВЭС стал самораспространяющийся высокотемпературный синтез [19-21]. В отдельную группу можно выделить методы получения ВЭС в виде тонких покрытий и пленок. Обычно они основаны на использовании магнетронного напыления для

получения многокомпонентных нитридов [22, 23], карбидов [24], оксидов [25]. В последние годы этим методом получены многослойные наноструктуры, в которых ВЭС слои чередуются со слоями чистого металла [26, 27]. Высокоэнтропийные покрытия и пленки вместо объемных ВЭС снижают стоимость изделий и расширяют области их применения. Покрытия из FeCoNiCrX (X = Mn, Al) ВЭС на медной подложке, полученные методом электроосаждения, в разы увеличивают микротвердость, коррозионную стойкость, снижают коэффициент трения и износ [28].

В целях улучшения свойств поверхности ВЭС их подвергают различным видам поверхностной обработки: электролитическому полированию, электроэрозионной обработке, фрезерованию, шлифованию, механической полировке, а также комбинированию этих методов [29]. В работе [30] проблема низкой прочности и износостойкости сплава CoCrFeMnNi была решена методом порошкового борирования (powder pack boriding). Одним из перспективных высокоэффективных методов поверхностного упрочнения является электронно-пучковая обработка [31]. Она обеспечивает сверхвысокие скорости нагрева (до 10^8 К/с) поверхности и охлаждения за счет теплоотвода в основной объем материала, в результате чего образуются неравновесные субмикро- и нанокристаллические структурно-фазовые состояния [32].

Целью настоящей работы является установление природы влияния электронно-пучковой обработки на элементный, фазовый состав, дефектную субструктуру и свойства системы «пленка В+Cr – подложка (высокоэнтропийный сплав AlCrFeCoNi)».

Материалы и методы исследования

Высокоэнтропийный сплав (ВЭС) неэквивалентного состава AlCrFeCoNi, полученный по аддитивной технологии WAAM – проволочно-дугового аддитивного производства был использован в качестве материала исследования. Первоначально на поверхности ВЭС была сформирована пленка В+Cr толщиной 0,5 мкм каждого элемента. Формирование пленки бора на поверхности образцов ВЭС осуществляли методом плазменно-ассистированного ВЧ-распыления катода из порошка бора при следующих параметрах процесса: ВЧ мощность $W = 800$ Вт, частота $f = 13,56$ МГц, длитель-

ность процессов $t = 35$ мин., что соответствовало толщине пленки бора 0,5 мкм; ток плазмогенератора «ПИНК» $I_{пг} = 50$ А, ток накала $I_{н} = 145$ А, напряжение смещения $U_{см} = 50$ В, коэффициент заполнения 75%, частота смещения 50 кГц. Перед формированием пленки бора (после помещения в камеру установки и последующего вакуумирования) поверхность образцов ВЭС подвергалась дополнительному кратковременному (15 мин.) травлению плазмой аргона. На образцы с пленкой бора напыляли пленку хрома толщиной 0,5 мкм с помощью дугового испарителя при следующих параметрах процесса: образцы с пленкой бора напротив дугового испарителя, без вращения, ток дугового испарителя $I_{д} = 80$ А, $I_{пг} = 20$ А, $I_{н} = 135$ А, 75 %, $U_{см} = 35$ В, $p = 0,3$ Па, время напыления хрома – 10 мин. Далее сформированную на подложке пленку облучали электронным пучком с параметрами: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов (20-40) Дж/см², длительность импульса 200 мкс, количество импульсов 3, частота следования импульсов $0,3$ с⁻¹, давление рабочего газа (аргон) 0,02 Па. При таком облучении температура поверхности ВЭС превышает температуру плавления. При высокоскоростном нагреве и последующем охлаждении со скоростью $\sim 10^7$ К/с возможно формирование субмикро- и нанокристаллической многофазной структуры, содержащей бориды в качестве упрочняющей фазы. Исследования элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры системы «пленка (Cr+В) / (ВЭС) подложка» проводили методами сканирующей электронной микроскопии (прибор SEM 515 Philips с микрорентгеноспектральным анализатором EDAX ECON IV). Фазовый состав и состояние кристаллической решетки основных фаз поверхностного слоя образцов изучали методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000, Япония); съемку осуществляли в медном отфильтрованном излучении Cu-K_{α1}; монохроматор CM-3121. Анализ фазового состава проводили с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Твердость материала определяли по схеме Виккерса на микротвердомере ПИМТ-3 при нагрузке 0,5 Н. Исследование трибологических (коэффициент трения и параметр износа) характеристик материала осуществляли на трибометре Pin on Disc

and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция) при следующих параметрах: шарик из керамического материала Al_2O_3 диаметром 6 мм, радиус дорожки трения 2 мм, путь, пройденный контртелом, 100 м, скорость вращения образца 25 мм/с, нагрузка на индентор 2 Н. Трибологические испытания осуществляли в условиях сухого трения при комнатной температуре.

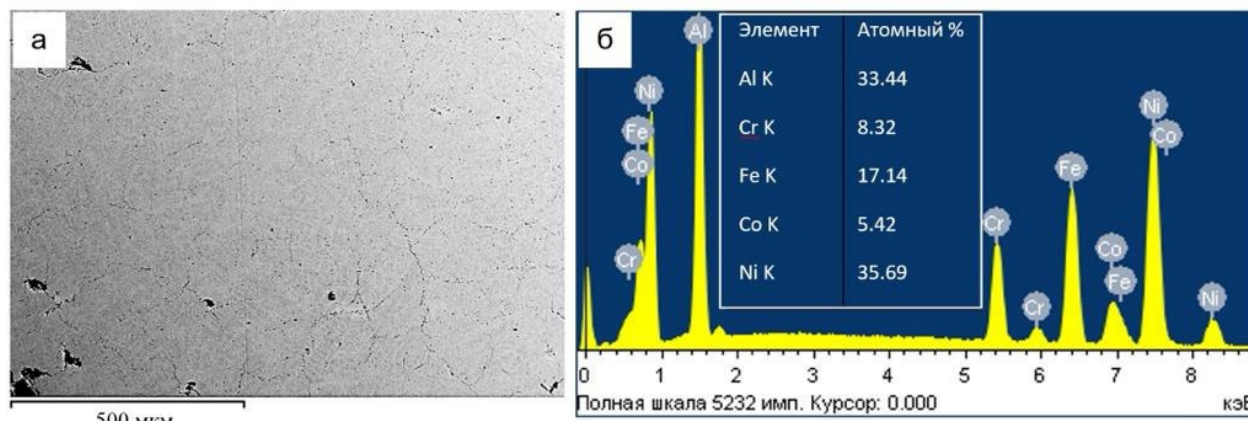


Рис.2. Электронно-микроскопическое изображение структуры ВЭС (а); б – энергетические спектры участка ВЭС, приведенного на (а)

Fig.2. Electron microscopic images of HEA's structure (a); b – energy spectra of HEA area shown in (a)

Импульсная электронно-пучковая обработка системы «пленка-подложка» значительно изменяет механические и трибологические свойства ВЭС. Во-первых, значительно возрастает микротвердость, достигая максимума при плотности энергии пучка электронов $E_s = 20$ Дж/см² (Табл.1). При этом же значении E_s снижается износ и коэффициент трения. Это может быть обусловлено преобразованием структуры поверхностного слоя. Анализ, выполненный методами СЭМ, показывает, что поверхность системы «пленка-подложка» при $E_s = 20$ Дж/см² фрагментирована сеткой микротрещин, размеры фрагментов 40-200 мкм. Средний размер зерен во фрагментах составляет 2,7 мкм, что в 4,5 раза меньше размера зерен ВЭС до облучения. Такое значительное уменьшение среднего размера является причиной повышения прочностных свойств системы «пленка-подложка». При $E_s = 40$ Дж/см² наблюдается рост среднего размера зерен до 10 мкм, сетка микротрещин сохраняется, что свидетельствует о высоком уровне растягивающих напряжений в поверхностных слоях при облучении.

При облучении системы «пленка-подложка» с $E_s=20$ Дж/см² наблюдается раство-

Результаты и их обсуждение

Структура ВЭС, сформированного методом WAAM, имеет дендритное строение (рис.1а). Средний размер зерна поликристаллов составляет 12,3 мкм (рис.1б).

рение пленки. Выявлены протяженные прослойки пленки в объеме и вдоль границ фрагментов и островки пленки в стыках фрагментов. При $E_s = 30$ Дж/см² и выше пленка (В+Cr) полностью растворяется. Методами микрорентгеноспектрального анализа показано, что сохранившиеся после облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком при 20 Дж/см² участки пленки обогащены атомами хрома, бора и кислорода. Вдоль границ фрагментов наблюдаются протяженные прослойки, обогащенные кислородом и алюминием. При высокоскоростной кристаллизации поверхностного слоя формируется субзернистая структура. При $E_s = 20$ Дж/см² субзернистая структура наблюдается редко; при $E_s = 30$ Дж/см² субзернистая структура формируется в стыках границ зерен и фрагментов; при $E_s = 40$ Дж/см² субзерна формируются по всей поверхности образца. Размер субзерен не зависит от плотности энергии пучка электронов и составляет (150-200) нм. Участки, образовавшиеся на поверхности при облучении системы «пленка-подложка» при $E_s = (30-40$ Дж/см²) обогащены атомами хрома, алюминия и кислорода (рис.3).

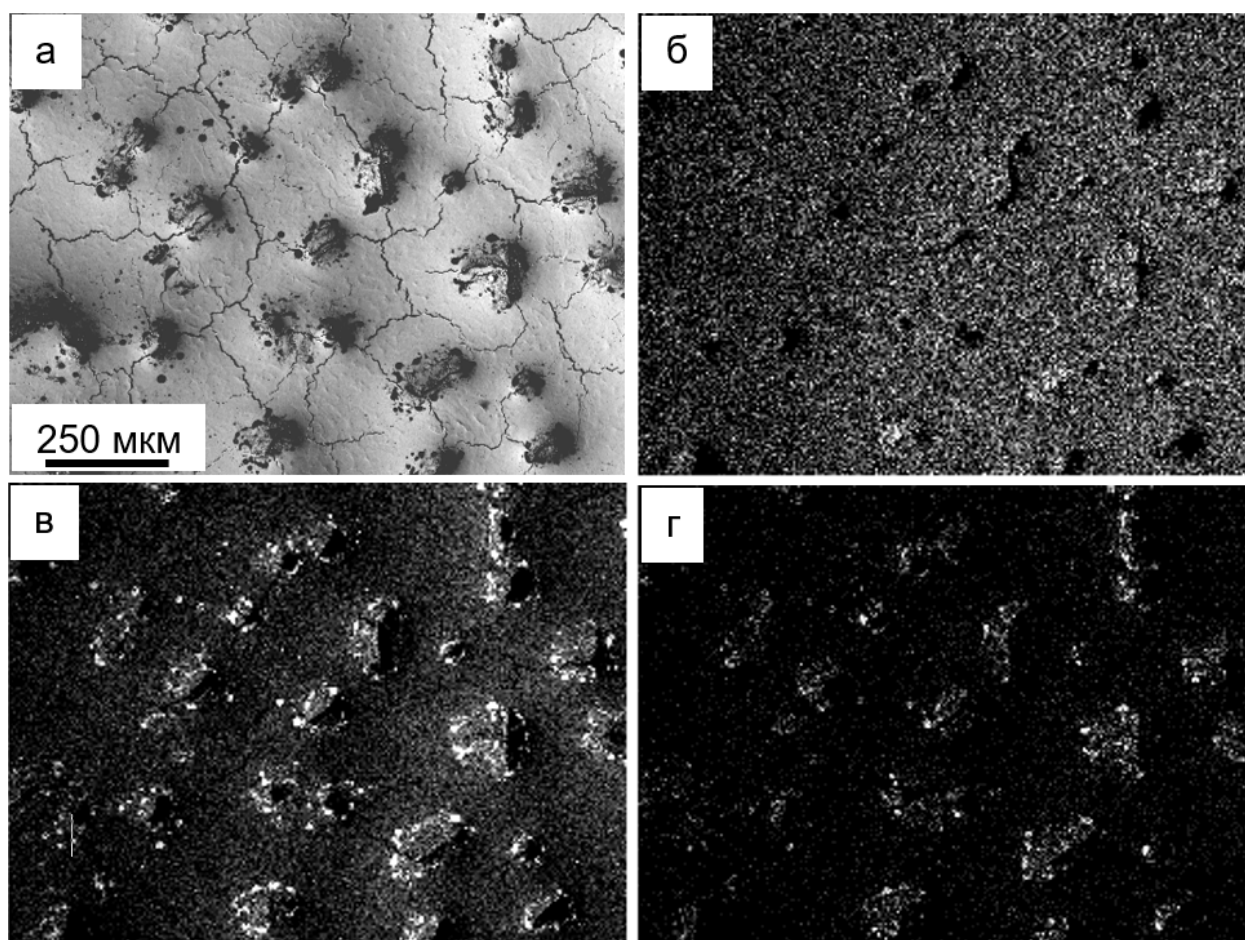


Рис.3. Электронно-микроскопическое изображение структуры системы «пленка-подложка», облученной импульсным электронным пучком при плотности энергии $E_s=20$ Дж/см², б-г – изображения участка образца(а) полученные в характеристическом излучении атомов Cr (б); O (в); Al (г)

Fig.3. Electron-microscopic image of structure of system «film-substrate», irradiated by pulse electronic beam at energy density $E_s=20$ J/cm², b-d – images of a section of the sample (a) obtained in the characteristic radiation of Cr atoms (b); O(c); Al (d)

Результаты микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют, что в результате облучения системы «пленка-подложка» образуются оксиды хрома и алюминия, количество которых снижается с увеличением плотности энергии пучка электронов. Формирование оксидов также будут способствовать повышению микротвердости и износостойкости ВЭС.

Методом рентгенофазового анализа поверхности системы «пленка-подложка» было показано, что независимо от величины E_s сплав представляет собой однофазный материал с простой кубической решеткой (рис.4).

Из таблицы следует, что параметр кристаллической решетки немонотонно возрастает при увеличении E_s .

Одной из причин такого поведения является легирование образцов атомами бора, концентрация которых в объеме сплава, судя по результатам, полученным методами сканирующей электронной микроскопии, будет увеличиваться с ростом плотности энергии в интервале $E_s = (20-30)$ Дж/см². Атомы бора в кристаллической решетке ВЭС будут на позициях внедрения, что и приведет к росту параметра решетки. Формирование твердого раствора внедрения является еще одним физическим механизмом, способствующим повышению твердости сплава. Наличие упрочняющих фаз в исследуемом сплаве методами рентгенофазового анализа не обнаружено.

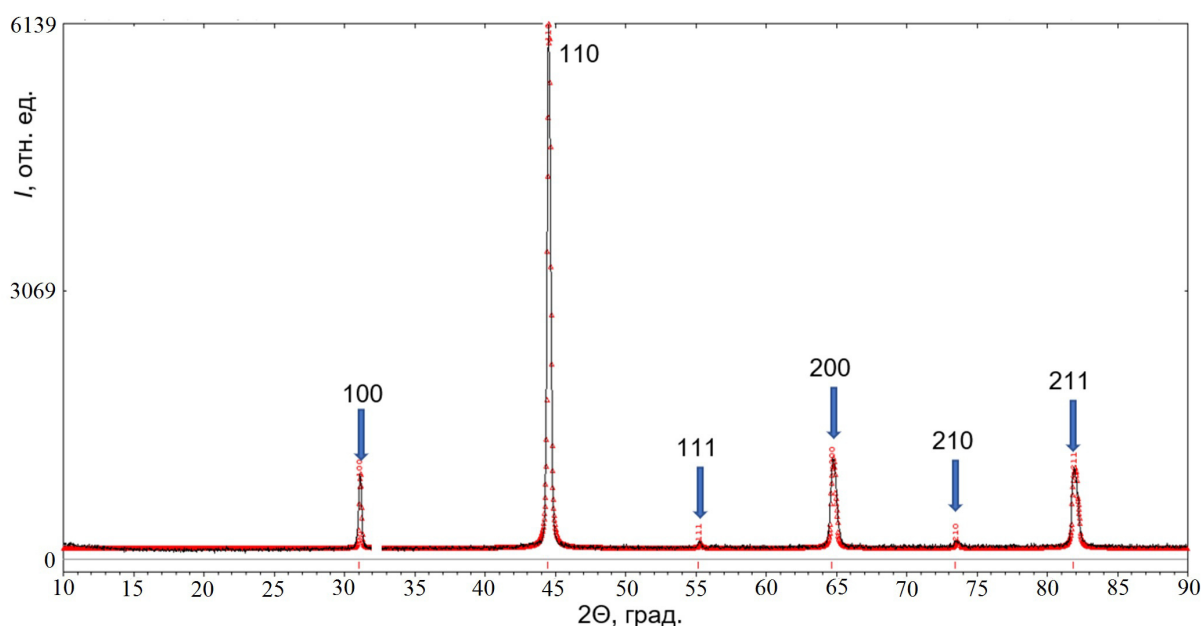


Рис.4. Фрагмент рентгенограммы поверхностного слоя ВЭС, модифицированного путем облучения системы «пленка-подложка» импульсным электронным пучком при $E_s = 20 \text{ Дж/см}^2$

Fig.4. X-ray fragment of surface layer of wind farm, modified by irradiation of system «film-substrate» by pulse electronic beam at energy density $E_s=20 \text{ J/cm}^2$

Таблица 1. Зависимость микротвердости HV (а), параметра износа k (б), коэффициента трения μ (в) и параметра кристаллической решетки a (г) поверхности системы «пленка-подложка» от величины плотности энергии пучка электронов E_s

Table 1. Dependence of microhardness HV (a), wear parameter k (b), coefficient of friction (c) and parameter of crystal lattice a (d) of «film-substrate» from the energy density of electron beam

$E_s, \text{ Дж/см}^2$	0	20	30	40
Параметр				
HV, ГПа	6,0	9,0	6,8	5,5
$k, 10^{-5}, \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$	4,5	2,5	5,1	7,5
μ	0,80	0,50	0,57	0,61
$a, \text{ нм}$	0,28795	0,28798	0,28820	0,28815

Примечание: в исходном состоянии ВЭС HV = 4,7 ГПа, $k = 14 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$, $\mu = 0,65$.

Note: the HEA standart parameters are HV = 4,7 ГПа, $k = 14 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$, $\mu = 0.65$.

Закключение

Используя технологию проволочно-дугового аддитивного производства, получен высокоэнтропийный сплав AlCrFeCoNi неэквивалентного состава. Методами современного физического материаловедения проанализирован элементный и фазовый состав, дефектная субструктура, механические и трибологические свойства поверхности пленки V+Cr, напылен-

ной на ВЭС и облученной импульсным электронным пучком.

Определен режим облучения (плотность энергии 20 Дж/см^2 , длительность 200 мкс, число импульсов – 3, частота $0,3 \text{ с}^{-1}$), повышающий почти в 2 раза микротвердость более чем в 5 раз износостойкость и снижающих коэффициент трения в 1,3 раза. Обсуждены возможные причины увеличения прочностных и трибологических свойств системы «пленка-подложка», заключающиеся в снижении среднего размера

зерна и формировании частиц оксидов Cr и Al и внедрении атомов бора в решетку ВЭС.

Список литературы

1. Wang Z., Huang Y., Yang Y., Wang J., Liu C.T. Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys // *Scripta Mater.* 2015. V. 94 P. 28–31.
2. Luo Y.-R., Benson S.W. The covalent potential: a simple and useful measure of the valence-state electronegativity for correlating molecular energies // *Acc. Chem. Res.* 1992. V. 25. P. 375–381.
3. Li D.Y., Zhang Y. The ultrahigh charpy impact toughness of forged AlCoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures // *Intermetallics.* 2016. V. 70. P. 24–28.
4. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Progress in Mater. Sci.* 2014. V. 61. P. 1–93.
5. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* 2017. V. 122. P. 448–511.
6. Zhang W., Liaw P.K., Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys // *Sci. China Mater.* 2018. V. 61, N 1. P. 2–22.
7. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-entropy alloys: a critical review // *Mater. Res. Lett.* 2014. V. 2:3, N 3. P. 107–123.
8. Alaneme K.K., Bodunrin M.O., Oke S.R. Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: a review // *J. Mater. Res. Technol.* 2016. V. 5, N 4. P. 384–393.
9. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel design concepts and outcomes // *Adv. Eng. Mater.* 2004. V. 6, N 5. P. 299–303.
10. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. V. 375–377. P. 213–218.
11. Yeh J.-W., Chen S.-K., Gan J.-Y., Lin S.-J., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements // *Metal. Mater. Trans. A.* 2004. V. 35A. P. 2533–2536.
12. Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J., Chen S.-K. High-entropy alloys – a new era of exploration // *Mater. Sci. Forum.* 2007. V. 560. P. 1–9.
13. Крапивка Н.А., Фирстов С.А., Карпец М.В., Мысливченко А.Н., Горбань В.Ф. Особенности фазообразования и формирования структуры в высокоэнтропийных сплавах системы AlCrFeCoNiCu_x (x = 0; 0.5; 1.0; 2.0; 3.0) // *ФММ.* 2015. Т. 116, № 5. С. 496–504.
14. Ji W., Wang W., Wang H., Zhang J., Wang Y., Zhang F., Fu Z. Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering // *Intermetallics.* 2015. V. 56. P. 24–27.
15. Moravcik I., Cizek J., Zapletal J., Kovacova Z., Vesely J., Minarik P., Kitzmantel M., Neubauer E., Dlouhy I. Microstructure and mechanical properties of Ni_{1.5}Co_{1.5}CrFeTi_{0.5} high entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering // *Mater. and Design.* 2017. V. 119. P. 141–150.
16. Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Шукин А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д. Механическое сплавление с частичной аморфизацией многокомпонентной порошковой смеси Fe-Cr-Co-Ni-Mn и ее электроискровое плазменное спекание для получения компактного высокоэнтропийного материала // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2018. № 2. С. 35–42.
17. Prusa F., Senkova A., Kucera V., Capek J., Vojtech D. Properties of high-strength ultrafine-grained CoCrFeNiMn high-entropy alloy prepared by short-term mechanical alloying and spark plasma sintering // *Mater. Sci. Eng. A.* 2018. V. 734. P. 341–352.
18. Alcalá M.D., Real C., Fombella I., Trigo I., Córdoba J.M. Effects of milling time, sintering temperature, Al content on the chemical nature, microhardness and microstructure of mechanically synthesized FeCoNiCrMn high entropy alloy // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 749. P. 834–843.
19. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012. 398 с.
20. Санин В.Н., Юхвид В.И., Икорников Д.М., Андреев Д.Е., Сачкова Н.В., Алымов М.И. СВС-металлургия литых высокоэнтропийных сплавов на основе переходных металлов // *ДАН.* 2016. Т. 470, № 4. С. 421–426.
21. Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Sachkova N.V., Yuxhvid V.I. Synthesis of cast

high entropy alloys with a low specific gravity by centrifugal metallothermic SHS-methods // *Advanced Mater. Techn.* 2017. N 3. P. 24–33.

22. Chang S.Y., Lin S.Y., Huang Y.C., Wu C.L. Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}_x$ multi-component coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2010. V. 204. P. 3307–3314.

23. Shen W.-J., Tsai M.-H., Chang Y.-S., Yeh J.-W. Effects of substrate bias on the structure and mechanical properties of $(\text{Al}_{1.5}\text{CrNb}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Ti})\text{N}_x$ coatings // *Thin Solid Films.* 2012. V. 520. P. 6183–6188.

24. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. Nanostructured multi-element $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}$ and $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$ hard coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2012. V. 211. P. 117–121.

25. Lin M.I., Tsai M.H., Shen W.J., Yeh J.W. Evolution of structure and properties of multi-component $(\text{AlCrTaTiZr})\text{O}_x$ films // *Thin Solid Films.* 2010. V. 518. P. 2732–2737.

26. Zhao Y., Zhang J., Wang Y., Wu K., Liu G., Sun J. Size-dependent mechanical properties and deformation mechanisms in Cu/NbMoTaW nanolaminates // *Sci. China Mater.* 2020. V. 63. P. 444–452.

27. Cao Z.H., Ma Y.J., Cai Y.P., Wang G.J., Meng X.K. High strength dual-phase high entropy alloys with a tunable nanolayer thickness // *Scripta Mater.* 2019. V. 173. P. 149–153.

28. Zhi yi Rong, Chaohui Wang, Ya Wang, Meiting Dong et al. Microstructure and properties of FeCoNiCrX ($\text{X}=\text{Mn,Al}$) high entropy alloy coatings // *Journal of Alloys and Compounds.* 2022. V. 921. 166061.

29. Guo J., Goh M., Zhu Z., Lee X., Nai M.L.S., Wei J. On the machining of selective laser melting CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *Materials and Design.* 2018 V. 153. P. 211–220.

30. Lindner T., Löbel M., Sattler B., Lampke T. Surface hardening of FCC phase high-entropy alloy system by powder-pack boriding // *Surface and Coatings Technology.* 2019. V. 371. P. 389–394.

31. Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Zagulyaev D.V., Konovalov S.V., Rubannikova Yu.A., Semin A.P. Prospects for the application of surface treatment of alloys by electron beams in state of the art technologies // *Progress in Physics of metals.* 2020. V. 21, N 3. P. 345–362.

32. Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Zagulyaev D.V., Konovalov S.V., Rubannikova Yu.A.

Improvement of functional properties of alloys by electron beam treatment // *Steel in Translation.* 2022. V. 52, N 1. P. 71–75.

Информация об авторах

Ю. Ф. Иванов – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники Института сильноточной электроники СО РАН.

В. В. Шугуров – младший научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники Института сильноточной электроники СО РАН.

А. Д. Тересов – ведущий электроник лаборатории плазменной эмиссионной электроники Института сильноточной электроники СО РАН.

М. О. Ефимов – инженер управления научных исследований Сибирского государственного индустриального университета.

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

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

И. А. Панченко – кандидат технических наук, доцент, заведующий лабораторией электронной микроскопии и обработки изображений, доцент кафедры менеджмента качества и инноваций Сибирского государственного индустриального университета.

Ю. А. Шлярова – научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений Сибирского государственного индустриального университета.

References

1. Wang, Z., Huang, Y., Yang, Y., Wang, J. & Liu, C. T. (2015). Atomic size effect and solid solubility of multicomponent alloys. *Scripta Mater.*, 94, 28–31.

2. Luo, Y.-R. & Benson, S. W. (1992). The covalent potential: a simple and useful measure of the valence-state electronegativity for correlating molecular energies. *Acc. Chem. Res.*, 25, 375–381.

3. Li, D. Y. & Zhang, Y. (2016). The ultrahigh charpy impact toughness of forged AlCoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures. *Intermetallics*, 70, 24–28.
4. Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K. & Lu, Z. P. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Mater. Sci.*, 61, 1–93.
5. Miracle, D. B. & Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.*, 122, 448–511.
6. Zhang, W., Liaw, P. K. & Zhang, Y. (2018). Science and technology in high-entropy alloys. *Sci. China Mater.*, 1(61), 2–22.
7. Tsai, M.-H. & Yeh, J.-W. (2014). High-entropy alloys: a critical review. *Mater. Res. Lett.*, 3(2:3), 107–123.
8. Alaneme, K. K., Bodunrin, M. O. & Oke, S. R. (2016). Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: a review. *J. Mater. Res. Technol.*, 4(5), 384–393.
9. Yeh, J.-W., Chen, S.-K., Lin, S.-J., Gan, J.-Y., Chin, T.-S., Shun, T.-T., Tsau, C.-H. & Chang, S.-Y. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.*, 5(6), 299–303.
10. Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P., Vincent, A. J. B. (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A.*, 375–377, 213–218.
11. Yeh, J.-W., Chen, S.-K., Gan, J.-Y., Lin, S.-J., Chin, T.-S., Shun, T.-T., Tsau, C.-H. & Chang, S.-Y. (2004). Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements. *Metal. Mater. Trans. A.*, 35A, 2533–2536.
12. Yeh, J.-W., Chen, Y.-L., Lin, S.-J., Chen, S.-K. (2007). High-entropy alloys – a new era of exploration. *Mater. Sci. Forum*, 560, 1–9.
13. Krapivka, N. A., Firstov, S. A., Karpets, M. V., Myslivchenko, A. N. & Gorban, V. F. (2015). Peculiarities of phase formation and structure formation in high-entropy alloys of the AlCrFeCoNiCu_x system (x = 0; 0.5; 1.0; 2.0; 3.0). *FMM*, 5(116), 496–504. (In Russ.).
14. Ji, W., Wang, W., Wang, H., Zhang, J., Wang, Y., Zhang, F. & Fu, Z. (2015). Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Intermetallics*, 56, 24–27.
15. Moravcik, I., Cizek, J., Zapletal, J., Kovacova, Z., Vesely, J., Minarik, P., Kitzmantel, M., Neubauer, E. & Dlouhy, I. (2017). Microstructure and mechanical properties of Ni_{1.5}Co_{1.5}CrFeTi_{0.5} high entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Mater. and Design*, 119, 141–150.
16. Kochetov, N. A., Rogachev, A. S., Shchukin, A. S., Vadchenko, S. G. & Kovalev, I. D. (2018). Mechanical alloying with partial amorphization of a multicomponent Fe-Cr-Co-Ni-Mn powder mixture and its electrospark plasma sintering to obtain a compact high-entropy material. *Izv. universitets. Powder metallurgy and functional coatings*, 2, 35–42. (In Russ.).
17. Prusa, F., Senkova, A., Kucera, V., Capek, J. & Vojtech, D. (2018). Properties of high-strength ultrafine-grained CoCrFeNiMn high-entropy alloy prepared by short-term mechanical alloying and spark plasma sintering. *Mater. Sci. Eng. A.*, 734, 341–352.
18. Alcalá, M. D., Real, C., Fombella, I., Trigo, I. & Cordoba, J. M. (2018). Effects of milling time, sintering temperature, Al content on the chemical nature, microhardness and microstructure of mechanically synthesized FeCoNiCrMn high entropy alloy. *J. Alloys Compd.*, 749, 834–843.
19. Rogachev, A. S. & Mukasyan, A. S. (2012). Combustion for the synthesis of materials: an introduction to structural macrokinetics. M.: Fizmatlit. P. 398. (In Russ.).
20. Sanin, V. N., Yukhvid, V. I., Ikornikov, D. M., Andreev, D. E., Sachkova, N. V. & Alymov, M. I. (2016). SHS metallurgy of cast high-entropy alloys based on transition metals. *Dokl.*, 4(470), 421–426. (In Russ.).
21. Sanin, V. N., Ikornikov, D. M., Andreev, D. E., Sachkova, N. V. & Yukhvid, V. I. (2017). Synthesis of cast high entropy alloys with a low specific gravity by centrifugal metallothermic SHS-methods. *Advanced Mater. Techn.*, 3, 24–33.
22. Chang, S. Y., Lin, S. Y., Huang, Y. C. & Wu, C. L. (2010). Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCrTaTiZr)_{N_x} multi-component coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 204, 3307–3314.
23. Shen, W.-J., Tsai, M.-H., Chang, Y.-S. & Yeh, J.-W. (2012). Effects of substrate bias on the structure and mechanical properties of (Al_{1.5}CrNb_{0.5}Si_{0.5}Ti)_{N_x} coatings. *Thin Solid Films*, 520, 6183–6188.
24. Braic, V., Vladescu, A., Balaceanu, M., Luculescu, C. R. & Braic, M. (2012). Nanostruc-

tured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 211, 117–121.

25. Lin, M. I., Tsai, M. H., Shen, W. J. & Yeh, J. W. (2010). Evolution of structure and properties of multi-component (AlCrTaTiZr)O_x films. *Thin Solid Films*, 518, 2732–2737.

26. Zhao, Y., Zhang, J., Wang, Y., Wu, K., Liu, G. & Sun, J. (2020). Size dependent mechanical properties and deformation mechanisms in Cu/NbMoTaW nanolaminates. *Sci. China Mater.*, 63, 444–452.

27. Cao, Z. H., Ma, Y. J., Cai, Y. P., Wang, G. J. & Meng, X. K. (2019). High strength dual-phase high entropy alloys with a tunable nanolayer thickness. *Scripta Mater.*, 173, 149–153.

28. Zhi yi Rong, Chaohui Wang, Ya Wang & Meiting Dong et al. (2022). Microstructure and properties of FeCoNiCrX (X=Mn,Al) high entropy alloy coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 921, 166061.

29. Guo, J., Goh, M., Zhu, Z., Lee, X., Nai, M. L. S. & Wei, J. (2018). On the machining of selective laser melting CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Materials and Design*, 153, 211–220.

30. Lindner, T., Löbel, M., Sattler, B. & Lampke, T. (2019). Surface hardening of FCC phase high-entropy alloy system by powder-pack boriding. *Surface and Coatings Technology*, 371, 389–394.

31. Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Zagulyaev, D. V., Konovalov, S. V., Rubannikova, Yu. A. & Semin, A. P. (2020). Prospects for the application of surface treatment of alloys by electron beams in state of the art technologies. *Progress in Physics of metals*, 3(21), 345–362.

32. Ivanov, Yu. F., Gromov, V. E., Zagulyaev, D. V., Konovalov, S. V. & Rubannikova, Yu. A. (2022). Improvement of functional properties of alloys by electron beam treatment. *Steel in Translation*, 1(52), 71–75.

Information about the authors

Yu. F. Ivanov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief Researcher of the Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics of the SB RAS.

V. V. Shugurov – Junior Researcher, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics of the SB RAS.

A. D. Teresov – Leading Electronics Engineer, Laboratory of Plasma Emission Electronics, Institute of High Current Electronics of the SB RAS.

M. O. Efimov – Engineer of scientific research department, Siberian State Industrial University.

V. E. Gromov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Natural Sciences named after Professor V.M. Finkel, Siberian State Industrial University.

S. V. Konovalov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Vice-Rector on Science and Innovation, Siberian State Industrial University.

I. A. Panchenko – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Quality Management and Innovations, Siberian State Industrial University.

Yu. A. Shlyarova – Researcher, Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing, Siberian State Industrial University.

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

Статья поступила в редакцию 10.08.2022; одобрена после рецензирования 17.08.2022; принята к публикации 22.08.2022.

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

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.911

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.008

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА НА СКОРОСТЬ ДВИЖЕНИЯ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В НИКЕЛЕ

Геннадий Михайлович Полетаев^{1†}, Ирина Владимировна Каракулова²,
Виктор Викторович Коваленко³

^{1,2} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

³ Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия

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

² mail_for_irina@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2075-0557>

³ vikt.kovalenko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1664-003X>

Аннотация. С помощью молекулярно-динамического моделирования проведено исследование влияния примесей углерода и кислорода на скорость движения фронта кристаллизации в никеле. Рассматривались три разные ориентации фронта относительно растущего кристалла: (100), (110) и (111). Примесные атомы вводились случайно по всему объему расчетной ячейки. Концентрация примесей варьировалась от 0 до 7 % (ат.). Было выяснено, что введение примесных атомов во всех случаях существенно снижает скорость кристаллизации, причем атомы кислорода тормозят фронт кристаллизации сильнее, чем атомы углерода. Механизм торможения кристаллизации примесными атомами связан с двумя факторами: торможением самодиффузии в жидком металле из-за образования сравнительно крепких связей между атомами металла и атомами примеси (для кислорода эта связь сильнее по сравнению с атомами углерода), и искажением кристаллической решетки вследствие дилатационного эффекта вокруг примесных атомов в растущем кристалле (этот эффект также выше в случае атомов кислорода). В случае примеси углерода при достаточно высоких концентрациях (порядка нескольких процентов) атомы углерода формировали агрегаты, которые представляли собой скопления нескольких десятков атомов углерода в матрице металла. Фронт кристаллизации задерживался на данных агрегатах. При кристаллизации в условиях наличия примесей кислорода агрегаты не наблюдались. Ориентация фронта кристаллизации оказывает влияние на скорость кристаллизации: быстрее кристаллизация протекала при ориентации (100), медленнее – при ориентации (111). Данная анизотропия скорости движения фронта кристаллизации обусловлена отличием свободных энергий атома металла в жидкой фазе и «встроенного» в границу растущего кристалла.

Ключевые слова: молекулярная динамика, металл, кристаллизация, углерод, кислород.

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

Для цитирования: Полетаев Г.М., Каракулова И.В., Коваленко В.В. Молекулярно-динамическое исследование влияния примесей углерода и кислорода на скорость движения фронта кристаллизации в никеле // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 3. С. 353–361. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.008.

Original article

MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF THE EFFECT OF CARBON AND OXYGEN IMPURITIES ON THE VELOCITY OF THE CRYSTALLIZATION FRONT IN NICKEL**Gennady M. Poletaev^{1†}, Irina V. Karakulova², Viktor V. Kovalenko³**^{1,2} I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia³ Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia¹ gmpoletaev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5252-2455>² mail_for_irina@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2075-0557>³ vikt.kovalencko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1664-003X>

Abstract. The effect of carbon and oxygen impurities on the velocity of the crystallization front in nickel was studied using molecular dynamics simulation. Three different orientations of the front relative to the growing crystal were considered: (100), (110), and (111). Impurity atoms were introduced randomly over the entire volume of the computational cell. The impurity concentration varied from 0 to 7 % (at.). It was found that the introduction of impurity atoms in all cases significantly reduces the crystallization velocity, wherein oxygen atoms slow down the crystallization front more strongly than carbon atoms. The mechanism of deceleration of crystallization by impurity atoms is associated with two factors: deceleration of self-diffusion in a liquid metal due to the formation of relatively strong bonds between metal atoms and impurity atoms (for oxygen, this bond is stronger compared to carbon atoms), and distortion of the crystal lattice due to the dilatation effect around impurity atoms in a growing crystal (this effect is also higher for oxygen atoms). In the case of carbon impurity at sufficiently high concentrations (on the order of several percent), carbon atoms formed aggregates, which were accumulations of several tens of carbon atoms in the metal matrix. The crystallization front lingered on these aggregates. During crystallization in the presence of oxygen impurities, aggregates were not observed. The orientation of the crystallization front affects the crystallization velocity: crystallization proceeded faster with the (100) orientation, and slower with the (111) orientation. This anisotropy of the velocity of the crystallization front is due to the difference in the free energies of the metal atom in the liquid phase and that “embedded” into the boundary of the growing crystal.

Keywords: molecular dynamics, metal, crystallization, carbon, oxygen.

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

For citation: Poletaev, G. M., Karakulova, I. V. & Kovalenko, V. V. (2022). Molecular dynamics study of the effect of carbon and oxygen impurities on the velocity of the crystallization front in nickel. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 3(19), 353–361. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.008.

Введение

Кристаллизация металлов и сплавов играет важную роль в технологических операциях, ее течение определяет многие свойства материалов. Но, несмотря на интерес к данной проблеме и большую историю ее изучения, в настоящее время остаются открытые вопросы, относящиеся как к кинетике и особенностям гомогенного механизма кристаллизации [1-3], связанного с зарождением зародышей кристаллизации, так и сравнительно более простого гетерогенного механизма [4-], когда рассматривается движение фронта кристалл-расплав.

К настоящему времени, благодаря появлению технологии глубокого переохлаждения и компьютерному моделированию [7], стало известно, что по мере уменьшения температуры,

то есть увеличения переохлаждения, скорость движения фронта кристаллизации растет не все время, а только до температуры порядка $0,6-0,8 \cdot T_{лн}$, после чего начинает даже снижаться. Подобное поведение лучше описывает, так называемая, кинетическая модель с диффузионным ограничением (diffusion limited model), которая долгое время рассматривалась наряду с конкурирующей моделью с ограничением тепловых столкновений (collision limited model) [1, 4, 7]. Кроме этого, в основном благодаря компьютерному моделированию в последнее время [5, 9-12], выяснено, что скорость фронта кристаллизации зависит от ориентации относительно растущего кристалла. Показано, например, что в случае ГЦК кристаллов фронт кристаллизации быстрее всего движется при ориентации вдоль плоскости (100).

В предыдущей нашей работе [13], посвященной моделированию кристаллизации никеля и серебра в условиях наличия примесей углерода и кислорода, было выяснено, что указанные примеси легких элементов приводят к существенному замедлению кристаллизации. Было сделано заключение, что торможение примесными атомами фронта кристаллизации связано с локальной деформацией кристаллической решетки, которую вызывают примеси, и, как правило, чем больше эта деформация, тем сильнее примесные атомы тормозят фронт кристаллизации. Настоящая работа посвящена продолжению данных исследований, но на примере только никеля. В отличие от работы [13], где рассматривались сравнительно небольшие модели, включающие около двадцати тысяч атомов, с единственной ориентацией фронта кристаллизации вдоль плоскости (111), в настоящей работе взяты модели, включающие гораздо большее количество атомов (около 110 тысяч), а также рассмотрены разные варианты

ориентации фронта кристаллизации: (100), (111), (110).

Описание модели

Расчетная ячейка в молекулярно-динамической модели имела форму длинного параллелепипеда с квадратным сечением (рис.1). На боковых гранях, то есть вдоль осей X и Y, использовались периодические граничные условия. Для имитации начального положения фронта кристаллизации на торцах вдоль оси Z (на торцах слева и справа на рис.1) кристаллическая структура была зафиксирована – атомы, выделенные светло-серым цветом на рис.1 оставались неподвижными в течение моделирования. В работе рассматривались три расчетные ячейки с разной ориентацией плоскости XY, то есть фронта кристаллизации: (100), (110) и (111). Расчетные ячейки содержали более 110 тысяч атомов, не включая атомы примеси, и имели ширину и высоту примерно 5,8 нм, длину – около 37,5 нм.

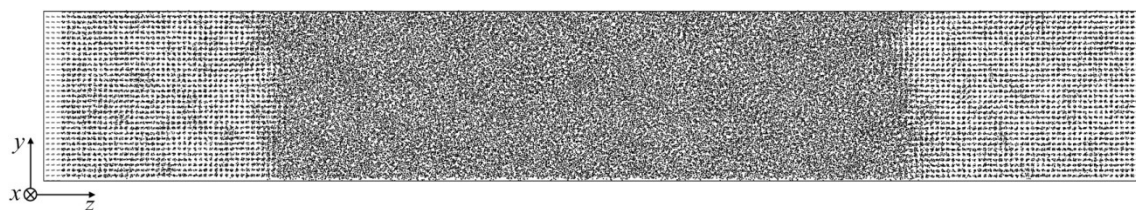


Рис.1. Пример расчетной ячейки с ориентацией XY (100) после моделирования кристаллизации в течение 75 пс при температуре 1500 К

Fig.1. An example of a computational cell with the XY (100) orientation after simulation of crystallization for 75 ps at a temperature of 1500 K

Взаимодействия атомов никеля друг с другом описывались в модели с помощью многочастичного потенциала Клери и Росато [14], созданного с использованием модели сильной связи. Взаимодействия атомов углерода и кислорода с атомами никеля и друг с другом рассчитывались с помощью потенциалов Морзе, разработанных в работе [15]. Данные потенциалы успешно использовались при решении различных задач и достаточно хорошо описывают различные свойства никеля и примесей углерода и кислорода [15-20].

Перед проведением основных компьютерных экспериментов, расчетные ячейки, после их создания, плавилась путем задания температуры, значительно превышающей температуру плавления и выдерживания в течение времени, достаточного для полного плавления структуры

ячейки. Разрушение кристаллической структуры и ее плавление достаточно просто регистрировалась не только визуально, но и с помощью диаграммы радиального распределения (парной корреляционной диаграммы). После получения расплавленных расчетных ячеек с тремя разными ориентациями зафиксированной на левом и правом торцах кристаллической структурой вводились примесные атомы углерода или кислорода. Примесные атомы вводились случайно по всему объему ячейки. Концентрация примесей варьировалась от 0 до 7 % (ат.).

Моделирование кристаллизации проводилось при удержании постоянной температуры с помощью термостата Нозе-Гувера. Основные результаты получены для температур 1500 и 1200 К. При задании той или иной температуры размеры расчетной ячейки изменялись с учетом

коэффициента теплового расширения. Но в течение моделирования кристаллизации при постоянной температуре ее объем оставался постоянным. Шаг пересчета по времени в методе молекулярной динамики был варьируемым, но в большинстве случаев был равен 5 фс.

Результаты и обсуждение

В процессе компьютерного эксперимента фронт кристаллизации, как можно видеть на рис.1, двигался от левого и правого торцов к центру расчетной ячейки. Положение фронта в большинстве случаев было хорошо видно визуально (особенно после резкого охлаждения, при котором не успевала произойти кристаллизация аморфной части, но кристаллические плоскости становились видны более четко). Ранее в [8] нами было показано, что скорость движения

фронта кристаллизации большую часть своего пути движется примерно с одной скоростью. Поэтому его скорость рассчитывалась как отношение смещений фронта кристаллизации от левого и правого торцов к продолжительности моделирования. На рис.2 приведены графики зависимости скорости движения фронта кристаллизации от концентрации примесных атомов углерода и кислорода при температуре 1500 К ($0,87 \cdot T_{nl}$) для трех рассматриваемых ориентаций фронта. На рис.3 – при температуре 1200 К ($0,70 \cdot T_{nl}$). Следует заметить, что полученные в нашей работе максимальные значения скорости кристаллизации совпадают со значениями, полученными в работе [9] для никеля с помощью компьютерного моделирования с использованием другого потенциала: 150 м/с для ориентации (100) и 100 м/с – для (110).

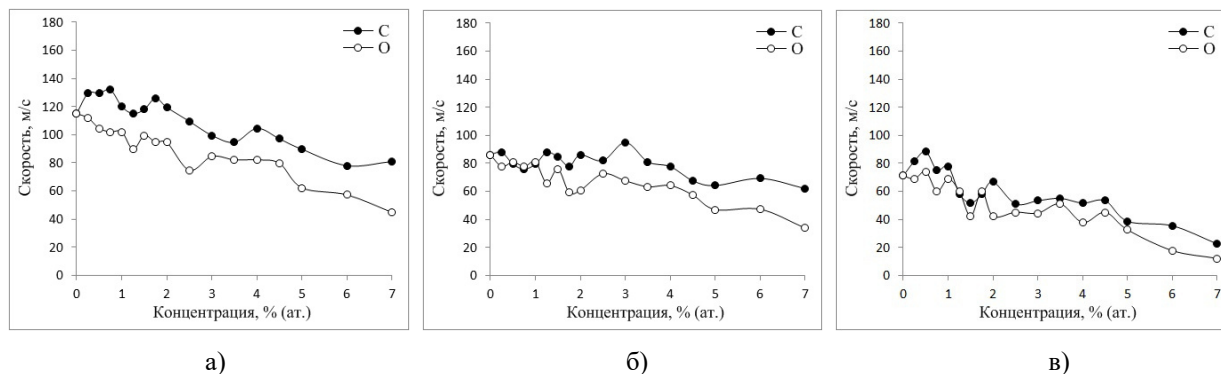


Рис.2. Зависимости скорости движения фронта кристаллизации от концентрации примесных атомов углерода и кислорода при температуре термостата 1500 К: а) при ориентации фронта вдоль плоскости (100); б) (110); в) (111)

Fig.2. Dependences of the speed of the crystallization front on the concentration of impurity carbon and oxygen atoms at a thermostat temperature of 1500 K: a) when the front is oriented along the (100) plane; b) (110); c) (111)

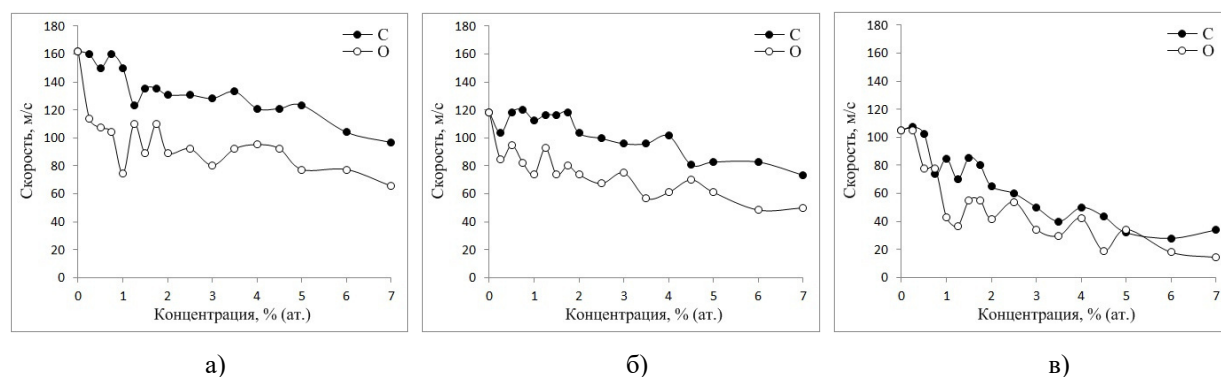


Рис.3. Зависимости скорости движения фронта кристаллизации от концентрации примесных атомов углерода и кислорода при температуре термостата 1200 К: а) при ориентации фронта вдоль плоскости (100); б) (110); в) (111)

Fig.3. Dependences of the velocity of the crystallization front on the concentration of impurity carbon and oxygen atoms at a thermostat temperature of 1200 K: a) when the front is oriented along the (100) plane; b) (110); c) (111)

Как видно из рисунков 2 и 3, введение примесных атомов во всех случаях существенно снижало скорость кристаллизации. Причем, согласно полученным данным, атомы кислорода тормозят фронт кристаллизации сильнее, чем атомы углерода. На всех полученных зависимостях характер влияния примесей примерно схожий.

Кинетическая модель Вильсона-Френкеля с диффузионным ограничением, описывающая кинетику фронта гетерогенной кристаллизации, задается выражением [1, 4, 6, 7]

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

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

Судя по приведенной формуле, наличие примесных атомов, очевидно, оказывает влияние на обе величины E и $\Delta\mu$. Энергия миграции атомов в расплаве E , в результате образования сравнительно крепких связей между атомами металла и примеси и торможения вследствие этого диффузии в жидком металле, будет с ростом концентрации примесей повышаться, а величина $\Delta\mu$, из-за искажения, в результате присутствия примесей, кристаллической решетки строящегося кристалла – снижаться. И то и

другое приводит, как видно по формуле (1), к уменьшению скорости кристаллизации. Более крепкая связь между атомом никеля и атомом примеси характерна для кислорода [15], кроме того атом кислорода в решетке никеля приводит к большим, по сравнению с атомом углерода, смещениям соседних атомов никеля и деформации окружающей примесь кристаллической решетки [21]. Оба этих фактора являются причиной большего влияния на скорость кристаллизации примеси кислорода по сравнению с углеродом.

На рис.4 изображены примеры распределения примесных атомов углерода и кислорода при концентрации 7 % в расчетной ячейке с ориентацией фронта (100) после моделирования кристаллизации в течение 75 пс при температуре 1500 К. В случае примеси углерода при достаточно высоких концентрациях, как видно на рис.4а, атомы углерода формировали агрегаты, которые представляли собой скопления нескольких десятков атомов углерода в матрице металла. Фронт кристаллизации задерживался на данных агрегатах. При кристаллизации в условиях наличия примесей кислорода агрегаты не наблюдались (рис.4б), однако торможение фронта кристаллизации происходило сильнее при тех же значениях концентрации по сравнению с примесью углерода.

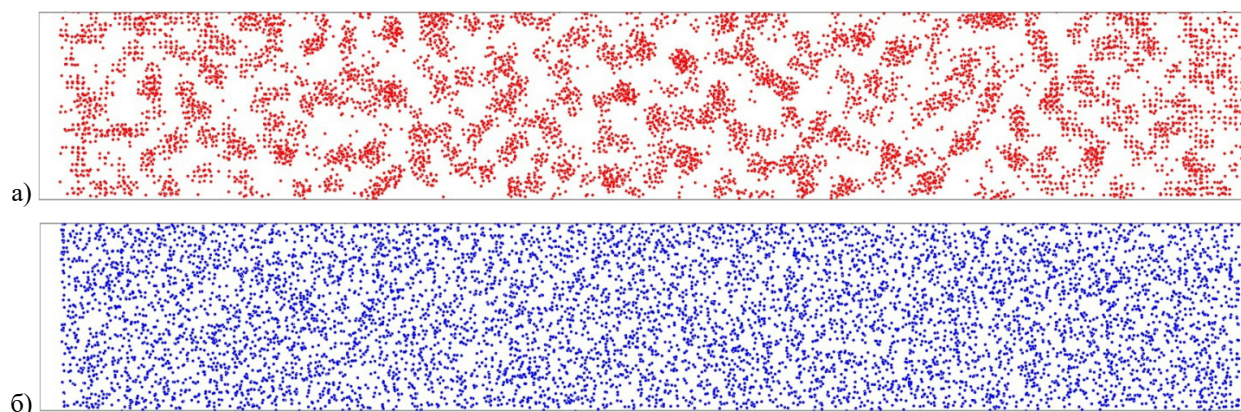


Рис.4. Примеры распределения примесных атомов углерода (а) и кислорода (б) при концентрации 7 % (ат.) в расчетной ячейке при ориентации фронта (100) при температуре 1500 К

Fig.4. Examples of the distribution of impurity atoms of carbon (a) and oxygen (b) at a concentration of 7 % (at.) in the computational cell with a (100) front orientation at a temperature of 1500 K

Аналогичное поведение примесей наблюдалось нами при исследовании их влияния на скорость миграции границ наклонного типа с осями разориентации $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в Ni, Ag и

Al [22]. Введение 5 % (ат.) примесей приводило к значительному снижению скорости миграции границ зерен почти на порядок. Атомы углерода тоже формировали скопления, которые эф-

фективно тормозили миграцию границы, закрепляясь на ней. Примесные атомы кислорода, как и в настоящем исследовании, агрегатов не образовывали, но из-за высокого значения энергии связи с границей зерен вследствие дилатационного эффекта, тоже замедляли миграцию границ.

Из графиков на рис.2 и 3 видно, что ориентация фронта кристаллизации оказывает влияние на скорость кристаллизации: быстрее кристаллизация протекала при ориентации (100), медленнее – при ориентации (111). На это, как упоминалось во введении, указывают также результаты работ [5, 9-12], выполненных с помощью метода молекулярной динамики. Анизотропия скорости кристаллизации, по всей видимости, в большей степени обусловлена зависимостью величины $\Delta\mu$ от ориентации фронта. Данная величина обычно определяется просто как разность свободных энергий атома в расплаве и кристаллической решетке. Однако, как мы считаем, что в данном случае большее значение имеет не разность энергий внутри объемов кристалла и жидкости, а отличие свободных энергий атома вблизи границы в жидкой фазе и «встроенного» в границу растущего кристалла. Если величину $\Delta\mu$ определять с данной точки зрения, она, очевидно, начинает зависеть от ориентации фронта кристаллизации относительно растущего кристалла. Для подтверждения этого мы специально нашли значения потенциальной энергии адатома Ni на поверхностях (111) и (100) кристалла никеля: -2,67 и -2,85 эВ соответственно. То есть, как и ожидалось, присоединение атома из расплава к поверхности (100) энергетически более выгодно, чем к поверхности (111). Помимо наших расчетов, можно обратить внимание на разницу энергии активации миграции адатомов по поверхностям (100) и (111), которые, согласно результатам компьютерного моделирования в работе [23], составляют соответственно 0,63 и 0,33 эВ.

Еще одной интересной закономерностью является нетривиальная зависимость скорости движения фронта кристаллизации от температуры. Как можно видеть, скорости на рис.3 при температуре 1200 К выше, чем при температуре 1500 К. Ранее [8], нами уже рассматривалось отдельно влияние температуры на скорость гетерогенной кристаллизации. Скорость движения фронта кристаллизации по мере уменьшения температуры сначала растет, достигая мак-

симума примерно при $0,7 \cdot T_{пл}$ (то есть как раз при 1200 К), после чего плавно снижается. Снижение скорости кристаллизации при дальнейшем переохлаждении, согласно модели Вильсона-Френкеля с диффузионным ограничением, объясняется замедлением самодиффузии в расплаве при понижении температуры.

Заключение

С помощью молекулярно-динамического моделирования проведено исследование влияния примесей углерода и кислорода на скорость движения фронта кристаллизации в никеле. Было выяснено, что введение примесных атомов во всех случаях существенно снижает скорость кристаллизации, причем атомы кислорода тормозят фронт кристаллизации сильнее, чем атомы углерода. Механизм торможения кристаллизации примесными атомами связан с двумя факторами: торможением самодиффузии в жидком металле из-за образования сравнительно крепких связей между атомами металла и атомами примеси (для кислорода эта связь сильнее по сравнению с атомами углерода), и искажением кристаллической решетки вследствие дилатационного эффекта вокруг примесных атомов в растущем кристалле (этот эффект также выше в случае атомов кислорода).

В случае примеси углерода при достаточно высоких концентрациях (порядка нескольких процентов) атомы углерода формировали агрегаты, которые представляли собой скопления нескольких десятков атомов углерода в матрице металла. Фронт кристаллизации задерживался на данных агрегатах. При кристаллизации в условиях наличия примесей кислорода агрегаты не наблюдались.

Ориентация фронта кристаллизации оказывает влияние на скорость кристаллизации: быстрее кристаллизация протекала при ориентации (100), медленнее – при ориентации (111). Данная анизотропия скорости движения фронта кристаллизации обусловлена отличием свободных энергий атома металла в жидкой фазе и «встроенного» в границу растущего кристалла.

Список литературы

1. Galenko P.K., Ankudinov V., Reuther K., Rettenmayr M., Salhoumi A., Kharanzhevskiy E.V. Thermodynamics of rapid solidification and crystal growth kinetics in glass-forming alloys // Philosophical Transactions of the Royal Society

- A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2019. V. 377. 0180205.
2. Jha S.K., Karthika S., Radhakrishnan T.K. Modelling and control of crystallization process // Resource-Efficient Technologies. 2017. V. 3. P. 94–100.
3. Стеценко В.Ю. Механизмы процесса кристаллизации металлов и сплавов // Литье и металлургия. 2013. Т. 69, № 1. P. 48–54.
4. Мажукин В.И., Шапранов А.В., Пережигин В.Е., Королева О.Н., Мажукин А.В. Кинетические стадии плавления и кристаллизации сильно перегретых и переохлажденных металлов // Математическое моделирование. 2016. Т. 28, № 12. P. 83–94.
5. Mendeleev M.I., Zhang F., Song H., Sun Y., Wang C.Z., Ho K.M. Molecular dynamics simulation of the solid-liquid interface migration in terbium // The Journal of Chemical Physics. 2018. V. 148. 214705.
6. Sun G., Xu J., Harrowell P. The mechanism of the ultrafast crystal growth of pure metals from their melts // Nature Materials. 2018. V. 17. P. 881–886.
7. Chan W.-L., Averbach R.S., Cahill D.G., Ashkenazy Y. Solidification velocities in deeply undercooled silver // Physical Review Letters. 2009. V. 102. 095701.
8. Полетаев Г.М., Каракулова И.В., Подорова Д.К. Молекулярно-динамическое исследование влияния температуры переохлаждения на скорость движения фронта кристаллизации в серебре // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2021. Т. 18, № 3. С. 297–303.
9. Zhang H.Y., Liu F., Yang Y., Sun D.Y. The Molecular Dynamics Study of Vacancy Formation During Solidification of Pure Metals // Scientific Reports. 2017. V. 7. 10241.
10. Mendeleev M.I., Rahman M.J., Hoyt J.J., Asta M. Molecular-dynamics study of solid-liquid interface migration in fcc metals // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2010. V. 18. 074002.
11. Hoyt J.J., Asta M., Karma A. Atomistic simulation methods for computing the kinetic coefficient in solid-liquid systems // Interface science. 2002. V. 10. P. 181–189.
12. Sun D.Y., Asta M., Hoyt J.J. Kinetic coefficient of Ni solid-liquid interfaces from molecular-dynamics simulations // Physical Review B. 2004. V. 69. 024108.
13. Полетаев Г.М., Зоря И.В. Влияние примесей легких элементов на скорость движения фронта кристаллизации в Ni и Ag: молекулярно-динамическое моделирование // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46, № 12. С. 6–9.
14. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Physical Review B. 1993. V. 48, N 1. P. 22–33.
15. Poletaev G.M., Zorya I.V., Rakitin R.Y., Piina M.A. Interatomic potentials for describing impurity atoms of light elements in fcc metals // Materials Physics and Mechanics. 2019. V. 42, № 4. P. 380–388.
16. Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Молекулярно-динамическое исследование взаимодействия водорода с наночастицами Pd и Ni // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т. 11, № 2. С. 235–240.
17. Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Взаимодействие атома водорода с краевой дислокацией в Pd и Ni // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т. 11, № 1. С. 99–104.
18. 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.
19. 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.
20. Полетаев Г.М., Зоря И.В. Исследование влияния примесей легких элементов на скольжение краевой дислокации в никеле и серебре: молекулярно-динамическое моделирование // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2020. Т. 158, № 3. С. 485–491.
21. Зоря И.В., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Примесные атомы легких элементов в кристаллах металлов: молекулярно-динамическое моделирование // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2018. Т. 15, № 4. С. 526–532.
22. Poletaev G.M., Zorya I.V., Rakitin R.Y., Piina M.A., Starostenkov M.D. Effect of carbon and oxygen impurity atoms on the migration rate of tilt boundaries in fcc metals: a molecular dynamics simulation // Letters on Materials. 2019. V. 9, N 4. P. 391–394.

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

Информация об авторах

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

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

В. В. Коваленко – доктор физико-математических наук, профессор, Сибирского государственного индустриального университета.

References

1. Galenko, P. K., Ankudinov, V., Reuther, K., Rettenmayr, M., Salhoumi, A. & Kharanzhevskiy, E. V. (2019). Thermodynamics of rapid solidification and crystal growth kinetics in glass-forming alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 377, 20180205.
2. Jha, S. K., Karthika, S. & Radhakrishnan, T. K. (2017). Modelling and control of crystallization process. *Resource-Efficient Technologies*, 3, 94–100.
3. Stetsenko, V. Y. (2013). Mechanisms of the crystallization process of metals and alloys. *Lityo I metallurgiya*, 69, 48–54. (In Russ.).
4. Mazhukin, V. I., Shapranov, A. V., Perezhigin, V. E., Koroleva, O. N. & Mazhukin, A. V. (2017). Kinetic melting and crystallization stages of strongly superheated and supercooled metals. *Mathematical Models and Computer Simulations*, 9, 448–456. (In Russ.).
5. Mendeleev, M. I., Zhang, F., Song, H., Sun, Y., Wang, C. Z. & Ho, K. M. (2018). Molecular dynamics simulation of the solid-liquid interface migration in terbium. *The Journal of Chemical Physics*, 148, 214705.
6. Sun, G., Xu, J. & Harrowell, P. (2018). The mechanism of the ultrafast crystal growth of pure metals from their melts. *Nature Materials*, 17, 881–886.
7. Chan, W.-L., Averbach, R. S., Cahill, D. G. & Ashkenazy, Y. (2009). Solidification velocities in deeply undercooled silver. *Physical Review Letters*, 102, 095701.
8. Poletaev, G. M., Karakulova, I. V. & Podorova D. K. (2021). Molecular dynamics study of the effect of undercooling temperature on the velocity of the crystallization front movement in silver. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 18(3), 297–303. (In Russ.).
9. Zhang, H. Y., Liu, F., Yang, Y. & Sun, D. Y. (2017). The molecular dynamics study of vacancy formation during solidification of pure metals. *Scientific Reports*, 7, 10241.
10. 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.
11. Hoyt, J. J., Asta, M. & Karma, A. (2002). Atomistic simulation methods for computing the kinetic coefficient in solid-liquid systems. *Interface science*, 10, 181–189.
12. Sun, D. Y., Asta, M. & Hoyt, J. J. (2004). Kinetic coefficient of Ni solid-liquid interfaces from molecular-dynamics simulations. *Physical Review B*, 69, 024108.
13. Poletaev, G. M. & Zorya, I. V. (2020). Influence of light impurities on the crystal-melt interface velocity in Ni and Ag. Molecular dynamics simulation. *Technical Physics Letters*, 46(6), 575–578. (In Russ.).
14. Cleri, F. & Rosato, V. (1993). Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, 48, 22–33.
15. 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.
16. Kulabukhova, N. A., Poletaev, G. M. & Starostenkov, M. D. (2014). Molecular dynamics investigation of hydrogen interaction with Pd and Ni nanoparticles. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 11(2), 235–240. (In Russ.).
17. Kulabukhova, N. A., Poletaev, G. M. & Starostenkov, M. D. (2014). Interaction of hydrogen atom with the edge dislocation in Pd and Ni. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 11(1), 99–104. (In Russ.).
18. Chen, C., Zhang, F., Xu, H., Yang, Z. & Poletaev, G. M. (2022). Molecular dynamics simulations of dislocation-coherent twin boundary in-

teraction in face-centered cubic metals. *Journal of Materials Science*, 57, 1833–1849.

19. 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. (In Russ.).

20. Poletaev, G. M. & Zorya, I. V. (2020). Effect of light element impurities on the edge dislocation glide in nickel and silver: molecular dynamics simulation. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 131(3), 432–436. (In Russ.).

21. Zorya, I. V., Poletaev, G. M. & Starostenkov, M. D. (2018). Impurity atoms of light elements in metal crystals: a molecular dynamics simulation. *Fundamental'nye problemy sovremenogo materialovedeniya*, 15(4), 526–532. (In Russ.).

22. Poletaev, G. M., Zorya, I. V., Rakitin, R. Y., Iliina, M. A. & Starostenkov, M. D. (2019). Effect of carbon and oxygen impurity atoms on the migration rate of tilt boundaries in fcc metals: a

molecular dynamics simulation. *Letters on Materials*, 9(4), 391–394.

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

Information about the authors

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

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

V. V. Kovalenko – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Siberian State Industrial University.

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

Статья поступила в редакцию 12.08.2022; одобрена после рецензирования 19.08.2022; принята к публикации 24.08.2022.

The article was received by the editorial board on 12 Aug. 22; approved after reviewing on 19 Aug. 22; accepted for publication on 24 Aug. 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 621.791.13

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.009

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ СВАРКИ ВЗРЫВОМ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИТОВ СТАЛЬ – ТОЛСТОЛИСТОВОЙ АЛЮМИНИЙ

Юрий Петрович Бешапошников¹, Белла Александровна Гринберг²,
Марк Сергеевич Пушкин³, Алексей Владимирович Иноземцев⁴,
Александр Михайлович Пацелов^{5†}

¹ ООО «Протол», пер. Автоматики 3/1, 620049, Екатеринбург, Россия

^{2, 3, 4, 5} Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, 620108, Екатеринбург, Россия

³ Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 2, 620002, Екатеринбург, Россия

¹ ybesshaposhnikov@yandex.ru

² bella@imp.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4803-5750>

³ limon.5ddd@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1346-6494>

⁴ avinz@imp.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1737-6050>

⁵ patselov@imp.uran.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-6438-0725>

Аннотация. Современное производство биметаллических материалов широко использует среди прочих такой метод их получения как сварка взрывом. Особенно эффективно он используется для создания слоистых композитов из разнородных металлов, когда традиционные способы сварки (соединения) не работают из-за большой разницы в теплофизических и механических свойствах. В некоторых современных производствах требуются биметаллические соединения листов стали с большей, чем при плакировке толщиной алюминия. Однако при увеличении толщины метаемой (алюминиевой) пластины происходит и увеличение кинетической энергии отрыва, которая приводит к образованию микротрещин, а, следовательно, и к снижению прочности соединения. Проведены экспериментальные исследования серии биметаллических композитов сталь – алюминий, полученных сваркой взрывом при различных значениях толщины метаемой (алюминиевой) пластины, схем и параметров сварки. Обнаружена ограниченность влияния таких энергетических критериев успешности сварки как величина потерь кинетической энергии, а также энергия пластической деформации на принципиальную возможность получения качественного сварного соединения сталь – толстолистовой алюминий. На основе анализа стандартных критериев свариваемости, микроструктуры и фазового состава контактной области, а также механических свойств полученных сварных соединений, высказано предположение о критической роли давления остаточных продуктов детонации. Показана практическая возможность получения сваркой взрывом композиционного материала толстолистовой алюминий – сталь с прочностью соединения на отрыв плакирующего слоя более 100 МПа.

Ключевые слова: сварка взрывом, критерии свариваемости, микроструктура шва, интерметаллиды, прочность.

Благодарности: Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Давление», № 122021000032-5) при частичной поддержке РФФИ и правительства Свердловской области (проект № 20-42-660001).

Для цитирования: Бешапошников Ю.П., Гринберг Б.А., Пушкин М.С., Иноземцев А.В., Пацелов А.М. Оптимизация параметров сварки взрывом и структурные особенности композитов сталь – толстолистовой алюминий // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022. Т. 19, № 3. С. 362–375. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.009.

Original article

OPTIMIZATION OF EXPLOSIVE WELDING PARAMETERS AND STRUCTURAL FEATURES OF STEEL – THICK ALUMINUM PLATE COMPOSITES

Yurii P. Besshaposnikov¹, Bella A. Greenberg², Mark S. Pushkin³, Aleksei V. Inozemtsev⁴,
Alexander M. Patselov^{5†}

¹ LLC «Protol», per. Avtomatiki 3/1, Yekaterinburg, 620049, Russia

^{2,3,4,5} M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of RAS, S. Kovalevskaya Str., 18, Yekaterinburg, 620108, Russia

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

¹ ybesshaposnikov@yandex.ru

² bella@imp.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4803-5750>

³ limon.5ddd@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1346-6494>

⁴ avinz@imp.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1737-6050>

⁵ patselov@imp.uran.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-6438-0725>

Abstract. Modern production of bimetallic materials widely uses, among others, such a method for their production as explosive welding. It is used especially effectively to create layered composites from dissimilar metals, when traditional methods of welding (joining) do not work due to the large difference both in thermal and mechanical properties. In some modern industries, bimetallic joints of steel sheets and aluminum sheets with a greater thickness than for cladding are required. However, with an increase in the thickness of the flayer (aluminum) plate, the kinetic energy of separation also increases, which leads to the formation of microcracks, and, consequently, to a decrease in the strength of the joint. Experimental studies of a series of steel – aluminum bimetallic composites obtained by explosive welding at various values of the thickness of the flayer (aluminum) plate, schemes and welding parameters have been carried out. The limited influence of such energy criteria of welding success as the value of kinetic energy losses, as well as the energy of plastic deformation on the fundamental possibility of obtaining a high-quality welded joint steel – thick aluminum plate is found. Based on the analysis of standard criteria for weldability, microstructure and phase composition of the contact area, as well as the mechanical properties of the obtained welded joints, an assumption was made about the critical role of the pressure of residual detonation products. The practical possibility of obtaining by explosive welding a composite material thick sheet aluminum – steel with a bonding strength for separation of the cladding layer of more than 100 MPa is shown.

Keywords: explosive welding, weldability criteria, weld microstructure, intermetallics, strength.

Acknowledgements: The research was carried out using the equipment of the Collaborative Access Center «Testing Center of Nanotechnology and Advanced Materials» of the IMP UB RAS. The research was carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme «Pressure», No. 122021000032-5) supported in part by RFBR and by Sverdlovsk region government (project No. 20-42-660001).

For citation: Besshaposnikov, Yu. P., Greenberg, B. A., Pushkin, M. S., Inozemtsev, A. V. & Patselov, A. M. (2022). Optimization of explosive welding parameters and structural features of steel – thick aluminum plate composites. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 3(19), 362–375. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.009.

Введение

Стадия производства алюминия путем электролиза его окиси, растворенной в криолите, осуществляется в корпусах электролиза алюминиевых заводов. С точки зрения лучших условий труда, механизации и автоматизации производственных процессов, лучшего качества продукции, электролизеры с обожженными анодами признаны в настоящее время наиболее перспективными. Они обеспечивают наименьший расход технологической электроэнергии и технологического сырья на тонну алюминия

[1]. В России большинство алюминиевых заводов работают на силе тока до 160 кА. На Саяногорском алюминиевом заводе успешно работают электролизеры на силу тока 255 кА и прошли испытания ванны на силу тока 300 кА. Для опытного производства, планирующего использовать еще большие величины токов (400, и даже 500 кА) одной из технологических проблем оказалось получение надежного соединения алюминиевой несущей и токопроводящей штанги и стального кронштейна, входящих в состав анодного устройства – самого сложного узла в электролизере. В настоящее

время для такого соединения используются биметаллические пластины алюминий – сталь в которых реализовано соединение типа «ласточкин хвост». Такое «полумеханическое» соединение не обеспечивает нормальный токоподвод и достаточно часто приходится останавливать производственный процесс, чтобы заменить отслаивающееся при эксплуатации соединение.

В зависимости от конструкции электролизера, толщина алюминиевого слоя в переходной биметаллической плите сталь – алюминий, изготовленной сваркой взрывом (СВ), обычно составляет 8-20 мм. При увеличении толщины алюминиевого слоя до 20 мм, как правило, СВ проводят в два этапа: вначале наносят тонкий слой алюминия (2-5 мм), затем – более толстый. Считается, что напрямую, без промежуточного тонкого слоя, получить прочное соединение толстолистового алюминия со сталью проблематично [2]. В работе [3] показана принципиальная возможность СВ толстолистового алюминия со сталью с прочностью соединения на отрыв слоев больше 60 МПа. Однако, для удовлетворения технических требований ОАО «Русал», предъявляемых к переходной биметаллической пластине, необходимо чтобы прочность на отрыв лакирующего слоя была не менее 100 МПа. В связи с этим, целью данной работы было обобщить результаты поиска оптимальных параметров сварки взрывом пары сталь – алюминий, позволяющих достичь вышеупомянутых прочностных характеристик.

Материалы и методы

Химический состав материалов используемых для получения биметаллических пластин сталь – алюминий указан в табл.1. Размеры свариваемых пластин варьировались от 400 мм х 400 мм до 500 мм х 1200 мм. В работе использовались две разновидности параллельной схемы сварки – прямой (рис.1а) и через промежуточную пластину-вставку (рис.1б).

При прямой сварке неподвижная (стальная) пластина состояла из предварительно сваренных взрывом слоев двух разных марок сталей – нержавеющей стали марки 08Х18Н10Т толщиной 1 мм и стали 3 толщиной 28 мм. Сварку сталей проводили с использованием в качестве взрывчатого вещества смеси мелкоизмельченной аммиачной селитры марки ЖВ (АСМ) с керосином (К), которая имела насыпную плотность 0,76 г/см³ и укладывалась на нержавеющую сталь в виде заряда толщиной Н=15 мм. Между пластинами выставлялся сварочный зазор $h_0 = 2,5$ мм. Скорость детонации D составляла 2500 м/с, угол соударения 15 градусов. Толщина алюминиевых пластин составляла 8, 18, 20 мм.

Свариваемые пластины перед сваркой взрывом располагались параллельно друг к другу. Расстояние между ними (сварочный зазор), а также толщина слоя взрывчатого вещества (ВВ) наносимого на алюминиевую (метаемую) пластину варьировались от эксперимента к эксперименту для достижения оптимальных результатов сварки.

При сварке со вставкой, использовались либо алюминий А5, либо нержавеющая сталь 08Х18Н10Т. В обоих случаях толщина вставки составляла 1 мм. В экспериментах использовали три типа ВВ:

1. АСМ плотностью 0,92 г/см³ (Н=20 мм, D=1600 м/с) и 1 г/см³ (Н=25 мм, D=1800 м/с);
2. смесь АСМ с кварцевым песком (АСМ+П) плотностью 0,95 г/см³ (Н=30 мм, D=1500 м/с); 0,93 г/см³ (Н=50 мм, D=1900 м/с) и 0,92 г/см³ (Н=40 мм, D=1600 м/с);
3. Смесь АСМ+П с древесной мукой (АСМ+П+ДМ) плотностью 0,82 г/см³ (Н=35 мм, D=2400 м/с).

Угол соударения β , равный, в данном случае, углу поворота метаемой пластины в момент контакта с нижней (или вставкой, если есть) определялся из уравнения [4]:

Таблица 1. Химический состав используемых для сварки материалов (вес. %)

Table 1. Chemical composition of materials used for welding (wt.%)

Сплав	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	примеси	Al
АД0	0,23	0,36	0,046	0,041	0,039	0,062	0,029	до 0,03	ост.
А5	0,21	0,29	0,02	0,048	0,03	0,055	0,018	до 0,03	ост.
Сталь	Si	C	Cu	Mn	Ni	Mo	N	Cr	Fe
Ст.3	0,11	0,22	0,28	0,44	0,25	0,61	0,007	0,28	ост.
08Х18Н10Т	0,71	0,079	0,27	1,8	10	–	–	18,6	ост.

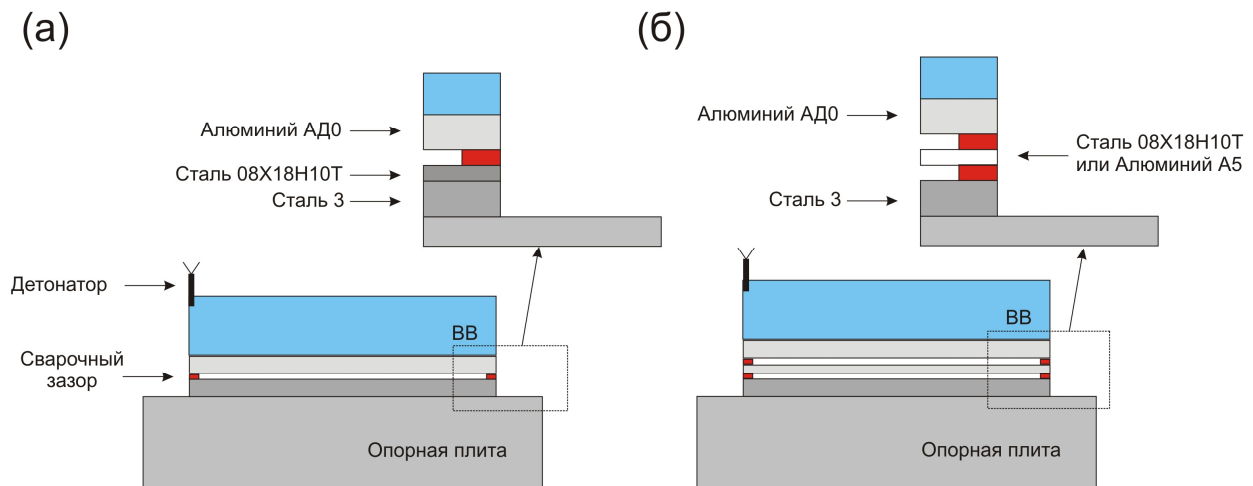


Рис.1. Схема расположения пластин перед сваркой взрывом: прямой метод (а), метод с использованием промежуточной вставки (б)

Fig.1. The layout of the plates before explosive welding: direct method (a), method using an intermediate insert (b)

$$\operatorname{tg}\beta = [(\alpha(\alpha+4)/(\alpha+2)^2)]\operatorname{tg}\beta_0, \quad (1)$$

где $\alpha = [r/((k+1)\operatorname{tg}\beta_0)](x/H)$, r – отношение масс ВВ и метаемой пластины; x – абсцисса точки соударения; k – интегральный показатель политропы; β_0 – предельный угол метания.

Здесь x вычисляется через h_0 :

$$h_0/x = [\alpha/(\alpha+2)]\operatorname{tg}\beta_0. \quad (2)$$

Угол β_0 вычислялся с использованием формулы Гарни [5]:

$$V_0 = Dr [3/(k^2-1)(r^2+5r+4)]^{0.5}, \quad (3)$$

где $V_0 = 2D \sin(\beta_0/2)$ – предельная скорость метаемой пластины.

Для всех типов ВВ показатель k определялся из эксперимента по методике [6]: АСМ, $k=2,0$ ($D=1600$ м/с), $k=2,1$ ($D=1800$ м/с); АСМ+К, $k=1,9$ ($D=2500$ м/с); АСМ+П, $k=2,2$ ($D=1500$ м/с), $k=2,3$ ($D=1600$ м/с), $k=2,4$ ($D=1900$ м/с); АСМ+П+ДМ, $k=2,3$ ($D=2400$ м/с).

Энергия соударения E_c и энергия, затраченная на пластическую деформацию $W_{пл}$, рассчитывались согласно [7]:

$$E_c = 0.5[2D \sin(\beta/2)]^2[(\rho_1\delta_1\rho_2\delta_2)/(\rho_1\delta_1+\rho_2\delta_2)] \quad (4)$$

$$W_{пл} = E_c[1-(V_c/C_0)^2], \quad (5)$$

где ρ_1, ρ_2 – плотности, метаемой и неподвижной пластин; δ_1, δ_2 – толщины, метаемой и неподвижной пластин; V_c – скорость точки контакта (равна D); C_0 – скорость звука в металле (принималась равной 5000 м/с).

При сварке со вставкой расчеты для совместного полета метаемой пластины и вставки выполнялись по той же двумерной модели [4],

в которой дополнительно учитывалось влияние давления остаточных продуктов детонации на полет пластин после их соударения.

Металлографический анализ проводили с использованием оптического микроскопа Eritip. Исследование микроструктуры зоны сварных швов выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta FEI 200 3D. Микротвердость измеряли по стандартной методике, используя микротвердомер ПМТ-3. Рентгеноструктурные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном медном излучении. Испытания прочности сцепления слоев биметаллических образцов на отрыв [5] выполняли на универсальной испытательной машине Instron 5982.

Результаты и обсуждение

Концепция «окон свариваемости» и поиск оптимальных параметров сварки

В области взрывных технологий условия, которые должны быть соблюдены для получения сварных швов хорошего качества, определяются так называемым «окном свариваемости» или критерием свариваемости. В настоящее время наиболее используемый и известный критерий свариваемости основан на скорости точки контакта V_c и угле соударения β , как показано на рис.2.

В координатах $\beta - V_c$ окно свариваемости определяется четырьмя линиями (границами или пределами). Первое условие для свариваемости

мости связано с образованием струи в месте соударения свариваемых материалов, и, крайняя правая линия окна свариваемости является как раз следствием этого условия. Для выполнения этого условия некоторые авторы, такие как Уолш и др. в [8] указывают, что достаточно, чтобы V_c была меньше объемной скорости звука C_b , в то время как другие, Уайли и др. [9] утверждают, что V_c должна быть меньше $1,25C_b$. Однако некоторые авторы, такие, например как Абрахамсен [10], утверждают, что это предельное значение для V_c является слабой функцией угла соударения β , где V_c выражается в мм/мс и β в радианах, поэтому вместо прямой вертикальной линии крайняя правая граница окна свариваемости должна представлять собой слегка вогнутую влево вертикальную линию. Вторая граница связана с образованием волнистой поверхности раздела, и, крайняя левая линия окна свариваемости является следствием этого условия. Третья граница связана с достижением такой скорости соударения V_p , чтобы ударное давление в точке столкновения превышало предел текучести материалов. Нижняя граница окна свариваемости является следствием этого условия. Четвертое и последнее условие заключается в поддержании скорости соударения ниже определенного значения, такого, чтобы рассеяние кинетической энергии не приводило к образованию сплошного расплавленного слоя на поверхности раздела материалов, подлежащих сварке взрывом. С этим требованием связан верхний предел (верхняя граница) окна свариваемости.



Рис.2. «Окно свариваемости» в координатах угол соударения – скорость точки контакта

Fig.2. «Weldability window» in coordinates impact angle – contact point velocity

С учетом знаний о построении «окна свариваемости» для рассматриваемого в данной работе соединения сталь – алюминий, перечис-

лим существующие в научной литературе причины получения хорошего качества сваренных взрывом биметаллов.

Кинетическая энергия метаемой пластины при соударении рассеивается в виде пластической деформации, которая в основном переходит в избыточное тепло и кумулятивных потерь – выноса поверхностных слоев за область контакта. Согласно работе [11], прочность получаемых соединений непосредственно связывают с потерями кинетической энергии при соударении, то есть с так называемой энергией соударения. Из цитированной выше работы [11] следует, что достигнуть прочного соединения алюминий – сталь можно, если энергия соударения будет менее $0,6 \text{ МДж/м}^2$. При этом роли скорости точки контакта или скорости детонации взрывчатого вещества ничего не говорится. Есть только оговорка, что она не должна превышать скорость звука в данном металле свариваемой пары материалов.

В работе [12] утверждается, что для достижения прочного соединения алюминий – сталь необходимо, чтобы энергия, которая расходуется на пластическую деформацию пластин ($W_{пл.}$) должна находиться в диапазоне $0,4...0,6 \text{ МДж/м}^2$. При этом, с увеличением толщины алюминия с 8 до 16 мм, оптимальные диапазоны по скорости контакта (V_k) и скорости соударения (V_c) сужаются (по V_k с $1400...3000 \text{ м/с}$ до $1700...2200 \text{ м/с}$, а по V_c с $170...450 \text{ м/с}$ до $180...300 \text{ м/с}$). В работе [2] энергетический критерий по деформации дополнен результатами исследований распределения напряжений в контактной области сварного шва.

Для того, чтобы оценить применимость вышеперечисленных энергетических критериев к нашей задаче, обратимся к сводной табл.2, в которой приведены параметры сварки взрывом, менявшиеся от опыта к опыту, а также результаты измерений прочности на отрыв плакирующего слоя. Помня о том, что согласно техническому заданию заказчика (ОАО «Русал»), прочность на отрыв плакирующего слоя должна быть не менее 100 МПа, большая часть результатов исследования будет иллюстрирована преимущественно для режимов как наиболее благоприятных, так и находящихся на границе ухудшения качества соединения. Прочность в табл.2 приведена через наклонную черту, где слева указано наименьшее, а справа наибольшее значение прочности из серии как минимум

трех образцов. Для свариваемой пары металл/металл в скобках указывается материал дополнительной промежуточной пластины, если таковой использовался в соответствующем опыте по сварке взрывом.

Как видно из табл.2, прямого влияния энергетического параметра ($W_{пл}$, E_c) на прочность сварного соединения из сравнения наших опытных данных не замечено. Например, для режимов 4.1 и 4.4, где величины потерь кинетической энергии 0,92 и 2,69 МДж/м², что значительно выше критерия в 0,6 МДж/м² упомянутого в работе [11], значения прочности на отрыв приблизительно одинаковы. Или, сравнивая режимы 5 и 5.1, можно отметить, что при практически одинаковых величинах потерь ки-

нетической энергии и энергий, затраченных на пластическую деформацию, в одном случае прочность на отрыв выше 112 МПа, а в другом нулевая – то есть в процессе сварки вместо соединения получили расслоение свариваемых материалов. Следует, однако, отметить тот факт, что в работе [11] используемая толщина подвижных пластин из алюминиевых сплавов не превышала 5 мм. В концепции «окон свариваемости» толщина слоя подвижной (метаемой) пластины входит в формулу, по которой определяется верхняя граница свариваемости. Чем больше значение этой толщины, тем ниже опускается эта граница и, следовательно, тем более узким становится диапазон параметров сварки для положительных результатов.

Таблица 2. Параметры сварки взрывом и прочность на отрыв плакирующего слоя

Table 2. Explosive welding parameters and ram tensile strength of the cladding layer

Режим (тип ВВ, толщина заряда, мм)	Свариваемая пара (материал промеж. слоя, если есть)	Сварочный зазор (начало от подвижной пластины), мм	Угол соударения, градусы	Скорость контакта, м/с	E_c , МДж/м ²	$W_{пл.}$, МДж/м ²	Прочность, (МПа)
2 (АСМ, 25)	АД0(8мм)/Ст. (алюминий А5)	4	12,1	1800	0,17	0,15	есть сварка
		2	12,3		1,64	1,43	122*
3 (АСМ, 20)	АД0(8мм)/Ст.	4	11,2	1600	0,97	0,87	126*
4 (АСМ+П, 30)	АД0(18мм)/Ст.	5	7,9	1500	0,86	0,78	130/142
4.1(АСМ+П, 40)	АД0(20мм)/Ст.	4	7,3	1600	0,92	0,82	119/124
4.2(АСМ+П, 40)	АД0(20мм)/Ст.	10	9,2	1600	1,43	1,29	125/130
4.3(АСМ+П, 40)	АД0(20мм)/Ст.	30	10,8	1600	1,97	1,77	0/0
4.4(АСМ+П, 50)	АД0(20мм)/Ст.	15	10,6	1900	2,69	2,30	117/125
5 (АСМ, 20)	АД0(18мм)/Ст.	5	7,2	1600	0,81	0,73	112/115
5.1 (АСМ, 20)	АД0(20мм)/Ст.	7	6,9	1600	0,82	0,73	0/0
5.2 (АСМ, 20)	АД0(20мм)/Ст.	15	7,8	1600	1,04	0,93	0/0
6 (АСМ+П+ДМ)	АД0(20 мм)/Ст. (ст.08Х18Н10Т)	4	6,4	2400	0,25	0,19	105/107
		4	6,8		1,96	1,51	есть сварка

*Значения получены пересчетом по энергетической теории сопромата, так как при испытаниях наблюдался срез вместо отрыва

Микроструктура контактной области сварки

На рис.3 представлены профили поверхности раздела полученных сваркой взрывом соединений при разрезании образцов вдоль направления детонации. Если для соединения сталь – сталь форма этого профиля является волнообразной (рис.3а), то для соединения

алюминий – сталь она ближе к квазиволновой или прямолинейной.

Чем больше разница в температурах плавления и в прочностных свойствах, тем сложнее получить волнообразную форму профиля границы раздела свариваемых материалов. Стремление к «прямой» форме профиля объясняется тем, что при небольших значениях скорости соударения удается получить наиболее благо-

приятную «безволновую» границу соединения алюминия со сталью, для которой характерно минимальное количество хрупких оплавов, резко снижающих прочность композита. Микроструктура зоны контакта (области сварного шва) имеет важное значение для прочности соединения данной пары металлов. Соединение может не получиться по разным причинам, из которых среди «структурных» особенностей можно назвать следующие: сплошной слой интерметаллических соединений, выделившихся из расплавов вдоль границы раздела свариваемых разнородных металлов, имеющих ограниченную растворимость; большое количество дефектов в виде макро- и микротрещин; размер и неоднородность распределения ограниченного количества кристаллитов интерметаллических соединений; размер и распределение пор и пустот, образовавшихся в процессе кристаллизации расплавов и др. Поэтому электронно-микроскопические исследования структуры сварных швов выполняются на разных масштабных уровнях.

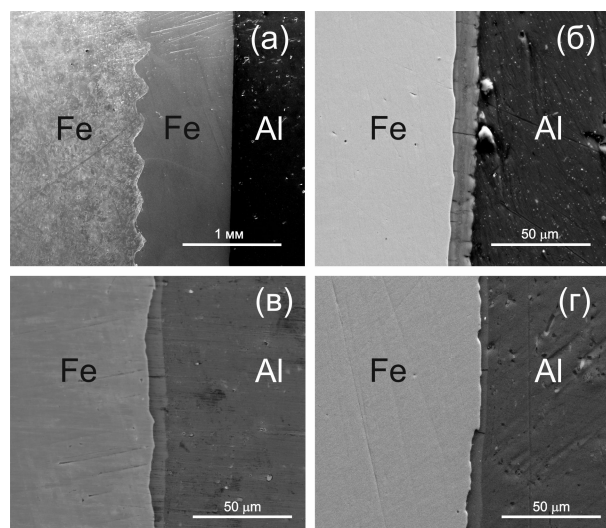


Рис.3. СЭМ изображения профилей поверхности раздела (продольное сечение образца): для режимов 2 – (а, б); 3 – (в) и 4 – (г)

Fig.3. SEM images of interface profiles (longitudinal section of the sample): for modes 2 – (a, b); 3 – (c) and 4 – (d)

Самый яркий и самый темный контрасты для изображений микроструктуры, полученных с помощью СЭМ, соответствуют Fe и Al соответственно. Наблюдаются также области с промежуточными по яркости контрастами. На рис.4а показан крупный план промежуточных слоев, граничащих со стальной частью композита.

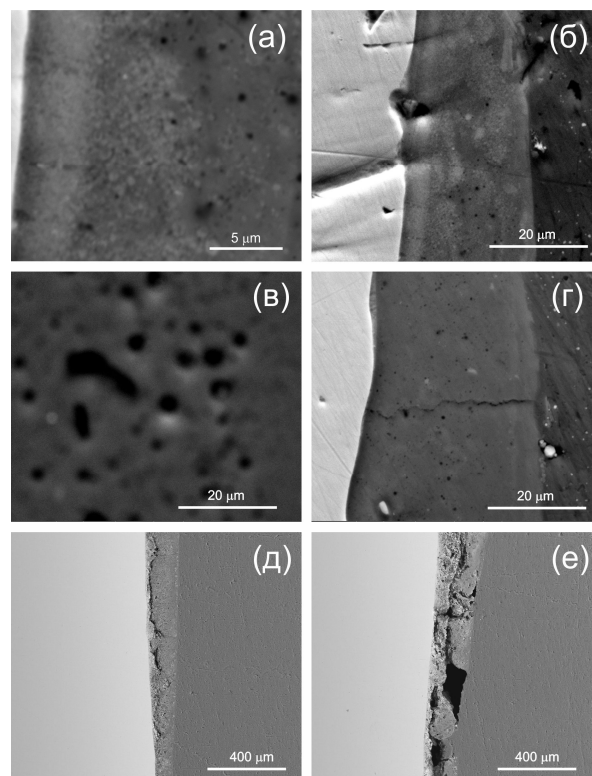


Рис.4. СЭМ изображения наблюдаемой морфологии области сварного шва: для режима 2 – три смежных области с центральной дендритной частью (а); распределение характерных областей в сварном шве при меньшем увеличении (б); пустоты или поры (в); поперечные трещины (г); для режима 6 – продольные трещины (д, е)

Fig.4. SEM images of the observed morphology of the weld area: for mode 2 – three adjacent areas with a central dendritic part (a); distribution of characteristic regions in the weld at lower magnification (b); voids or pores (c); transverse cracks (d); for mode 6 – longitudinal cracks (d, f)

Условно эти промежуточные слои можно разделить на три части, средняя из которых явно представляет собой разветвленную сеть дендритных кристаллов с более светлыми по контрасту ветвями и более темному междендритному пространству. Разница в контрасте указывает на то, что химический состав ветвей дендритов был богат железом, тогда как междендритное пространство обогащено алюминием. Ближняя к нержавеющей стали область характеризуется более однородным контрастом, шириной 4-6 микрон и чередованием участков с вогнутой в сторону стали и относительно прямой формой поверхности раздела. Третья, правая на рис.4а область состоит, по видимому, из обломков (или зачатков) дендритных кристаллов на фоне с более темным контрастом.

При меньшем увеличении сканирующего микроскопа (рис.4б), позволяющего видеть границу с алюминием, видно, что описанная выше часть с обломками распространяется вплоть до сплошного алюминия.

Ещё одной особенностью, которую следует отметить для наблюдаемой морфологии зоны соединения, является наличие пор (пустот) и перпендикулярных поверхностям раздела трещин (рис.4в,г). Такие поперечные трещины принято связывать с термическими напряжениями, в отличие от продольных трещин (рис.4д,е), которые обусловлены растягивающими напряжениями, возникшими, по-видимому, из-за частичной (неполной) сварки между вставкой и сталью (рис.5). Эти результаты показывают, что образование вышеописанных слоев произошло в результате локального плавления и последующего затвердевания, при весьма различном характере и времени взаимодействия с термическими и растягивающими напряжениями.

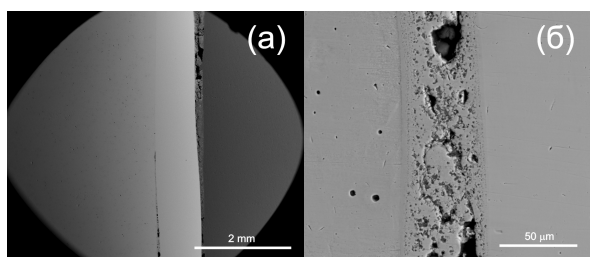


Рис.5. СЭМ изображения наблюдаемой морфологии области сварного шва для режима 6: общий вид (а); дефектная структура шва (б)

Fig.5. SEM images of the observed morphology of the weld area for mode 6: general view (a); defective structure of the weld (b)

Результаты СЭМ микроанализа и рентгеноструктурного анализа

На рис.6 показаны результаты анализа химического состава, сделанного с помощью соответствующей приставки к сканирующему микроскопу, которые предполагают взаимную диффузию элементов, входящих в состав алюминиевого сплава и нержавеющей стали на границе раздела. Анализ (изменений химического состава и/или рентгеноструктурное исследование) проводили для наилучшего по результатам измерения прочности на отрыв образца (режим 4), для средних результатов (режимы 2 и 3), а также для образцов тех режимов сварки, для которых прочность на отрыв граничит с требованиями заказчика (режимы 5, 6).

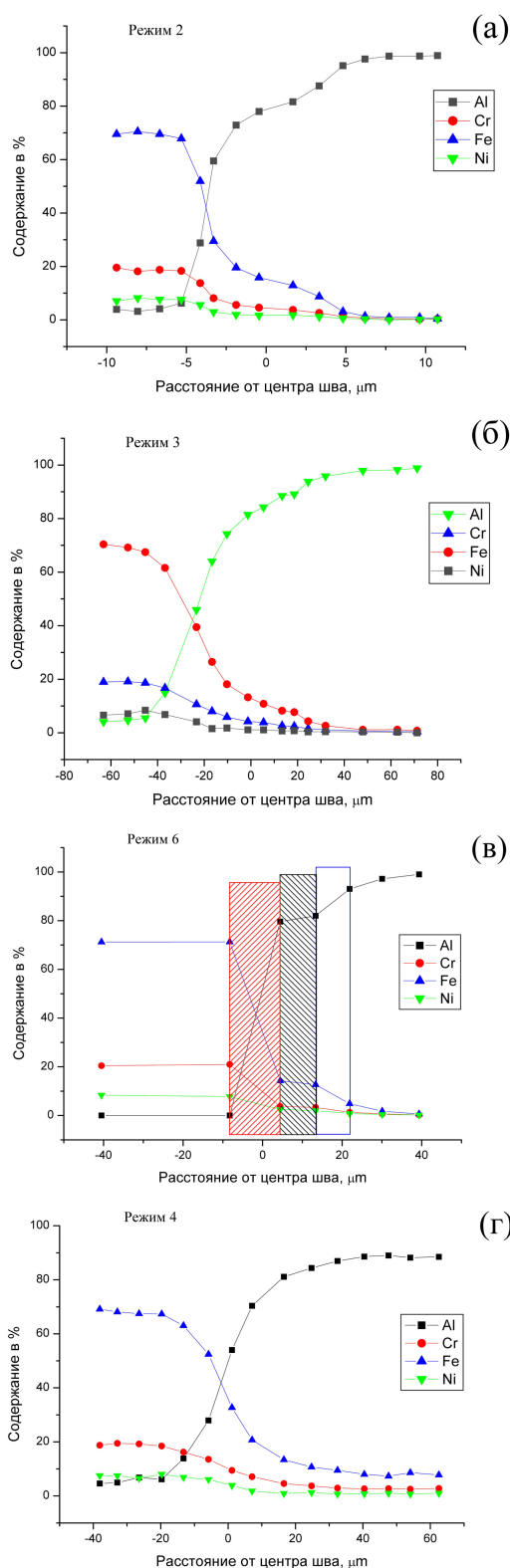


Рис.6. Результаты измерений химсостава через границу раздела: для режима 2 (а); для режима 3 (б); для режима 6 (в); для режима 4 (г)

Fig.6. The results of measurements of the chemical composition through the interface: for mode 2 (a); for mode 3 (b); for mode 6 (c); for mode 4 (d)

Характерной особенностью для режимов 2, 3, 6 как видно на рис.ба-в, является двойной перегиб на концентрационной зависимости основных элементов (Al, Fe) в концентрационном интервале, близком к номинальному их содержанию в интерметаллическом соединении Fe_4Al_{13} . Для вышеупомянутых режимов условно можно выделить интервалы с относительно резким изменением состава – так называемые области взаимной диффузии, а также центральную часть, где химический состав приблизительно постоянен. Существует много типов интерметаллических соединений, включая Fe_3Al , $FeAl$, $FeAl_2$, Fe_2Al_5 , $FeAl_3$ и Fe_4Al_{13} , на бинарной фазовой диаграмме Al-Fe [13]. В нашем случае, содержание алюминия в контактной зоне несколько выше, чем у интерметаллического соединения Fe_4Al_{13} , что указывает на то, что межфазная зона представляет собой в основном смесь алюминия и Fe_4Al_{13} . Для концентрационной зависимости образца режима 4 таких перегибов не наблюдается (рис.бг), характер изменения концентраций монотонный.

Результат по режимам 2, 3, 6 аналогичен полученному в других исследованиях [14]. Для идентификации фазового состава, шлифы с областью раздела использовались для рентгеноструктурного анализа. В поведении интенсивности рентгеновских линий можно отметить две особенности. Во-первых, наличие асимметрии со стороны больших углов для линии (111) алюминия и с обеих сторон для линии (200) алюминия и, во-вторых, некоторая вариация интенсивности со стороны малых углов линии (111) стали (рис.7а). Эта вторая особенность позволяет предположить о наличии некоторого количества другой фазы. Чтобы подтвердить наличие данной фазы, находящейся в сварном шве, сваренные сплавы АД0 и 08Х18Н10Т (для образца режима 5) были физически разделены (после испытаний на прочность на отрыв слоев), чтобы обнажить поверхность контактной зоны и минимизировать перекрытие с линиями стали. Результат показал, что основными компонентами слоя зоны соединения были алюминий и интерметаллическое соединение Fe_4Al_{13} , как показано на рис.7б. Если межфазная зона в области сварного шва образуется за счет диффузии через границу раздела, слой должен быть интерметаллическим соединением из фазовой диаграммы.

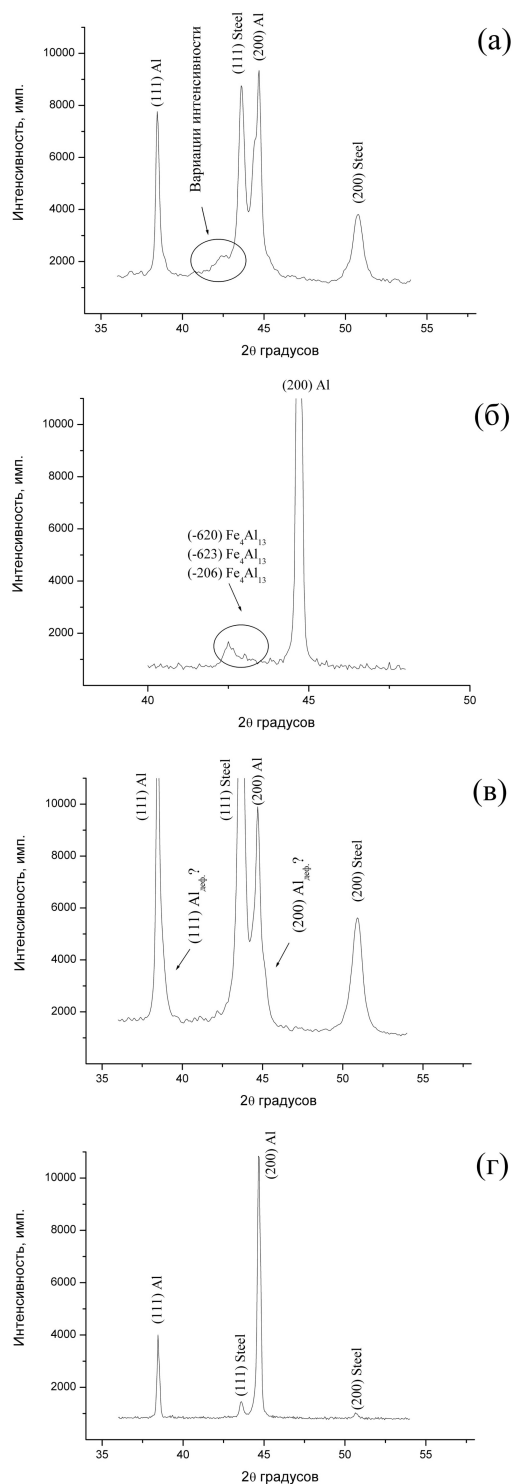


Рис.7. Результаты рентгеновской дифракции: для режима 2 (тоже самое для режимов 3 и 5) (а); уточнение для режима 5 на «разорванной» (алюминиевой) части образца (б); для режима 4 (в); для режима 6 (г)

Fig.7. X-ray diffraction results: for mode 2 (the same for modes 3 and 5) (a); clarification for mode 5 on the «broken» (aluminum) part of the sample (b); for mode 4 (c); for mode 6 (g)

Таким образом, межфазная зона образуется за счет эвтектического распада расплавленного слоя, образовавшегося на границе раздела, на мелкодисперсный алюминий и Fe_4Al_{13} согласно фазовой диаграмме железо – алюминий. Данные рентгеновской дифракции подтверждают, что этот слой состоит из алюминия и кристаллов интерметаллического соединения Fe_4Al_{13} . Наличие алюминия улучшает механические свойства слоя с закристаллизовавшимися расплавами и повышает качество сварки на границе раздела свариваемых металлов. На дифрактограмме образца режима 4 никаких вариаций интенсивности со стороны малых углов рефлекса (111) стали замечено не было. Однако асимметрия, со стороны больших углов для линий алюминия (111) и обеих сторон от (200) алюминия, по-прежнему присутствует (рис.7в).

Хорошо известно, что смещение рентгеновских линий может быть связано либо с образованием твердого раствора, либо с концентрацией деформационных дефектов упаковки. Железо, никель и хром имеют весьма ограниченную растворимость в алюминии (менее нескольких сотых долей процента) и говорить о наличии твердого раствора этих элементов в данном случае весьма сомнительно, а деформационная природа происхождения вышеописанных эффектов вполне вероятна. Для образца режима б из дифрактограммы не видно ни подозрительных вариаций интенсивности, ни наличия какой-либо асимметрии у всех линий в отснятом диапазоне углов сканирования (рис.7г). Эта особенность, вместе с проиллюстрированным ранее на рис.4д,е наличием продольных трещин, а также критические для требований заказчика значения прочности на отрыв, позволяет сделать предположение о недостаточно верном выборе параметров для данной схемы сварки.

Механические свойства

Микротвердость

Результаты испытаний на твердость по Виккерсу представлены на рис.8а. Первая точка измерения была взята на расстоянии 30 мкм от центра сварного шва, а последующие измерения проводились с интервалом 100 мкм (рис.8б). Нагрузку 0,1 кгс использовали для измерения микротвердости нержавеющей стали, а нагрузку 0,02 кгс использовали для измерения микротвердости алюминиевых сплавов.

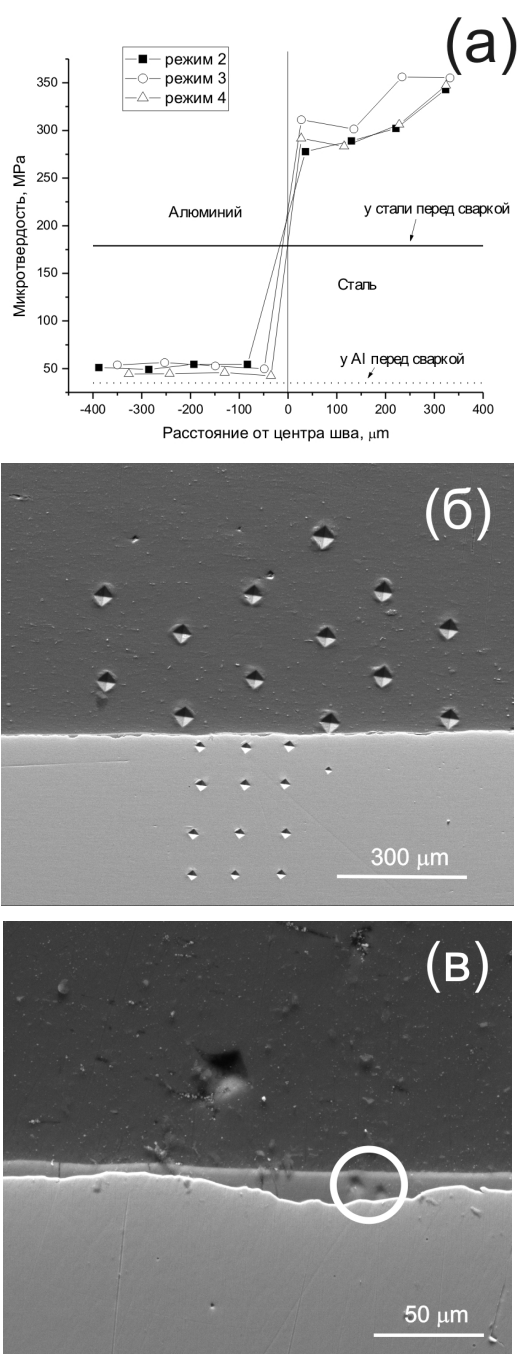


Рис.8. Микротвердость для зоны соединения образцов, сваренных по режимам 2, 3, 4 (а); СЭМ изображение используемой схемы измерения микротвердости (б); светлым кругом обведена локальная область зоны соединения (режим 3), в которой пытались получить приемлемые для оценки микротвердости отпечатки алмазного индентора (в)

Fig.8. Microhardness for the joint zone of samples welded according to modes 2, 3, 4 (a); SEM image of the microhardness measurement scheme used (b); the light circle outlines the local region of the joint zone (mode 3), in which we tried to obtain diamond indentation prints acceptable for assessing the microhardness (c)

Черные горизонтальные линии на рис.8, а показывают начальную твердость по Виккерсу материалов в состоянии поставки. Твердость алюминиевых сплавов после сварки взрывом увеличилась, но это изменение было незначительным из-за небольшого эффекта упрочнения при ударном нагружении. Карвальо и др. получили такие же результаты в своей работе [15], отметив, что деформационное упрочнение не является эффективным механизмом упрочнения алюминиевых сплавов. Твердость нержавеющей стали увеличилась в основном из-за высокого коэффициента деформационного упрочнения материала, хотя твердость вблизи границы раздела показывает разные результаты в зависимости от условий эксперимента; деформационное упрочнение нержавеющей стали происходит за счет большой пластической деформации. Следует также иметь в виду, что нержавеющая сталь упрочнялась дважды. Сначала в результате предварительной сварки взрывом пары сталь – сталь, а затем в результате сварки взрывом пары сталь – алюминий. Как показано на рис.8, а, нержавеющая сталь вблизи границы раздела для образцов режимов 2, 3, 4 имеет более низкую твердость из-за теплового эффекта в контактной области. Микротвердость в зоне соединения для образца из режима 3 составляет около 150 МПа (при нагрузке 0,02 кгс), что выше, чем у алюминиевого сплава, но не превышает твердости нержавеющей стали (рис.8в). Это указывает на то, что слой сварного шва не является чрезвычайно хрупким.

Прочность на отрыв слоев

Решение о прохождении технического контроля полученных сваркой взрывом экспериментальных образцов принималось по результатам испытаний на отрыв слоев. Как уже упоминалось выше, попытка связать получение лучших по прочности результатов с удовлетворительным соответствием критериям, предложенным в работах [11, 12] не увенчалась успехом. В работе [12] утверждается что прочность соединения при сварке алюминия больших толщин со сталью ниже, чем при сварке тонкого алюминия со сталью. Это объясняют воздействием волн разгрузки, приводящих к появлению растягивающих напряжений и способных не только снизить прочность, но и даже разрушить уже полученное сварное соединение [5]. Из множества различных способов снижения

растягивающих напряжений при сварке взрывом, основанных на варьировании параметров процесса и изменении схемы сварки, авторы [12] выбрали уменьшение кинетической энергии отрыва за счет использования низких значений контактной скорости. Поскольку энергия отрыва прямо пропорциональна толщине матаемой пластины, при увеличении последней, при неизменных кинематических параметрах сварки, она растет, и, следовательно, растут растягивающие напряжения, увеличивается количество дефектов в виде микротрещин на границе соединения – прочность на отрыв падает. Однако, другим способом снижения растягивающих напряжений при нагрузке, является увеличение давления остаточных продуктов детонации. Если построить на графике зависимость полученных в экспериментах величин прочности на отрыв слоев от давления остаточных продуктов детонации, то можно выделить диапазон значений последнего, при котором прочность выше 100 МПа (рис.9). Следует отметить, что при этом, необходимо также следить за тем, чтобы время затвердевания расплавов в контактной зоне было меньше времени прихода волн разгрузки. Согласно [7] отношение последнего к первому должно быть, как минимум больше 1,2-1,5 для получения хорошего результата.

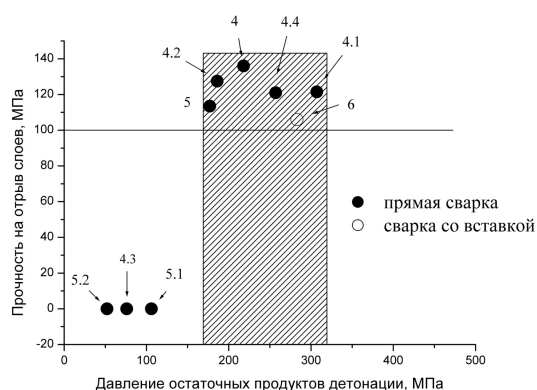


Рис.9. Прочность на отрыв слоев композита сталь – алюминий; заштрихованная область – оптимальный диапазон давлений остаточных продуктов детонации

Fig.9. Ram tensile strength of steel – aluminum composite layers; the shaded area is the optimal pressure range of residual detonation products

Для всех опытов, представленных на рис.9, это отношение даже больше, чем достаточно. Отметим также, что режим 6, результаты которого представлены на рис.9 вместе с другими,

является единственным, выполненным по схеме со вставкой из нержавеющей стали для метаемой пластины из толстолистового алюминия. При этом неподвижная пластина была просто из стали 3, а не биметаллом сталь3/нержавеющая сталь. Не совсем удачный результат по режиму б, по-видимому, связан с неполной сваркой между вставкой из нержавеющей и сталью 3. Расчеты показывают, что если сварка везде была хорошей, то давления остаточных продуктов детонации хватило бы на нейтрализацию растягивающих напряжений, которые возникают со стороны толстого алюминия, а не вставки (так как акустическая жесткость у стали выше). Отсюда и продольные трещины с дефектной морфологией сварного шва, и, судя по рентгеновским данным, недостаточное упрочнение, и близкая к критической прочность на отрыв.

Из рис.9 видно, что наиболее благоприятный диапазон давлений остаточных продуктов детонации (для толщины метаемых пластин алюминия 18-20 мм) простирается примерно от 170 до 320 МПа. Если учесть, что меньшее из этих значений, согласно работе [16] близко к значению динамического предела текучести для сплава АД0, то искомым критерий качества получаемых сваркой взрывом композитов сталь – толстолистовой алюминий можно сформулировать следующим образом: с увеличением толщины алюминия и габаритов свариваемых металлов, необходимо держать давление остаточных продуктов детонации на достаточно высоком уровне (по крайней мере, выше динамического предела текучести алюминия).

Заключение

Методом сварки взрывом получены биметаллические композиты сталь – толстолистовой алюминий. Показана практическая возможность получения сваркой взрывом толстолистового алюминия со сталью с прочностью соединения более 100 МПа. Анализ стандартных критериев свариваемости, микроструктуры и фазового состава контактной области, а также механических свойств полученных сварных соединений, позволяет сделать следующие выводы.

1. Показано, что для сохранения прочного соединения слоев в биметалле сталь – алюминий, с увеличением толщины метаемой алюминиевой пластины до 20 мм, необходимо сни-

жать скорость контакта ($V_k < 1800$ м/с) для прямого метода сварки взрывом, сохраняя при этом достаточно низкие значения по скорости соударения ($V_c \sim 200$ м/с).

2. Установлено, что с увеличением габаритов свариваемых металлов в паре сталь – алюминий и толщины алюминия до 20 мм, необходимо держать давление остаточных продуктов детонации выше динамического предела текучести алюминия.

Список литературы

1. Борисоглебский Ю.В., Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Ю., Сиразутдинов Г.А. Металлургия алюминия. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. 438 с.

2. Кузьмин В.И., Лысак В.И., Легкодимов С.А., Маликов Н.В., Джафаров А.Н. К вопросу сварки взрывом толстолистовых композитов из разнородных металлов // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2017. № 13. С. 23–28.

3. Бешапошников Ю.П., Кожевников В.Е., Чернухин В.И. Получение биметалла алюминий+сталь сваркой взрывом с использованием остаточного давления продуктов детонации // Обработка материалов импульсными нагрузками (тематич. сб. науч. трудов). Новосибирск, СО АН СССР. 1990. СКБ ГИТ, ИТиПМ. 1990. С. 266–269.

4. Besschaposchnikov Yu.P., Pai V.V., Chernukhin V.I., Petunin A.A. A mathematical model of the layered plate throwing by detonation products // AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC. 2021. V. 2333, N 1. P. 90023.

5. Дерibas А.А. Физика упрочнения и сварки взрывом. Изд-во «Наука», Сибирское отд-ние, 1980. 221 с.

6. Бешапошников Ю.П., Кожевников В.Е., Чернухин В.И., Пай В.В. Метание пластин слоями смесевых ВВ // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 4. С. 129–132.

7. Лысак В.И., Кузьмин С.В. Сварка взрывом. Москва: Машиностроение-1, 2005. 544 с.

8. Walsh J.M., Shreffler R.G., Willig F.J. Limiting conditions for jet formation in high velocity collisions // J. Appl. Phys. 1953. V. 24, N 3. P. 349–359.

9. Wylie H.K., Williams P.E.G., Crossland B. // Proc. 3rd Int. Conf. of the Center for High

Energy Rate Forming. 1971. P. 1–3.

10. Abrahamson G.R. Permanent periodic surface deformations due to a traveling jet // *J. Appl. Mech. Trans. ASME*. 1961. V. 28, N 4. P. 519–528.

11. Hokamoto K., Izuma T., Fujita M. New Explosive Welding Technique to Weld Aluminum Alloy and Stainless Steel Plates Using a Stainless Steel Intermediate Plate // *Metall. Mater. Trans. A*. 1993. P. 2289–2297.

12. Литвинов В.В., Кузьмин В.И., Лысак В.И., Строков О.В., Кузьмин А.С. Особенности сварки взрывом толстолистовых стале-алюминиевых композитов // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2010. № 5. С. 44–49.

13. Tricarico L., Spina R., Sorgente D., Brandizzi M. Effects of heat treatments on mechanical properties of Fe/Al explosion-welded structural transition joints // *Mater. Des.* 2009. V. 30, N 7. P. 2693–2700.

14. Chen X., Inao D., Tanaka S., Mori A., Li X., Hokamoto K. Explosive welding of Al alloys and high strength duplex stainless steel by controlling energetic conditions // *J. Manuf. Process.* 2020. V. 58. P. 1318–1333.

15. Carvalho G.H.S.F.L., Galvão I., Mendes R., Leal R., Loureiro A. Explosive welding of aluminium to stainless steel // *J. Mater. Process. Technol.* 2018. V. 262. P. 340–349.

16. Глушак Б.Л. Исследование прочности материалов при динамических нагрузках. Наука. Сиб. отд-ние, 1992. 295 с.

Информация об авторах

Ю. П. Бесшапошников – кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе ООО «Протол».

Б. А. Гринберг – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории физики высоких давлений Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН.

М. С. Пушкин – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории физики высоких давлений Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН.

А. В. Иноземцев – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики высоких давлений Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН.

А. М. Пацелов – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики высоких давлений Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН.

References

1. Borisoglebskii, Yu. V., Galevskii, G. V., Kulagin, N. M., Mintsis, M. Y. & Sirazutdinov, G. A. (1999). *Metallurgy Aluminum*. Novosibirsk: Nauka. P. 438. (In Russ.).

2. Kuzmin, V. I., Lysak, V. I., Legkodimov, S. A., Malikov, N. V. & Jafarov, A. N. (2017). To the question of explosive welding of large thickness composites of dissimilar metals. *Izvestiya Volgograd State Technical University*, 13, 23–28. (In Russ.).

3. Besshaposhnikov, Yu. P., Kozhevnikov, V. E. & Chernukhin, V. I. (1990). Obtaining bimetal aluminum + steel by explosive welding using residual pressure of detonation products. *Processing of Materials by Impulse Loads (Thematic Collection of Scientific Works)*. Novosibirsk, SO AN USSR. 1990. SKB GIT, ITiPM, 266–269. (In Russ.).

4. Besschaposchnikov, Yu. P., Pai, V. V., Chernukhin, V. I. & Petunin, A. A. (2021). A mathematical model of the layered plate throwing by detonation products. *AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC*, 1(2333), 90023.

5. Deribas, A. A. (1980). *Physics of hardening and explosion welding*. Publishing house «Nauka», Siberian department. P. 221. (In Russ.).

6. Besshaposhnikov, Y. P., Kozhevnikov, V. E., Chernukhin, V. I. & Pai, V. V. (1988). Plate propulsion by mixed-explosive layers. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 24(4), 502–505.

7. Lysak, V. I. & Kuzmin, S. V. (2005). *Explosion welding*. Engineering-1. P. 544. (In Russ.).

8. Walsh, J. M., Shreffler, R. G. & Willig, F. J. (1953). Limiting conditions for jet formation in high velocity collisions. *Journal of Applied Physics*, 24(3), 349–359.

9. Wylie, H. K., Williams, P. E. G. & Crossland, B. (1971). *Proc. 3rd Int. Conf. of the Center for High Energy Rate Forming*, 1–3.

10. Abrahamson, G. R. (1961). Permanent periodic surface deformations due to a traveling jet. *Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME*, 28(4), 519–528.

11. Hokamoto, K., Izuma, T. & Fujita, M. (1993). New explosive welding technique to weld

aluminum alloy and stainless steel plates using a stainless steel intermediate plate. *Metallurgical Transactions A*, 24(10), 2289–2297.

12. Litvinov, V. V., Kuzmin, V. I., Lysak, V. I., Stokov, O. V. & Kuzmin, A. S. (2010). Peculiarities of explosion welding of thick steel-aluminum composites. *Izvestiya Volgograd State Technical University*, 5, 44–49. (In Russ.).

13. Tricarico, L., Spina, R., Sorgente, D. & Brandizzi, M. (2009). Effects of heat treatments on mechanical properties of Fe/Al explosion-welded structural transition joints. *Materials & Design*, 30(7), 2693–2700.

14. Chen, X., Inao, D., Tanaka, S., Mori, A., Li, X. & Hokamoto, K. (2020). Explosive welding of Al alloys and high strength duplex stainless steel by controlling energetic conditions. *Journal of Manufacturing Processes*, 58, 1318–1333.

15. Carvalho, G. H. S. F. L., Galvão, I., Mendes, R., Leal, R. M. & Loureiro, A. (2018). Explosive welding of aluminium to stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 262, 340–349.

16. Glushak, B. L. (1992). Study of the strength of materials under dynamic loads. Novosibirsk: Nauka. P. 295. (In Russ.).

Information about the authors

Yu. P. Besshaposhnikov – Candidate of Technical Sciences, Deputy Director for Research at LLC «Protob».

B. A. Greenberg – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Chief Researcher of the Laboratory of High Pressure Physics, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of RAS.

M. S. Pushkin – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher at the Laboratory of High Pressure Physics, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of RAS.

A. V. Inozemtsev – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of High Pressure Physics, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of RAS.

A. M. Patselov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of High Pressure Physics, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of RAS.

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

Статья поступила в редакцию 27.06.2022; одобрена после рецензирования 11.07.2022; принята к публикации 18.07.2022.

The article was received by the editorial board on 27 June 22; approved after reviewing on 11 July 22; accepted for publication on 18 July 22.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 669

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.010

**МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Co-Cr-Fe-Ni, ОБРАБОТАННОГО
ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ****Кирилл Александрович Осинцев¹, Сергей Валерьевич Коновалов^{2†},
Юрий Федорович Иванов³, Сергей Васильевич Воронин⁴, Иван Иванович Левин⁵,
Владислав Сергеевич Данилушкин⁶, Виктор Евгеньевич Громов⁷,
Ирина Алексеевна Панченко⁸**^{1, 4, 5, 6} Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Московское шоссе, 34, 443086, Самара, Россия^{2, 7, 8} Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, 654007, Новокузнецк, Россия³ Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический, 2/3, 634055, Томск, Россия¹ osincev.ka@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1150-6747>² ksv@ssau.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>³ yufi55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8022-7958>⁴ voronin.sv@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4370-9832>⁵ vanechek.nmr@mail.ru⁶ vladislavdan@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4013-413X>⁷ gromov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>⁸ i.r.i.ss@yandex.com, <https://orcid.org/0000-0002-1631-9644>

Аннотация. В работе проведено конечно-элементное моделирование процесса одноосного нагружения сжатия и определено напряженно-деформированное состояние высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, обработанного с помощью электронного пучка с плотностью энергии от 10 до 30 Дж/см². Методом сканирующей силовой зондовой микроскопии проведено измерение модуля упругости в поперечном сечении образцов на различном расстоянии от обработанной поверхности. Полученные значения модуля упругости использовались для задания свойств в конечно-элементной модели. Установлено, что с увеличением значения плотности энергии пучка электронов модуль упругости уменьшается на 21 % при 10 Дж/см², на 30 % при 20 Дж/см² и на 44 % при 30 Дж/см², по сравнению с исходным материалом. Результаты конечно-элементного моделирования напряженно-деформированного состояния высокоэнтропийного сплава после электронно-пучковой обработки продемонстрировали уменьшение значения внутренних напряжений в обработанном слое, возникающих при одноосном сжатии, до 32 % при 20 Дж/см². Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что повышение предела прочности и пластичности исследуемого высокоэнтропийного сплава, установленное в предыдущей работе, может быть обусловлено наличием более вязкого поверхностного слоя.

Ключевые слова: конечно-элементное моделирование, высокоэнтропийный сплав, напряженно-деформированное состояние, электронно-пучковая обработка, Al-Co-Cr-Fe-Ni, сканирующая зондовая микроскопия, модуль упругости.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-19-00452.

Для цитирования: Осинцев К.А., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Воронин С.В., Левин И.И., Данилушкин В.С., Громов В.Е., Панченко И.А. Моделирование напряженно-деформированного состояния высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, обработанного электронным пучком // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 3. С. 376–383. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.010.

Original article

STRESS-STRAIN STATE MODELLING OF THE Al-Co-Cr-Fe-Ni HIGH-ENTROPY ALLOY SYSTEM AFTER ELECTRON BEAM TREATMENT

Kirill A. Osintsev¹, Sergey V. Konovalov^{2†}, Yurii F. Ivanov³, Sergey V. Voronin⁴, Ivan I. Levin⁵, Vladislav S. Danilushkin⁶, Viktor E. Gromov⁷, Irina A. Panchenko⁸

^{1, 4, 5, 6} Samara National Research University, Moskovskoe shosse Str., 34, Samara, 443086, Russia

^{2, 7, 8} Siberian State Industrial University, Kirova Str., 42, Novokuznetsk, 654007, Russia

³ Institute of High Current Electronics SB RAS, Akademicheskii Av., 2/3, Tomsk, 634055, Russia

¹ osincev.ka@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1150-6747>

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

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

⁴ voronin.sv@ssau.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4370-9832>

⁵ vanechek.nmr@mail.ru

⁶ vladislavdan@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4013-413X>

⁷ gromov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>

⁸ i.r.i.ss@yandex.com, <https://orcid.org/0000-0002-1631-9644>

Abstract. In this paper, we carried out finite element modeling of the stress-strain state of a process of uniaxial compression of a high-entropy alloy of the Al-Co-Cr-Fe-Ni system treated with an electron beam with energy densities from 10 to 30 J/cm². The elastic modulus in the cross section of the samples was measured by scanning force probe microscopy at different distances from the treated surface. The obtained values of the elastic modulus were used to set the properties in the finite element model. It was found that with an increase in the electron beam energy density, the modulus of elasticity decreases by 21 % at 10 J/cm², by 30% at 20 J/cm² and by 44 % at 30 J/cm², compared with the initial material. The results of finite element modeling of the stress-strain state of a high-entropy alloy after electron-beam processing demonstrated a decrease in the value of internal stresses in the treated layer that occur during uniaxial compression by up to 32 % at 20 J/cm². The obtained results allow us to conclude that the increase in the strength and plasticity of the investigated high-entropy alloy, established in the previous study, may be due to the presence of a more viscous surface layer.

Keywords: finite element modeling, high-entropy alloy, stress-strain state, electron beam treatment, Al-Co-Cr-Fe-Ni, scanning probe microscopy, elastic modulus.

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

For citation: Osintsev, K. A., Konovalov, S. V., Ivanov, Yu. F., Voronin, S. V., Levin, I. I., Danilushkin, V. S., Gromov, V. E. & Panchenko, I. A. (2022). Stress-strain state modelling of the Al-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy alloy system after electron beam treatment. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 3(19), 376–383. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.010.

Введение

В последние десятилетия в научном сообществе активно исследуется концепция высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Данный класс материалов характеризуется наличием пяти и более компонентов, каждый из которых варьируется от 5 до 35 ат. %. Благодаря такому соотношению химических элементов ВЭС обладают уникальными микроструктурой и свойствами, отличающимися их от традиционных материалов, состоящих из одного-двух основных компонентов [1].

Несмотря на большое число входящих в состав сплавов химических элементов, они, вопреки правилу фаз, обладают высокой степе-

нью растворимости и стремятся к образованию однофазных объемно-центрированной (ОЦК) или гранцентрированной кубических решеток (ГЦК). Это часто связывают с эффектом высокой конфигурационной энтропии смешения элементов [2].

Фазовый состав и свойства ВЭС напрямую зависят от содержания различных элементов. Так, микроструктура системы Al-Co-Cr-Fe-Ni с увеличением содержания Al проходит через несколько стадий: однофазная ГЦК, твердая смесь ГЦК+ОЦК фаз и однофазная ОЦК решетка [3]. Сплав с содержанием Al >20 ат. % благодаря наличию ОЦК фазы имеет повышенную твердость и износостойкость, в то время

как однофазный ГЦК сплав является более пластичным [4].

Процесс изготовления ВЭС также оказывает существенное влияние на конечные свойства изделия. Механические свойства эквимолярного сплава AlCoCrFeNi могут изменяться как при варьировании параметров изготовления, так и в зависимости от используемых технологий для получения и последующей обработки [5-7]. Поэтому для эффективного внедрения и использования ВЭС в промышленности необходимо выбирать метод изготовления, исходя из требуемых свойств.

Для некоторых областей промышленности особенно важным является состояние поверхности детали. В связи с этим различные технологии упрочнения поверхности ВЭС, исследуются в настоящее время. Электронно-пучковая обработка (ЭПО) является одним из эффективных способов поверхностной модификации ВЭС [8-10]. Данный вид энергетического воздействия вызывает различные явления в поверхностном слое, такие как быстрое плавление-затвердевание, испарение-конденсация, сглаживание поверхности и отжиг [11]. Благодаря измельчению зеренной структуры, размеры которой могут уменьшаться до нанометрового диапазона, ЭПО приводит к увеличению твердости, снижению скорости износа и улучшению сопротивляемости коррозии [12, 13].

В нашем предыдущем исследовании показано, что электронно-пучковая обработка ВЭС системы Al-Co-Cr-Fe-Ni приводит к увеличению пластичности и предела прочности, по сравнению с исходным сплавом [14]. Основной причиной обнаруженного явления может быть изменение свойств обработанной поверхности. Чтобы установить причину улучшения механических свойств, в данной работе предлагается использовать метод конечно-элементного моделирования для исследования напряженно-деформированного состояния обработанных электронным пучком образцов при одноосном сжатии. Установление зависимости между значениями напряжений, возникающими в обработанных слоях и режимом ЭПО позволит сформировать более глубокое представление о влиянии данного вида энергетического воздействия на механические свойства высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni.

Материал и методика исследования

ВЭС получен с помощью проволочно-дугового аддитивного производства по методике, представленной в работах [15,16]. ЭПО про-

водилась на установке СОЛО (ИСЭ СО РАН) при различной плотности энергии пучка электронов 10, 20 и 30 Дж/см²; остальные параметры обработки представлены в работе [15].

Методика построения конечно-элементных моделей образцов из ВЭС системы Al-Co-Cr-Fe-Ni с учетом свойств обработанной поверхности и основного объема материала состояла из двух частей:

В первой части с помощью силовой зондовой микроскопии (Наноскан 3D) проводились измерения модуля упругости в зависимости от расстояния от поверхности обработки. Значение модуля упругости определялось по соотношению углов наклона кривых подвода для исследуемого и эталонных материалов [17].

Образцы для измерения модуля упругости вырезались с помощью электроэрозионной резки в поперечном сечении ВЭС после ЭПО и заливались в эпоксидной смоле для фиксации. Подготовка поверхности для сканирующей зондовой микроскопии заключалась в шлифовке образцов на шлифовальной бумаге с зернистостью от 100 до 2500, последующей полировке с применением пасты ГОИ на войлоке и травлении с помощью раствора H₂O: HNO₃: HCl=6: 1: 3 продолжительностью 12 с.

Во второй части с помощью программы SIMULIA ABAQUS была построена геометрия образцов, имеющих следующие размеры 500 мкм – высота, 250 мкм – длина и ширина. Значения модуля упругости, полученные при измерениях методом силовой зондовой микроскопии, задавались послойно (среднее значение по не менее 3-м измерениям), в зависимости от расстояния от поверхности обработки. Далее указывались размер и форма конечного элемента, после чего модель разбивалась на конечно-элементную сетку.

Граничные условия, прикладываемые к конечно-элементным моделям, обеспечивали идеальное состояние одноосного сжатия. К модельным образцам прикладывались усилия сжатия 2100 МПа, поскольку это максимально допустимое напряжение, полученное экспериментально для ВЭС, обработанного с помощью ЭПО [14].

Результаты и их обсуждение

На рис.1(а-в) представлены результаты сканирующей зондовой микроскопии, на (в-г) –

оптические изображения поперечного сечения образцов высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, полученных с помощью проволоочно-дугового аддитивного производства и обработанных электронным пучком с различной плотностью энергии. В основном объеме материала наблюдается типичная для электро-

дуговой наплавки дендритная структура. Обработка электронным пучком приводит к оплавлению поверхностного слоя и рекристаллизации зерен. Глубина переплавления увеличивается от 7 до 20 мкм с увеличением плотности энергии пучка электронов (рис.1(г-е)).

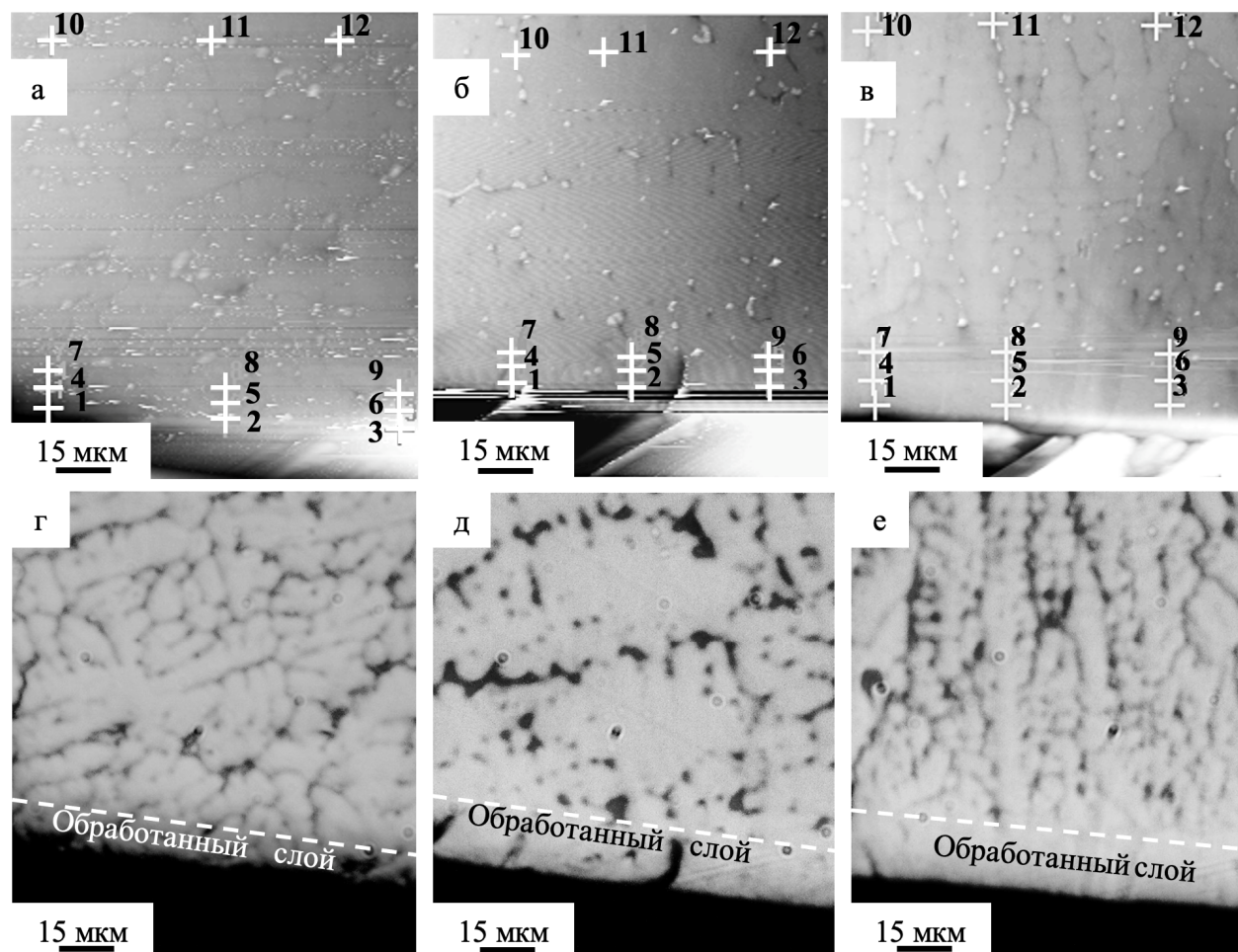


Рис.1. Результаты сканирующей зондовой (а-в) и оптической микроскопии (г-е) высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, обработанного электронным пучком с плотностью энергии 10 Дж/см² (а,г), 20 Дж/см² (б,д) и 30 Дж/см² (в,е). Цифрами и знаком «+» отмечены области, в которых проводилось измерение модуля упругости

Fig.1. Results of scanning probe (a-c) and optical microscopy (d-f) of Al-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy alloy system after electron-beam treatment with the energy density of 10 J/cm² (a,d), 20 J/cm² (b,e) and 30 J/cm² (c,f). Numbers and the sign «+» indicate areas where the elastic modulus was measured

Результаты, приведенные в табл.1 показывают, что, несмотря на то, что все образцы перед ЭПО были вырезаны из одной заготовки, значения модуля упругости на расстояниях более 94 мкм от поверхности обработки отличаются и варьируются в диапазоне от 52 до 89 ГПа. Поэтому в качестве сравнения использовались значения относительного изменения

модуля упругости в обработанном слое по сравнению со значением модуля упругости основного объема материала каждого режима. Основываясь на полученных данных, можно утверждать, что с увеличением плотности энергии пучка электронов значение модуля упругости уменьшается на 21 % при 10 Дж/см², на 30 % при 20 Дж/см² и на 44 % при 30 Дж/см².

Таблица 1. Значения модуля упругости и рассчитанные напряжения в высокоэнтропийном сплаве системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, обработанного электронным пучком с различной плотностью энергии

Table 1. Measured elastic modulus and calculated stress values of Al-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy alloy system after electron-beam treatment with the different energy density

Плотность энергии пучка электронов, Дж/см ²	Расстояние от поверхности обработки, мкм	Экспериментально полученное значение модуля упругости, ГПа	Рассчитанное напряжение, МПа
10	7	58 ± 12	1639
	98	74 ± 10	2074
20	3	62 ± 8	1399
	8	76 ± 16	1715
	11	63 ± 9	1422
	94	89 ± 3	2009
30	5	35 ± 3	1523
	12,5	34 ± 26	1483
	110	52 ± 21	2231

На рис.2(а-в) показано, что при идеальном одноосном сжатии образцов ВЭС напряжения, возникающие в обработанных слоях также, как и значения модуля упругости уменьшаются, в соответствии с законом Гука. При ЭПО с плотностью энергии пучка электронов 20 и 30 Дж/см² наблюдается снижение напряжения на 30 и 32 %, соответственно, тогда как при 10 Дж/см² – на 20 %. Наименьшее рассчитанное напряжение наблюдается в слое, обработанном пучком электронов с плотностью энергии 20 Дж/см² и составляет 1399 МПа.

На рис.2б видно, что рассчитанное напряжение в области материала, находящемся на расстоянии 8 мкм отличается от двух других областей обработанного слоя на ~18 %. Это связано с тем, что модуль упругости на расстоянии 8 мкм от поверхности отличался от модуля упругости, измеренного в соседних областях. Такое распределение напряжений может свидетельствовать о неоднородности микроструктуры на различных расстояниях от поверхности сплава при данном режиме обработки.

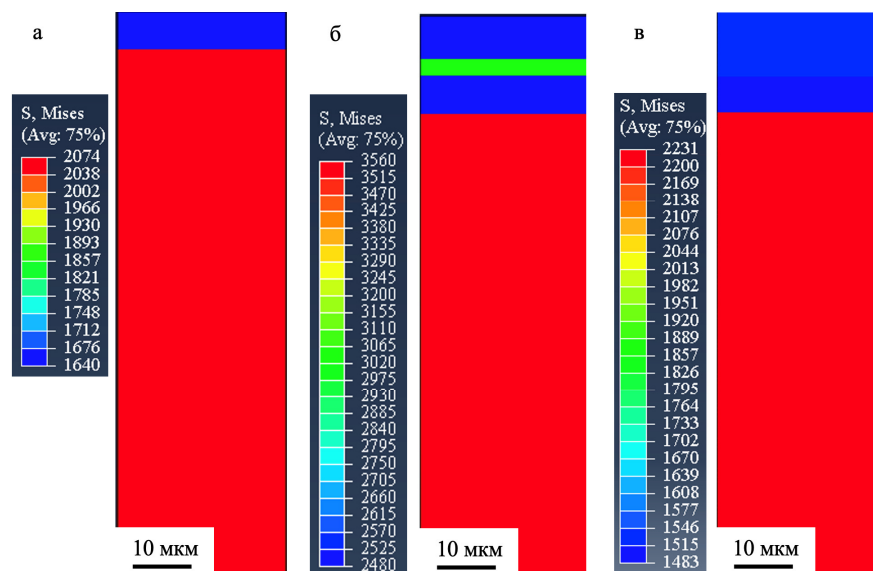


Рис.2. Результаты конечно-элементного моделирования одноосного сжатия высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, обработанного электронным пучком с различной плотностью энергии: (а) 10 Дж/см², (б) 20 Дж/см² и (в) 30 Дж/см²

Fig.2. The results of finite-element modelling of uniaxial compression of Al-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy alloy system with the electron beam energy density of (a) 10 J/cm², (b) 20 J/cm² and (c) 30 J/cm²

Анализ напряженно-деформированного состояния конечно-элементных моделей при идеальном одноосном сжатии показал неоднородное распределение напряжений в образцах высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, обработанных электронным пучком. Уменьшение модуля упругости и, соответственно, значений напряжений в обработанных слоях может быть обусловлено тем, что в процессе электронно-пучковой обработки, происходит оплавление поверхностного слоя, сопровождающегося более равномерным перераспределением атомов элементов, при этом фазовый состав не изменяется. Это подтверждается результатами рентгенофазового и микроэлементного анализа, представленными в предыдущем исследовании [15].

Результаты исследования позволяют сделать вывод о том, что увеличение предела прочности высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, установленное в работе [14] может быть обусловлено снижением модуля упругости в поверхностном слое. При этом основной объем материала сохраняет исходные свойства. Таким образом, образец может рассматриваться как композиционный слоистый материал. Поскольку поверхностный слой имеет меньшее значение модуля упругости, механизм его деформации изменяется с хрупкого на вязкий. Это, в свою очередь, способно увеличить общую пластичность образца сплава, что и продемонстрировали результаты механических испытаний на одноосное сжатие.

Выводы

В настоящей работе построены конечно-элементные модели, частично учитывающие изменения структуры материала, и определено напряженно-деформированное состояние сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, обработанного электронным пучком с различной плотностью энергии. Следующие выводы могут быть сделаны:

1. Установлено, что с увеличением плотности энергии пучка электронов при ЭПО модуль упругости обработанной поверхности снижается на 21 % при 10 Дж/см², на 30 % при 20 Дж/см² и на 44 % при 30 Дж/см², по сравнению с основным объемом материала.

2. Электронно-пучковая обработка уменьшает значения внутренних напряжений в обработанном слое, возникающих при одноосном сжатии, по сравнению с основным материалом. Наименьшее значение напряжения обнаружено

в сплаве, обработанном с плотностью энергии пучка электронов 20 Дж/см² и составляет 1399 МПа.

3. Увеличение прочности и пластичности ВЭС системы Al-Co-Cr-Fe-Ni после ЭПО может быть обусловлено уменьшением модуля упругости поверхностного слоя, приводящему к изменению механизма деформации с хрупкого на вязкий.

Список литературы

1. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. 2017. V. 122. P. 448–511.
2. Ng C., Guo S., Luan J., et al. Entropy-driven phase stability and slow diffusion kinetics in an Al_{0.5}CoCrCuFeNi high entropy alloy // *Intermetallics*. 2012. V. 31. P. 165–172.
3. Yang T., Xia S., Liu S., et al. Effects of Al addition on microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi High-entropy alloy // *Materials Science and Engineering A*. 2015. V. 648. P. 15–22.
4. Wang W.-R., Wang W.-L., Wang S.-C., et al. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys // *Intermetallics*. 2012. V. 26. P. 44–51.
5. Kafexhiu F., Podgornik B., Feizpour D. Tribological behavior of As-Cast and aged Al-CoCrFeNi_{2.1} CCA // *Metals (Basel)*. 2020. V. 10, N 2. P. 208.
6. Niu P.D., Li R.D., Yuan T.C., et al. Microstructures and properties of an equimolar Al-CoCrFeNi high entropy alloy printed by selective laser melting // *Intermetallics*. 2019. V. 104. P. 24–32.
7. Mohanty S., Maity T.N.N., Mukhopadhyay S., et al. Powder metallurgical processing of equiatomic AlCoCrFeNi high entropy alloy: Microstructure and mechanical properties // *Materials Science and Engineering A*. Elsevier, 2017. V. 679. P. 299–313.
8. Lyu P., Chen Y., Liu Z., et al. Surface modification of CrFeCoNiMo high entropy alloy induced by high-current pulsed electron beam // *Applied Surface Science*. 2020. V. 504. P. 144453.
9. Cai J., Zu Z., Li C., et al. Hot Corrosion Behavior of Arc Ion Plating NiCoCrAlYSiHf Coating Via High-Current Pulsed Electron Beam // *Oxidation of Metals*. 2020. V. 94, N 5–6. P. 569–586.

10. Cai J., Yao Y., Gao C., et al. Comparison of microstructure and oxidation behavior of NiCo-CrAlYSi laser cladding coating before and after high-current pulsed electron beam modification // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 881. P. 160651.

11. Valkov S., Ormanova M., Petrov P. Electron-beam surface treatment of metals and alloys: Techniques and trends // *Metals*. 2020. V. 10, N 9. P. 1–20.

12. Lyu P., Peng T., Miao Y., et al. Microstructure and properties of CoCrFeNiMo_{0.2} high-entropy alloy enhanced by high-current pulsed electron beam // *Surface and Coatings Technology*. 2021. V. 410. P. 126911.

13. Koval' N.N., Ivanov Yu.F. Nanostructuring of surfaces of metaloceramic and ceramic materials by electron-beams // *Russian Physics Journal*. 2008. V. 51, N 5. P. 505–516.

14. Gromov V., Ivanov, Y., Konovalov, S., et al. Modification of high-entropy alloy AlCoCrFeNi by electron beam treatment // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. V. 13. P. 787–797.

15. Osintsev K., Gromov V., Ivanov Y., et al. Evolution of structure in alcocrfeni high-entropy alloy irradiated by a pulsed electron beam // *Metals*. 2021. V. 11, N 8. 1228.

16. Osintsev K., Konovalov S., Gromov V., et al. Microstructural and mechanical characterisation of non-equiatomic Al_{2.1}Co_{0.3}Cr_{0.5}FeNi_{2.1} high-entropy alloy fabricated via wire-arc additive manufacturing // *Philosophical Magazine Letters*. 2021. V. 101, N 9. P. 353–359.

17. Cappella B., Dietler G. Force-distance curves by atomic force microscopy // *Surface Science Reports*. 1999. V. 34, N 1–3. P. 104.

Информация об авторах

К. А. Осинцев – аспирант кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского национального исследовательского университета им. академика С.П. Королева.

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.

С. В. Воронин – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского национального исследовательского университета им. академика С.П. Королева.

И. И. Левин – аспирант кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского национального исследовательского университета им. академика С.П. Королева.

В. С. Данилушкин – аспирант кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского национального исследовательского университета им. академика С.П. Королева.

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

И. А. Панченко – кандидат технических наук, заведующий лабораторией электронной микроскопии обработки изображений Сибирского государственного индустриального университета.

References

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

2. Ng, C., Guo, S., Luan, J., Shi, S. & Liu, C. (2012). Entropy-driven phase stability and slow diffusion kinetics in an Al_{0.5}CoCrCuFeNi high entropy alloy. *Intermetallics*, 31, 165–172.

3. Yang, T., Xia, S., Liu, S., Wang, C., Liu, S., Zhang, Y., Xue, J., Yan, S. & Wang, Y. (2015). Effects of Al addition on microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi High-entropy alloy. *Materials Science and Engineering A*, 648, 15–22.

4. Wang, W.-R., Wang, W.-L., Wang, S.-C., Tsai, Y.-C., Lai, C.-H. & Yeh, J.-W. (2012). Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys. *Intermetallics*, 26, 44–51.

5. Kafexhiu, F., Podgornik, B. & Feizpour, D. (2020). Tribological Behavior of As-Cast and Aged AlCoCrFeNi_{2.1} CCA. *Metals*, 10(2), 208.

6. Niu, P. D., Li, R. D., Yuan, T. C., Zhu, S. Y., Chen, C., Wang, M. B. & Huang, L. (2019). Microstructures and properties of an equimolar AlCoCrFeNi high entropy alloy printed by selective laser melting. *Intermetallics*, 104, 24–32.

7. Mohanty, S., Maity, T. N. N., Mukhopadhyay, S., Sarkar, S., Gurao, N. P. P., Bhownik, S. & Biswas, K. (2017). Powder metallurgical processing of equiatomic AlCoCrFeNi high entropy alloy: Microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering A*, 679, 299–313.
8. Lyu, P., Chen, Y., Liu, Z., Cai, J., Zhang, C., Jin, Y., Guan, Q. & Zhao, N. (2020). Surface modification of CrFeCoNiMo high entropy alloy induced by high-current pulsed electron beam. *Applied Surface Science*, 504, 144453.
9. Cai, J., Zu, Z., Li, C., Lyu, P., Guan, Q. & Li, Y. (2020). Hot Corrosion Behavior of Arc Ion Plating NiCoCrAlYSiHf Coating Via High-Current Pulsed Electron Beam. *Oxidation of Metals*, 94(5–6), 569–586.
10. Cai, J., Yao, Y., Gao, C., Lyu, P., Meng, X., Guan, Q., Li, Y. & Han, Z. (2021). Comparison of microstructure and oxidation behavior of NiCoCrAlYSi laser cladding coating before and after high-current pulsed electron beam modification. *Journal of Alloys and Compounds*, 881, 160651.
11. Valkov, S., Ormanova, M. & Petrov, P. (2020). Electron-beam surface treatment of metals and alloys: Techniques and trends. *Metals*, 10(9), 1–20.
12. Lyu, P., Peng, T., Miao, Y., Liu, Z., Gao, Q., Zhang, C., Jin, Y., Guan, Q. & Cai, J. (2021). Microstructure and properties of CoCrFeNiMo_{0.2} high-entropy alloy enhanced by high-current pulsed electron beam. *Surface and Coatings Technology*, 410, 126911.
13. Koval', N. N. & Ivanov, Yu. F. (2008). Nanostructuring of surfaces of metaloceramic and ceramic materials by electron-beams. *Russian Physics Journal*, 51(5), 505–516.
14. Gromov, V., Ivanov, Y., Konovalov, S., Osintsev, K., Semin, A. & Rubannikova, Y. (2021). Modification of high-entropy alloy Al-CoCrFeNi by electron beam treatment. *Journal of Materials Research and Technology*, 13, 787–797.
15. Osintsev, K., Gromov, V., Ivanov, Y., Konovalov, S., Panchenko, I. & Vorobyev, S. (2021). Evolution of structure in alcocrfeNi high-entropy alloy irradiated by a pulsed electron beam. *Metals*, 11(8), 1228.
16. Osintsev, K., Konovalov, S., Gromov, V., Panchenko, I. & Ivanov, Y. (2021). Microstructural and mechanical characterisation of non-equiatomic Al_{2.1}Co_{0.3}Cr_{0.5}FeNi_{2.1} high-entropy alloy fabricated via wire-arc additive manufacturing. *Philosophical Magazine Letters*, 101(9), 353–359.
17. Cappella, B. & Dietler, G. (1999). Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports*, 34(1–3), 104.

Information about the authors

K. A. Osintsev – Postgraduate student of the Department of Metal Technology and Aviation Materials Science, Samara National Research University.

S. V. Konovalov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Vice-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.

S. V. Voronin – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Metal Technology and Aviation Materials Science, Samara National Research University.

I. I. Levin – Postgraduate Student of the Department of Metal Technology and Aviation Materials Science, Samara National Research University.

V. S. Danilushkin – Postgraduate Student of the Department of Metal Technology and Aviation Materials Science, Samara National Research University.

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.

I. A. Panchenko – Candidate of Technical Sciences, Head of the Laboratory of Electron Microscopy of Image Processing, Siberian State Industrial University.

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

Статья поступила в редакцию 08.07.2022; одобрена после рецензирования 15.07.2022; принята к публикации 22.07.2022.

The article was received by the editorial board on 08 July 22; approved after reviewing on 15 July 22; accepted for publication on 22 July 22.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 621.791:621.771

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.011

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БОРИРОВАНИЯ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НА СВОЙСТВА ШТАМПОВОЙ СТАЛИ Н13

**Цюань Чжэн¹, Шунчи Мэй^{2†}, Сяо Чжи³, Алексей Михайлович Гурьев^{4†}, Юй Фань⁵,
Бурьял Дондокович Лыгденов⁶, Михаил Алексеевич Гурьев⁷**

^{1, 2, 3, 4, 5, 6} Уханьский текстильный университет, ул. ФангЖи, 1, 430073, Ухань, КНР

^{1, 4, 7} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия

⁶ Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, ул. Ключевская, 40В, 670013, Улан-Удэ, Россия

¹ 1533876320@qq.com

² 1533876320@qq.com[†], <https://orcid.org/0000-0002-9466-2931>

³ 1533876320@qq.com

⁴ gurievam@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877>

⁵ 1533876320@qq.com

⁶ lygdenov58@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3580-6165>

⁷ gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787>

Аннотация. В данной работе проведено борирование редкоземельными элементами на подшипниковых ковочных штампах с целью изучения влияния редкоземельных элементов на структуру и свойства борированного слоя, анализа и сравнения микроструктуры слоя, микротвердости, хрупкости, жаростойкости и износостойкости исходного слоя образца, одиночное борирование и редкоземельное борирование образцов. Результаты показывают, что после борирования редкоземельными элементами структура ковочного штампа подшипника становится более компактной и однородной. Наибольшая твердость достигла 1612,69 HV (на расстоянии 60 мкм от поверхности борированного слоя). В 60-минутном испытании на трение и износ потеря веса образца, борированного с редкоземельными элементами составила всего 1/4 от исходного образца и 2/5 от потери веса образца после борирования, в то время как коэффициент трения поддерживается на уровне около 0,23. При высокой температуре 800 °С окислительное увеличение массы при борировании с редкоземельными элементами составило всего 68 % от исходного образца. Можно сделать вывод, что процесс борирования с редкоземельными элементами может улучшить структуру борированного слоя, стойкость к высокотемпературному окислению и износостойкость поверхности ковочного штампа подшипника, а также уменьшить ее хрупкость.

Ключевые слова: штамповая сталь Н13, редкоземельные элементы, борирование, микротвердость, стойкость к высокотемпературному окислению, износостойкость.

Для цитирования: Чжэн Ц., Мэй Ш., Чжи С., Гурьев А.М., Фань Ю., Лыгденов Б.Д., Гурьев М.А. Исследование влияния борирования с редкоземельными элементами на свойства штамповой стали Н13 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 3. С. 384–393. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.011.

Original article

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF BORIDING WITH RARE EARTH ELEMENTS ON THE PROPERTIES OF H13 DIE STEEL

Quan Zheng¹, Shunqi Mei^{2†}, Xiao Zhi³, Alexey M. Guryev^{4†}, Yu Fan⁵,
Burial D. Lygdenov⁶, Mikhail A. Guryev⁷

^{1, 2, 3, 4, 5, 6} Wuhan Textile University, FangZhi Road, 1, Wuhan, 430073, China

^{1, 4, 7} I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia

⁶ East Siberia State University of Technology and Management, Klyuchevskaya Str., 40V, Ulan-Ude, 670013, Russia

¹ 1533876320@qq.com

² 1533876320@qq.com[†], <https://orcid.org/0000-0002-9466-2931>

³ 1533876320@qq.com

⁴ gurievam@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877>

⁵ 1533876320@qq.com

⁶ lygdenov58@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3580-6165>

⁷ gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787>

Abstract. In this paper, rare earth boronizing is carried out on bearing forging dies to study the effect of rare earth on the structure and properties of boronizing layer, analyze and compare the layer microstructure, microhardness, brittleness, high temperature oxidation resistance and wear resistance of original sample, single boronizing and rare earth boronizing samples. The results show that after rare earth boronizing, the structure of the bearing forging die becomes more compact and uniform. The highest hardness is up to 1612.69 HV (at the position of 60 μm from the boronizing layer surface). The brittleness is reduced. In the 60min friction and wear test, the weight loss of the rare earth boronizing sample is only 1/4 of the original sample, and 2/5 of the weight loss of the single boronizing sample, while the friction coefficient is maintained at about 0.23. At a high temperature of 800 °C, the oxidative weight gain of rare earth boronizing is only 68 % of the original sample. It can be concluded that the rare earth boronizing process can improve the structure of boronizing layer, the high temperature oxidation resistance and wear resistance of the bearing forging die surface, and reduce its brittleness.

Keywords: H13 die steel, rare earth elements, boronizing, microhardness, high temperature oxidation resistance, wear resistance.

For citation: Zheng, Q., Mei, Sh., Zhi, X., Guryev, A. M., Fan, Y., Lygdenov, B. D. & Guryev M. A. (2022). Investigation of the influence of boriding with rare earth elements on the properties of H13 die steel. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 3(19), 384–393. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.011.

Introduction

The failure of metal parts usually comes from the surface or sub-surface of the workpiece [1], which is mainly because the surface hardness and wear resistance of the parts do not meet the service requirements [2-4]. Surface modification can improve the surface properties of metal materials (such as wear resistance, hardness, corrosion resistance and oxidation resistance) [5-7]. Boronizing, as a thermochemical surface strengthening method, is one of the effective ways to improve the surface properties of workpiece [8-10]. Compared with other conventional surface treatments, this technology is characterized by simple process, low cost and no pollution [11, 12], which can significantly improve the wear resistance and hardness of the workpiece, thus improving the service life of the

workpiece and saving production costs for enterprises [13-15].

H13 steel is one of the main materials most commonly used in bearing forging dies at present [16, 17]. Li et al. conducted low-temperature boronizing, high-temperature boronizing, vacuum quenching and tempering on H13 steel respectively, and the results show that: The weight loss and weight loss rate of unboronizing, low-temperature boronizing and high-temperature boronizing samples decrease successively [18]. The anti-loss performance of high-temperature boronizing samples is better than that of low-temperature boronizing samples, and the hardness of boronizing layer is about 1500 HV. Adding rare earth elements during boronizing can promote the diffusion of boron atoms, which is a valuable research direction and there are also a few studies at home and abroad [19]. Peng et al. added CeO₂ rare earth bo-

ronization to Ti_6Al_4V alloy, which not only improved the friction coefficient, but also made the alloy have better corrosion resistance [20]. Zhu et al. studied the boride growth kinetics of TC21-DT alloy after rare earth boronizing, and the experimental results showed that without adding rare earth, the activation energy of TC21-DT alloy is reduced to 58.13 KJ/mol, about 40 % lower than that of conventional boronizing layer [21]. Wang et al. conducted rare earth boronizing on 45 steel, and found that the wear resistance of the permeable layer increased by 1.25 times after compound [22].

Compared with the performance of rare earth boronizing layer obtained by single boronizing, adding rare earth elements into boronizing agent can improve the diffusion rate, further improve the performance of boronizing layer, and prolong the service life. Therefore, this paper will add rare earth elements into the paste to study the structure and performance of boronizing layer of H13 bearing forging die after adding rare earth elements.

Materials and methods

Materials and process flow

The material used for the experiments is annealed H13 bearing forgings (microhardness 450-580 HV), which are machined into 20 mm × 10 mm × 10 mm specimens by EDM wire cutting (Fig.1). The surface of the specimen is smoothed and polished using different types of sandpaper. The paste boronizing method is adopted, and the reagents mainly include KBF_4 , B_4C , CeO_2 and so on.



Fig.1. Bearing forging die

Рис.1. Штамповка подшипников

The sample process flow is as follows: mechanical grinding and rust removal → cleaning and oil removal → paste preparation → paste coating (thickness of about 3-5 mm) → drying preheating (150 °C insulation 2 h) → high temperature boron penetration (850 ~ 950 °C insulation 3-5 h) → air

cooling → microstructure observation and performance testing.

The friction and wear test are carried out at room temperature on the MMS-2A-2 friction and wear tester. The frictional wear test conditions are: dry friction, no added lubricant, vacuum hardened 55 steel selected for the frictional substrate, experimental force of 50 N, no rotation of the upper specimen shaft and 200 r/min speed of the lower specimen shaft. After each experiment, the sample surface is cleaned with acetone and weighed on a PTT-A+200 electronic balance.

Experiment

The weight increase method is selected for the high temperature oxidation resistance experiments and the air is connected to the SA2-1-17TP chamber atmosphere furnace for the experiments. It is carried out at 800 °C. Before starting the experiment, the three groups of specimens are gently polished with metallographic sandpaper for corners and burrs, then the dimensions are measured and the surface area is calculated, and the specimens is washed and blown dry with acetone, dried in a vacuum drying dish for one hour and weighed, then placed in a crucible baked at 50 °C. When the temperature rose to working temperature, the specimens and crucible are simultaneously placed in the SA2-1-17TP chamber atmosphere furnace for high temperature anti-oxidation experiments. After each experiment the sample is weighed on an electronic balance PTT-A+200.

The formula for the oxidation weight gain value is shown in equation (1).

$$W^+ = \frac{G - G_0}{S} \quad (1)$$

Where: W^+ is oxidation weight gain value (mg/cm^2), G_0 is the weight of the specimen and container before the test (mg); G is the weight of the specimen and container after the test (mg); S is the surface area of the specimen (cm^2).

Results and analysis

Microhardness and microstructure of rare earth boronizing layer

Figure 2 shows the microstructure of boronizing layer of bearing forging die. It can be seen from the Figure that the boronizing layer is FeB, Fe_2B , transition layer and matrix structure from the outside to the inside. Figure 2 (a) shows single boronizing layer, with a large number of holes in the

boronizing layer. This is because boron atoms have low activity and slow diffusion, resulting in too low concentration of boron atoms adsorbed on the surface of the material and uneven diffusion of boron atoms inside the material. Therefore, the boronizing layer formed is sparse and has many holes. As shown in Figure 2 (b), after adding rare earth element zigzag structure of boronizing layer presents classic, dense and uniform, combining boronizing layer and matrix, no holes and cracks oc-

curred, good surface quality, but the boronizing layer organization of zigzag sharp enough, this is because the H13 steel for alloy steel, high content of alloy element, in the process of high temperature boronizing, alloying elements is in the transition layer. The tip of the boronizing layer is weakened. Therefore, the addition of rare earth elements can improve the activity of boron atoms and promote the diffusion of boron atoms.

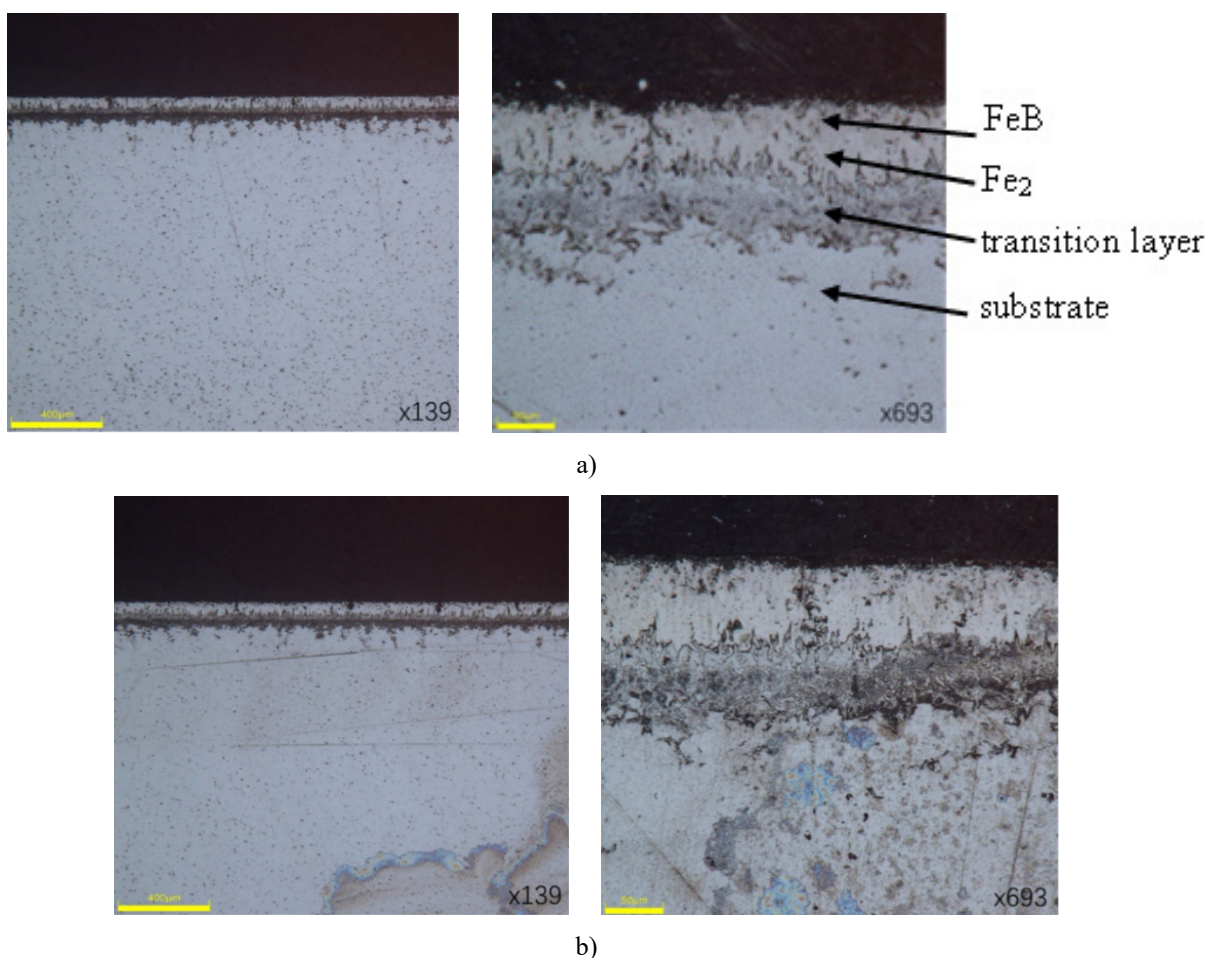


Fig.2. Structure diagram of boronizing layer: (a) single boronizing (950 °C, 4 h); (b) boronizing with rare earth (950 °C, 4 h, 4 % CeO₂)

Рис.2. Структурная схема борирующего слоя: (а) однократное борирование (950 °C, 4 ч); (б) борирование с редкоземельными элементами (950 °C, 4 ч, 4 % CeO₂)

Figure 3 shows the microhardness gradient of the boronizing layer of each sample. It can be seen from the figure that the maximum hardness of the bearing forging die sample treated with rare earth boronizing is 1612.69 HV (at the position of 60 μm from the boronizing layer surface), and that of the bearing forging die sample treated with single boronizing is 1482.16 HV. By comparison, the hard-

ness of bearing forging die through compound boronizing is better than other specimens, because the addition of rare earth element (CeO₂) can improve the activity of boron atoms and promote the diffusion of boron atoms, so as to reduce the hole defects of boronizing layer of bearing forging die sample.

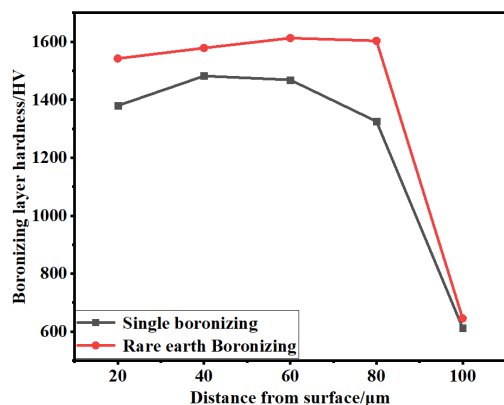


Fig.3. Microhardness of boronizing layer

Рис.3. Микротвердость борированного слоя

Performance of boronizing layer Brittleness

The brittleness of the boronizing layer is evaluated by hardness indentation method. The experimental equipment is 1000 HV Vickers microhardness tester. Two groups of samples are selected for the brittleness experiment, which are rare

earth boronizing sample and single boronizing sample respectively. The static indentation test is carried out by applying 200 g force 30 μm away from the boronizing layer surface. The brittleness rating is carried out on the size and shape of the indentation, and the brittleness evaluation table is shown in Table 1 [23]. As can be seen from Figure 4 and Table 1, the brittleness level of rare earth boronizing is 2, and that of single boronizing is 4, and the boronizing layer with rare earth element added has low brittleness. This is because the boronizing layer is mainly composed of FeB and Fe₂B in single boronizing treatment. Due to the existence of the inherent brittleness of FeB and Fe₂B, brittle fracture of the boronizing layer is caused when a large load is applied. The brittleness of boronizing layer is low, because the added rare earth elements exist in the boronizing layer in the way of solid solution, which changes the valence electron structure of the boronizing layer, improves the inhomogeneity of spatial bond, strengthens the B-B bond of the boronizing layer, and inhibits the generation of cracks.

Table 1. Brittleness rating

Таблица 1. Оценка хрупкости

Brittleness level	1	2	3	4	5	6
Indentation diagram						

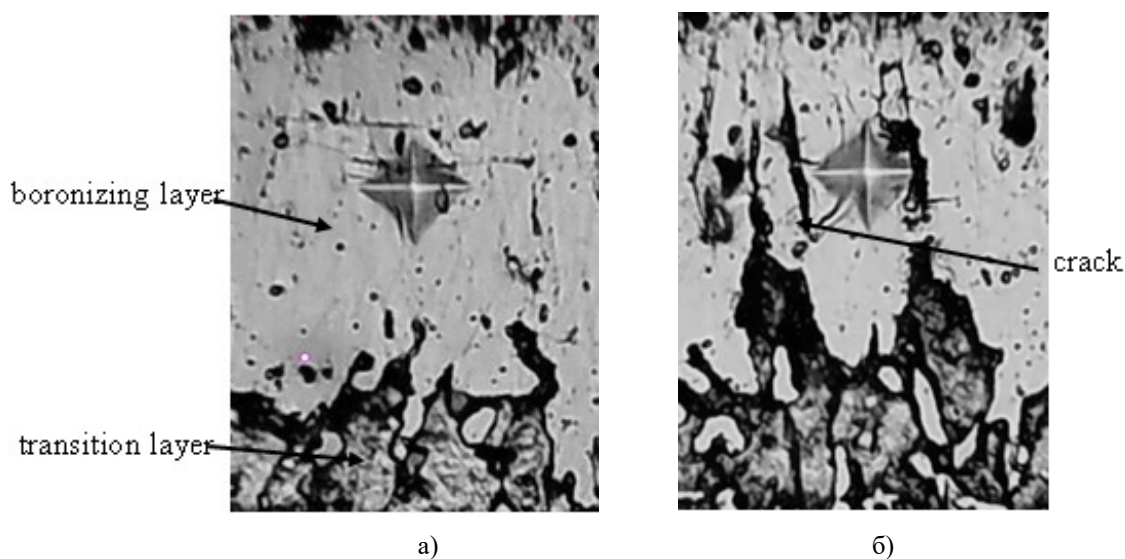


Fig.4. Structure morphology: (a) rare earth boronizing; (b) single boronizing

Рис.4. Морфология структуры: (а) редкоземельное борирование; (б) однократное борирование

Wear resistance

Wear resistance is a very important index of bearing forging die. The original sample, single boronizing and rare earth boronizing samples were selected for friction and wear tests. During the experiment, the sample was removed from the wear tester every 5 minutes to measure the quality. Figure 5 (a)

shows the relation curve between friction weight loss and wear time of bearing forging die. It can be seen from the Figure that the weight loss of the original sample increases linearly with the increase of time, that is, the longer the time of wear, the more weight loss.

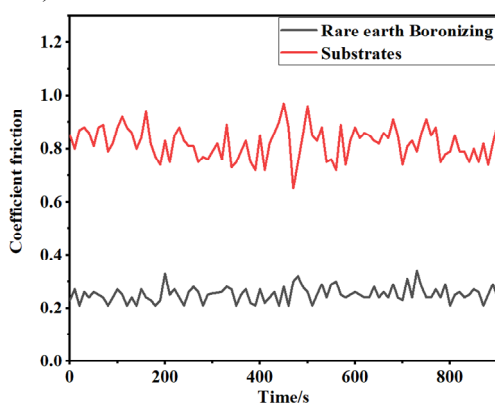
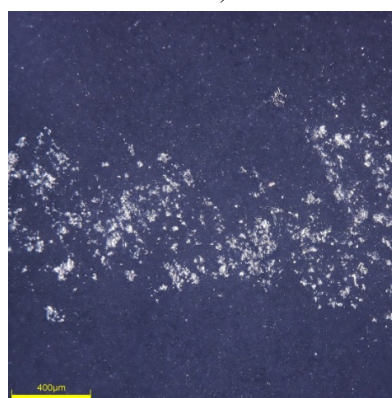
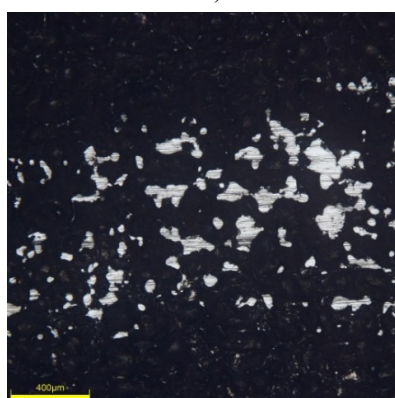
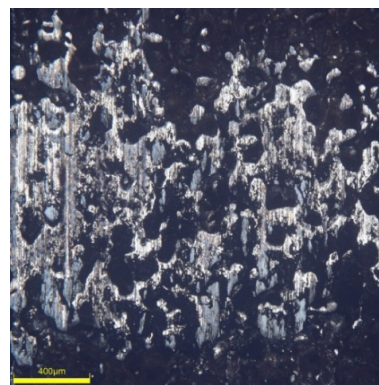
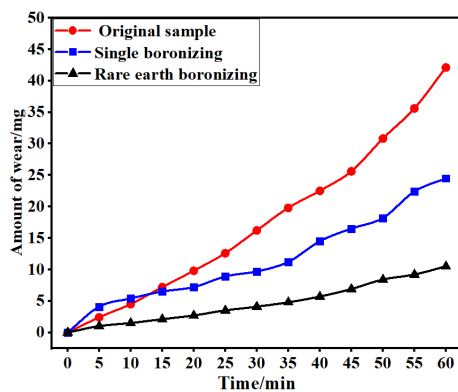


Fig.5. Friction performance of bearing forging die: (a) relationship between wear and wear time; (b) wear scar morphology of untreated bearing forging die; (c) wear scar morphology of ordinary boronizing sample of bearing forging die; (d) wear scar morphology of rare earth boronizing sample of bearing forging die; (e) friction coefficient

Рис.5. Характеристики трения ковочного штампа подшипника: (а) взаимосвязь между износом и временем износа; (б) морфология рубца износа необработанного штампа для поковки подшипника; (в) морфология рубца износа обычного борированного образца штампа для поковки подшипника; (г) морфология рубца износа образца борированного редкоземельного элемента штампа для поковки подшипника; д) коэффициент трения

The weight loss of single boronizing sample was large in the early stage, and gradually stabilized after 10 minutes. Because there are many pores in the sample layer after single boronizing, the roughness is large. During the operation of the friction pair, the roughness is slowly ground down, and the wear trend begins to slow down. In the 60 min friction test, the weight loss of the rare earth boronizing sample is only 1/4 of the original sample, and 2/5 of the weight loss of the single boronizing sample. If the wear resistance of the three groups of samples is measured by weight loss, the boron wear resistance of the three groups of samples from good to bad is: rare earth boronizing sample, single boronizing sample, original sample.

Figure 5 (b), (c) and (d) are the morphologies of wear marks of the three groups of samples after friction for 15 min at a load of 100 N. In Figure 5 (b), the wear marks show furrow characteristics, and the boronizing layer in the wear marks has local peeling and crack characteristics. Compared with Figure 5 (b), the wear marks in Figure 5 (c) and Figure 5 (d) are shallow and narrow, and the surface wear is lighter. After boronizing the bearing forging die, the width of the wear mark of the bearing forging die is obviously narrower than that of the bearing forging die, and the morphology of the wear mark changes greatly. The wear mark is shallow and smooth, and there is no penetration mark on the surface of the boronizing layer. After the rare earth boronizing treatment, the width of the wear mark of the rare earth boronizing sample becomes narrower obviously, and the morphology of the wear mark also changes greatly. This is because under the rare earth boronizing process conditions, the boron atom activity is enhanced, the boronizing layer and the matrix are more closely combined, and the fatigue wear is mainly on the whole.

It can be seen from Figure 5 (e) that the friction coefficient of bearing forging die matrix material is much larger than that of rare earth boronizing sample. In the initial stage, the friction coefficient of the matrix sample fluctuates around 0.85 with the increase of the friction test time, and reaches the maximum value of 0.96 at about 450 s. Then, the friction coefficient gradually stabilizes, and the average friction coefficient is 0.86. The friction curve of rare earth boronizing sample fluctuates in a small range around 0.24, and the friction coefficient does not increase sharply.

High temperature oxidation resistance

Due to the high working temperature of the bearing forging die (500-800 °C) [24], the high temperature oxidation resistance test of bearing forging die is carried out for the original sample,

single boronizing sample and rare earth boronizing sample at 800 °C × 8 h. In the experiment, the samples were taken out and cooled to room temperature every 1h before weighing, and the oxidation weight gain was calculated. Figure 5 shows the change curve of H13 steel's oxidation weight gain at high temperature at 800 °C. As shown in the Figure, the oxidation weight gain of the three groups of samples increases rapidly at first and then slows down as time goes by. This is because the oxide film is formed on the surface of the samples as time goes by, which can inhibit the further oxidation of metal. After 8 hours of oxidation test, the oxidative weight gain of rare earth boronizing is 68 % of the original sample, which is 95 % of that of single boronizing, which means that at high temperature, there is little difference in weight gain between the rare earth boronizing layer and the single boronizing layer, indicating that the addition of rare earth has little effect on the high temperature oxidation resistance of the boronizing layer at high temperature.

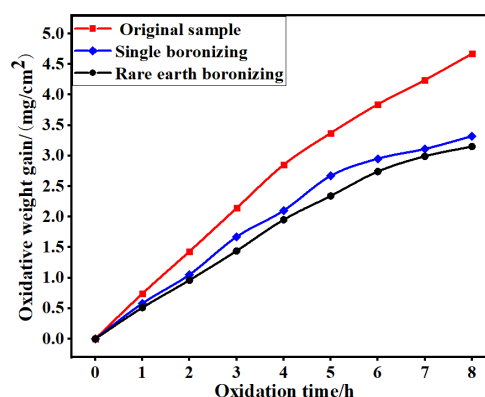


Fig.6. High temperature oxidation weight gain curve at 800 °C

Рис.6. Кривая увеличения веса при высокотемпературном окислении при 800 °C

Conclusions

In this paper, the microstructure and properties of the rare earth boronizing layer of the bearing forging die are studied. Through this method, the wear resistance and high temperature oxidation resistance and other properties of the bearing forging die are greatly improved. The results show:

(1) CeO₂ can improve the microstructure of the boronizing layer and make the boronizing layer more compact and uniform, thus improving the hardness of the boronizing layer. When 4 % CeO₂ is added, the microhardness of bearing forging die is 1612.69 HV (at the position of 60μm from the

surface), which is about 3 times higher than that of original sample.

(2) Rare earth boronizing significantly reduces the brittleness of the boronizing layer, because the added rare earth elements exist in the boronizing layer in the way of solid solution, which changes the valence electron structure of the boronizing layer.

(3) After rare earth boronizing, the surface friction performance of the bearing forging die has been greatly improved. The weight loss of the rare earth boronizing bearing forging die is only 1/4 of the original sample, and 2/5 of the weight loss of the single boronizing sample. The width of the wear scar is obviously narrowed, only local spalling phenomenon exists, and the friction coefficient is also reduced to 0.23. The high temperature oxidation resistance of the bearing forging die at 800 °C is improved compared with the original sample.

References

1. Wang, C. T., Bai, Z. T. & Jia, Y. C., et al. (2017). Development Status and Trend of Hot Stamping Die Steel. *Die Manufacturing*, 17(9), 93–97.
2. Wang, B., Zhao, X. F. & Li, W. Z., et al. (2018). Effect of nitrided-layer microstructure control on wear behavior of AISI H13 hot work die steel. *Applied Surface Science*, 431, 39–43.
3. Xia, S. W., Zuo, P. P. & Wu, X. C. (2017). Overview of the development of die-casting die steel at home and abroad. *Die Manufacturing*, 17(7), 93–99.
4. Xu, Y. M., Li, Q. & Luo, X. M. (2017). Several key points in the development of heat treatment technology in my country. *Metal Heat Treatment*, 42(4), 1–5.
5. Steffen, A. C., Michelle, S. M. & Paulo, C. S., et al. (2018). Tribocorrosion behavior of boronizing AISI 4140 steel. *Surface and Coatings Technology*, 352, 265–272.
6. Wang, F. F., Zhou, C. G. & Zheng, L. J., et al. (2017). Improvement of the corrosion and tribological properties of CSS-42L aerospace bearing steel using carbon ion implantation. *Applied Surface Science*, 392, 305–311.
7. Guryev, A. M., Krasnikov, K. A. & Zemlyakov, S. A., et al. (2021). Improvement of carbon steel scale resistance by combined titanizing and aluminizing from multilayer coatings. *Metallurgist*, 65(3), 433–438.
8. He, T. T., Zhang, B. Pg. & Li, M. L., et al. (2016). Research status of boronizing process of iron and steel materials. *Hot Working Technology*, 45(8), 19–24.
9. Guryev, A. M., Ivanov, S. G., Guryev, M. A. & Chernykh, E. V. (2021). The structure of the diffusion boride layer obtained as a result of the repair of a worn boride coating. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 18(1), 49–54. (In Russ.).
10. Liu, H. X., Yu, X. F. & Wei, Y. H., et al. (2020). Development and Heat Treatment Technology of Aviation Bearing Steel. *Aviation Manufacturing Technology*, 63(Z1), 94–101.
11. Guryev, A. M., Ivanov, S. G., Zemlyakov, S. A., Guryev, M. A., Chernykh, E. V. & Zheng, Q. (2020). Morphology and change in the distribution of the carbide phase during heat treatment of ShKh15 steel. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 17(4), 515–520. (In Russ.).
12. Yoon, T. J., Oh, M. H. & Shin, H. J., et al. (2017). Comparison of microstructure and phase transformation of laser-welded joints in Al-10wt%Si-coated boron steel before and after hot stamping. *Materials Characterization*, 128, 195–202.
13. Guryev, A. M., Ivanov, S. G. & Guryev, M. A., et al. (2022). Influence of the Composition of a Boron-Containing Active Medium in the Form of a Coating on the Structure and Properties of the Diffusion Layer of Titanium Parts. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 63(2), 184–189.
14. Mei, S., Zhang, Y. & Zheng, Q., et al. (2022). Compound Boronizing and Its Kinetics Analysis for H13 Steel with Rare Earth CeO₂ and Cr₂O₃. *Applied Sciences*, 12(7), 3636.
15. Dorina, K., János, D. & Tamás, F., et al. (2020). Investigation of the ASPN process of low alloy steel by using Ni or Cr coated active screens. *Surface and Coatings Technology*, 394, 125638.
16. Qi, Y. L., Cao, T. H. & Zong, H. X., et al. (2021). Enhancement of strength-ductility balance of heavy Ti and Al alloyed FeCoNiCr high-entropy alloys via boron doping. *Journal of Materials Science & Technology*, 75, 154–163.
17. Pu, S. J., Yang, H. P. & Wang, H. B., et al. (2015). Influence of rare earth on high temperature friction and wear properties of H13 steel solid boronizing layer. *Journal of Materials Research*, 29(7), 481–488.
18. Li, J. P., Wang, J. F. & Wang, P. (2020). Microstructure and anti-melt loss performance of H13 steel under different boronizing processes. *Mechanical Engineering Materials*, 44(S2), 29–33.

19. Cai, S. L., Xie, F. & Pan, J. W., et al. (2020). Alternating current electric field enhanced powder boron-aluminum co-infiltration process optimization based on boronizing. *Metal Heat Treatment*, 45(7), 194–197.

20. Peng, M.-J., et al. (2018). Characteristics of surface layers on Ti₆Al₄V alloy borided with CeO₂ near the transition temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 769, 1–9.

21. Zhu, Y. S., Li, W. Z. & Sun, Y. L., et al. (2016). Effect of rare earth addition on diffusion kinetics of borided TC21 DT titanium alloy. *Surface Engineering*, 29, 1062–1072.

22. Wang, D., et al. (2018). The effect of temperature and time on microstructure and friction performance of RE-borosulphurizing composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 344, 722–728.

23. Cao, X. M., Wen, M. & Han, W. X., et al. (1997). Modification of solid boronized layer by rare earth elements. *Chinese Journal of Rare Earth*, (4), 63–66.

24. Wang, J., Xu, Z. & Lu, X. (2020). Effect of the quenching and tempering temperatures on the microstructure and mechanical properties of H13 steel. *Journal of materials engineering and performance*, 29(3), 1849–1859.

Information about the authors

Q. Zheng – Post-Graduate Student, Wuhan Textile University, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

Sh. Mei – PhD, Professor, Wuhan Textile University.

X. Zhi – Graduate Student, Wuhan Textile University.

A. M. Guryev – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of department, I.I. Polzunov Altai State Technical University, Wuhan Textile University.

Y. Fan – Graduate Student, Wuhan Textile University.

B. D. Lygdenov – Doctor of Technical Sciences, Professor, East Siberia State University of Technology and Management, Wuhan Textile University.

M. A. Guryev – Candidate of Technical Sciences, Assistant professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

Список литературы

1. Wang C.T., Bai Z.T., Jia Y.C., et al. Development Status and Trend of Hot Stamping Die Steel // *Die Manufacturing*. 2017. V. 17, N 9. P. 93–97.

2. Wang B., Zhao X.F., Li W.Z., et al. Effect of nitrated-layer microstructure control on wear behavior of AISI H13 hot work die steel // *Applied Surface Science*. 2018. V. 431. P. 39–43.

3. Xia S.W., Zuo P.P., Wu X.C. Overview of the development of die-casting die steel at home and abroad // *Die Manufacturing*. 2017. V. 17, N 7. P. 93–99.

4. Xu Y.M., Li Q., Luo X.M. Several key points in the development of heat treatment technology in my country // *Metal Heat Treatment*. 2017. V. 42, N 4. P. 1–5.

5. Steffen A.C., Michelle S.M., Paulo C.S., et al. Tribocorrosion behavior of boronizing AISI 4140 steel // *Surface and Coatings Technology*. 2018. V. 352. P. 265–272.

6. Wang F.F., Zhou C.G., Zheng L.J., et al. Improvement of the corrosion and tribological properties of CSS-42L aerospace bearing steel using carbon ion implantation // *Applied Surface Science*. 2017. V. 392. P. 305–311.

7. Guryev A.M., Krasnikov K.A., Zemlyakov S.A., et al. Improvement of carbon steel scale resistance by combined titanizing and aluminizing from multilayer coatings // *Metallurgist*. 2021. V. 65, N 3. P. 433–438.

8. He T.T., Zhang B.Pg., Li M.L., et al. Research status of boronizing process of iron and steel materials // *Hot Working Technology*. 2016. V. 45, N 8. P. 19–24.

9. Гурьев А. М., Иванов С. Г., Гурьев М. А., Черных Е.В. Стрoение диффузионного боридного слоя, полученного в результате ремонта изношенного боридного покрытия // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2021. Т. 18, № 1. P. 49–54.

10. Liu H.X., Yu X.F., Wei Y.H., et al. Development and Heat Treatment Technology of Aviation Bearing Steel // *Aviation Manufacturing Technology*. 2020. V. 63, N Z1. P. 94–101.

11. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Земляков С.А., Гурьев М.А., Черных Е.В., Чжэн Ц. Морфология и изменение распределения карбидной фазы при термической обработке стали ШХ15 // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2020. Т. 17, № 4. P. 515–520.

12. Yoon T.J., Oh M.H., Shin H.J., et al. Comparison of microstructure and phase transformation of laser-welded joints in Al-10wt%Si-coated boron steel before and after hot stamping // *Materials Characterization*. 2017. V. 128. P. 195–202.
13. Guryev A.M., Ivanov S.G., Guryev M.A., et al. Influence of the Composition of a Boron-Containing Active Medium in the Form of a Coating on the Structure and Properties of the Diffusion Layer of Titanium Parts // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2022. V. 63, N 2. P. 184–189.
14. Mei S., Zhang Y., Zheng Q., et al. Compound Boronizing and Its Kinetics Analysis for H13 Steel with Rare Earth CeO₂ and Cr₂O₃ // *Applied Sciences*. 2022. V. 12, N 7. 3636.
15. Dorina K., János D., Tamás F., et al. Investigation of the ASPN process of low alloy steel by using Ni or Cr coated active screens // *Surface and Coatings Technology*. 2020. V. 394. 125638.
16. Qi Y.L., Cao T.H., Zong H.X., et al. Enhancement of strength-ductility balance of heavy Ti and Al alloyed FeCoNiCr high-entropy alloys via boron doping // *Journal of Materials Science & Technology*. 2021. V. 75. P. 154–163.
17. Pu S.J., Yang H.P., Wang H.B., et al. Influence of rare earth on high temperature friction and wear properties of H13 steel solid boronizing layer // *Journal of Materials Research*. 2015. V. 29, N 7. P. 481–488.
18. Li J.P., Wang J.F., Wang P. Microstructure and anti-melt loss performance of H13 steel under different boronizing processes // *Mechanical Engineering Materials*. 2020. V. 44, N S2. P. 29–33.
19. Cai S.L., Xie F., Pan J.W., et al. Alternating current electric field enhanced powder boron-aluminum co-infiltration process optimization based on boronizing // *Metal Heat Treatment*, 2020. V. 45(07). P. 194–197.
20. Peng M.-J., et al. Characteristics of surface layers on Ti₆Al₄V alloy borided with CeO₂ near the transition temperature // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. V. 769. P. 1–9.
21. Zhu Y.S., Li W.Z., Sun Y.L., et al. Effect of rare earth addition on diffusion kinetics of borided TC21 DT titanium alloy // *Surface Engineering*. 2016. V. 29. P. 1062–1072.
22. Wang D., et al. The effect of temperature and time on microstructure and friction performance of RE-borosulphurizing composite coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2018. V. 344. P. 722–728.
23. Cao X.M., Wen M., Han W.X., et al. Modification of solid boronized layer by rare earth elements // *Chinese Journal of Rare Earth*. 1997. N 4. P. 63–66.
24. Wang J., Xu Z., Lu X. Effect of the quenching and tempering temperatures on the microstructure and mechanical properties of H13 steel // *Journal of materials engineering and performance*. 2020. V. 29, N 3. P. 1849–1859.

Информация об авторах

Ц. Чжэн – аспирант Уханьского текстильного университета, Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Ш. Мэй – профессор Уханьского текстильного университета.

С. Чжи – магистрант Уханьского текстильного университета.

А. М. Гурьев – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова; профессор Уханьского текстильного университета.

Ю. Фань – магистрант Уханьского текстильного университета.

Б. Д. Лыгденов – доктор технических наук, профессор Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления; профессор Уханьского текстильного университета.

М. А. Гурьев – кандидат технических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

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

Статья поступила в редакцию 08.07.2022; одобрена после рецензирования 15.07.2022; принята к публикации 22.07.2022.

The article was received by the editorial board on 08 July 22; approved after reviewing on 15 July 22; accepted for publication on 22 July 22.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 669.245

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.012

ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО СОЕДИНЕНИЯ ИЗ РАЗНОИМЕННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ ЭК61 и ЭП975**Эльвина Венеровна Галиева^{1†}, Аэрика Артуровна Бикмухаметова²,
Венер Анварович Валитов³**^{1, 2, 3} Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Степана Халтурина 39, 450001, Уфа, Россия¹ galieva_elvina_v@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-1074-6274>² bikmukhametova_aa@mail.ru³ valitov_va@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1349-6047>

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследования микроструктуры, энергодисперсионного анализа и механических свойств твердофазных соединений после сварки давлением разноименных сплавов на основе никеля в комбинации ЭК61//ЭП975. Сварка давлением проводилась в вакууме при температуре 925 °С и начальной скорости деформации 10^{-4} с⁻¹ по схеме одноосного сжатия. Условия сварки давлением соответствовали условиям проявления низкотемпературной сверхпластичности для сплава ЭК61. По результатам исследований было установлено, что между сплавами в результате взаимной диффузии элементов формируется переходная зона диффузионного взаимодействия протяженностью до 20 мкм. Прочность сварных образцов при температуре 650 °С составляет 0,51 от прочности никелевого сплава ЭК61, а при комнатной температуре 0,64. В структуре сплава ЭК61 после сварки давлением наблюдались существенные изменения: произошло частичное растворение δ-фазы и укрупнение матричных зерен γ-фазы. В более жаропрочном сплаве ЭП975 структура стабильна. Изменений не произошло, размер матричных зерен γ-фазы и относительно крупных частиц γ'-фазы остается неизменным. Таким образом, показано, что метод сварки давлением является эффективным методом получения твердофазных соединений из жаропрочных сплавов с различным типом упрочнения.

Ключевые слова: микроструктура, ультрамелкозернистый, сверхпластичность, сварка давлением, твердофазное соединение, жаропрочный никелевый сплав.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Стипендии Президента РФ (СП-4002.2022.1). Микроструктурные исследования и эксперименты проводились на базе центра коллективного пользования ИПСМ РАН "Структурные и физико-механические исследования материалов".

Для цитирования: Галиева Э.В. Бикмухаметова А.А., Валитов В.А. Формирование твердофазного соединения из разноименных сплавов на основе никеля ЭК61 и ЭП975 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 3. С. 394–401. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.012.

Original article

FORMATION OF SOLID-PHASE JOINT FROM EK61 AND EP975 NICKEL-BASED SUPERALLOYS**Elvina V. Galieva^{1†}, Aerika A. Bikmukhametova², Vener A. Valitov³**^{1, 2, 3} Institute for Metals Superplasticity Problems of the RAS, 39, Khalturina Str., Ufa, 450001, Russia¹ galieva_elvina_v@mail.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-1074-6274>² bikmukhametova_aa@mail.ru³ valitov_va@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1349-6047>

Abstract. This paper presents the results of a study of the microstructure, energy dispersive analysis, and mechanical properties of solid-state joints after pressure welding of dissimilar nickel-based superalloys in the EK61//EP975 combination. Pressure welding was carried out in vacuum at a temperature of 925 °C and an initial strain rate of 10^{-4} s^{-1} according to the uniaxial compression scheme. The pressure welding conditions correspond to the conditions for the manifestation of low-temperature superplasticity for the EK61 superalloy. According to the results of the studies, it was found that a transition zone of diffusion interaction with a length of up to 20 μm is formed between the alloys as a result of mutual diffusion of elements. The strength of welded samples at a temperature of 650 °C is 0.51 of the strength of the EK61, and at room temperature 0.64. Significant changes are observed in the structure of the EK61 superalloy after pressure welding: the dissolution of the δ -phase and the coarsening of the matrix grains of the γ -phase occur. As for the more heat-resistant EP975 superalloy, the structure is stable. There were no changes, the size of the matrix grains of the γ -phase and relatively large particles of the γ' -phase remains unchanged. Thus, it has been shown that the pressure welding is an effective method for obtaining solid-state joints from heat-resistant superalloys with different types of hardening.

Keywords: microstructure, ultrafine-grained, superplasticity, pressure welding, solid-state joint, heat-resistant nickel-based superalloy.

Acknowledgments: This work was financially supported by a Scholarship of the Russian Federation President (SP-4002.2022.1). Electron microscopic studies and experiments were carried out on the facilities of shared services center of IMSP RAS "Structural and Physical-Mechanical Studies of Materials".

For citation: Galieva, E. V., Bikmukhametova, A. A. & Valitov, V. A. (2022). Formation of solid-phase joint from EK61 and EP975 nickel-based superalloys. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 3(19), 394–401. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.012.

Введение

Известно [1-14], что из жаропрочных никелевых сплавов изготавливают большинство рабочих и сопловых лопаток, дисков и других деталей, которые широко применяются в авиационных газотурбинных двигателях. Выделение в таких сложнoleгированных сплавах когерентных частиц упрочняющих фаз, например, типа Ni_3Nb , или $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ обеспечивает достижение требуемого уровня жаропрочности, но приводит к резкому снижению технологической пластичности. Поэтому для изготовления деталей из жаропрочных никелевых сплавов целесообразно применение перспективной технологии сверхпластической деформации, реализация которой возможна посредством формирования в сплавах ультрамелкозернистой структуры [5-7, 9].

Анализ современных тенденций развития мирового и российского авиадвигателестроения свидетельствует, что наиболее актуальными являются проблемы повышения экономичности производства и энергоэффективности газотурбинных двигателей. Первая проблема в значительной степени может быть решена за счет разработки и внедрения новых ресурсосберегающих технологий, в том числе, основанных на использовании эффекта сверхпластичности. Другая проблема повышения энергоэффективности может быть решена не только за счет создания новых композиций высокотемпера-

турных материалов с повышенными характеристиками жаропрочных свойств [15-23], но и за счет разработки и внедрения новых технических решений, связанных с применением в конструкции газотурбинного двигателя биметаллических деталей, например, «диск-вал», что позволит повысить энергоэффективность [20-23].

Одним из наиболее перспективных методов получения биметаллических соединений является сварка давлением (СД) с использованием сверхпластической деформации, которая позволяет получать твердофазные соединения из различных сплавов [21-25]. При этом достаточным условием, для получения качественного соединения, является проявление эффекта СП хотя бы в одном из соединяемых материалов [21-25]. Использование сварных конструкций приводит не только к экономии металла, но и к снижению веса получаемых деталей. Однако, существует проблема соединения разноименных сплавов, так как возможно появление хрупких включений в зоне шва [19, 20]. В связи с этим большое внимание уделяется исследованиям, которые направлены на получение качественных неразъемных соединений из жаропрочных никелевых сплавов, а также на разработку инновационных методов изготовления биметаллических деталей с требуемым комплексом эксплуатационных свойств.

В связи с вышеизложенным целью данной работы является исследование микроструктуры

и свойств твердофазных соединений, полученных методом СД в условиях сверхпластичности из разноименных жаропрочных никелевых сплавов в сочетании ЭК61 и ЭП975.

Материалы и методики исследований

Материалами для исследований были выбраны жаропрочные деформируемые поликристаллические никелевые сплавы ЭК61 и ЭП975. Химический состав указанных сплавов приведен в таблице 1 [22, 23]. Необходимо отметить, что отечественный деформируемый сплав ЭК61 (ХН58МБЮД) является представителем жаропрочных сплавов, упрочняемых γ'' -фазой [26-28]. Этот сплав является наиболее близким по химическому и фазовому составу аналогом зарубежного сплава Inconel 718, который согласно работе [2] относится к железоникелевым сплавам из-за высокого содержания железа, хотя в обоих сплавах ЭК61 и Inconel 718 содержание никеля составляет более 50 %. Сплав ЭП975 – является одним из самых жаропроч-

ных деформируемых никелевых сплавов, не имеющий аналогов [8, 29]. В заготовках из сплава ЭК61 методом всесторонней изотермическойковки с понижением температуры обработки в интервале 950-850 °С была сформирована ультрамелкозернистая структура типа субмикродуплекс с размером зерен γ (твердый раствор легирующих элементов в никеле) и δ (интерметаллидная фаза Ni_3Nb)-фаз менее 1 мкм (рис.1а) [25]. Объемная доля δ -фазы составляет 25 %. При этом необходимо отметить, что в исходном состоянии в крупных зернах матричной γ -фазы равномерно выделены частицы упрочняющей γ'' -фазы (интерметаллидная фаза Ni_3Nb). Далее при деформационно-термической обработки она трансформируется в термически более стабильную δ -фазу. В заготовках из сплава ЭП975 было сформировано мелкозернистое состояние типа микродуплекс в результате проведения предварительной высокотемпературной деформационной термической обработки в интервале температур 1130-1100 °С.

Таблица 1. Химический состав исследуемых сплавов ЭК61 и ЭП975

Table 1. Chemical composition of the studied alloys EK61 and EP975 [20, 21]

Сплав	Co	Cr	Mo	W	Al	Nb	Ti	Fe	V	Cu	Ni
ЭК61	–	16,6	3,9	–	1	5	0,8	15	0,5	0,4	Осн.
ЭП975	15,5	8,2	1,2	10,2	4,8	1,5	2,4	–	–	–	Осн.

Размер зерен γ и γ' (интерметаллидная фаза $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{Ti})$)-фаз составляет 7-8 мкм и 2-3 мкм соответственно (рис.1в). В теле зерен матричной γ -фазы в процессе охлаждения с температуры

деформации до комнатной дополнительно выделены когерентные дисперсные ($\sim 0,4$ мкм) частицы γ' -фазы, которые являются упрочняющими.

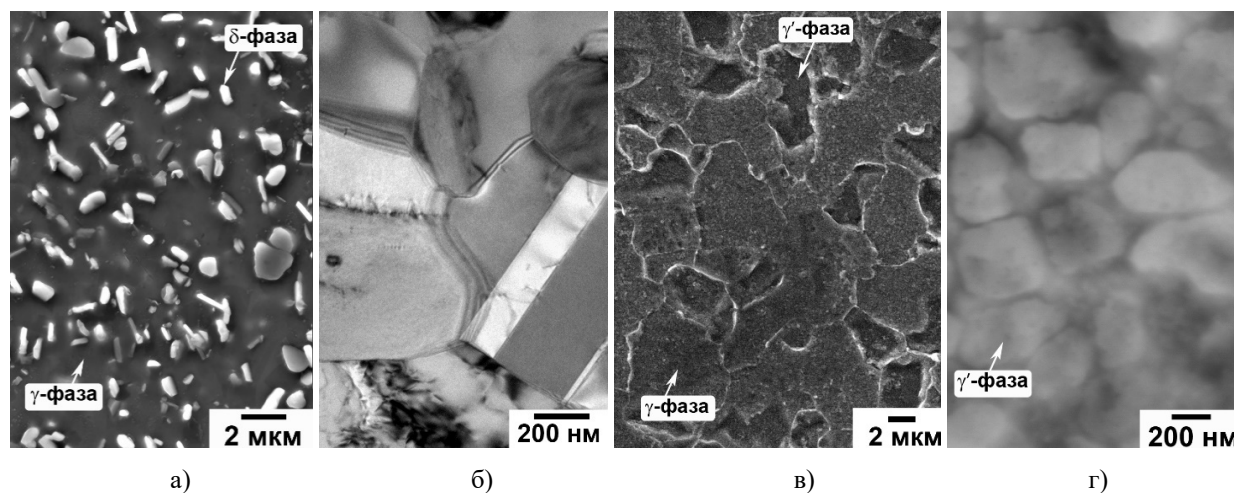


Рис.1. Исходная микроструктура сплавов ЭК61 (а, б) и ЭП975 (в, г)

Fig.1. The initial microstructure of the EK61 (a, b) and EP975 (c, d) superalloys

Эксперименты по сварке давлением в условиях сверхпластичности одного из соединяемых материалов осуществляли на образцах цилиндрической формы с размерами: диаметром $d_0 = 15,7$ мм для обоих сплавов и высотой $h_0 = 20$ мм для сплава ЭК61 и 15 мм для сплава ЭП975. Химический состав сплавов представлен в таблице 1.

Микроструктурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе Mira 3LMH (TESCAN, Чехия).

Сварку давлением проводили на испытательной машине Shenck Trebel типа RMS100, оснащенной оригинальной установкой для высокотемпературной сварки давлением УВСД-1, при температуре 925 °С и начальной скорости деформации 10^{-4} с $^{-1}$. Образцы пар ЭК61//ЭП975 помещали в герметичный контейнер из нержавеющей стали, в котором был создан вакуум ($2 \cdot 10^{-3}$ Па).

Тонкую структур изучали с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000EX при ускоряющем напряжении

160 кВ. Энергодисперсионный анализ (ЭДА) проводили на растровом электронном микроскопе Vega 3SBH (TESCAN, Чехия).

Прочность твердофазных соединений ЭК61//ЭП975 при повышенной (650 °С) и комнатной температурах оценивалась в сравнении с менее прочным сплавом. Механические испытания проводили на испытательной машине INSTRON.

Результаты и их обсуждение

На рис.2а представлена микроструктура зоны твердофазного соединения (ТФС) из разноименных никелевых сплавов в сочетании ЭК61//ЭП975, полученного СД при $T = 925$ °С. В зоне твердофазного соединения, обозначенного белыми стрелками на рис.2а, в местах, где со стороны сплава ЭП975 в контакт приходит γ -фаза линия соединения на шлифе незначительно изгибается, а где более прочная γ' -фаза линия прямая (рис.2а).

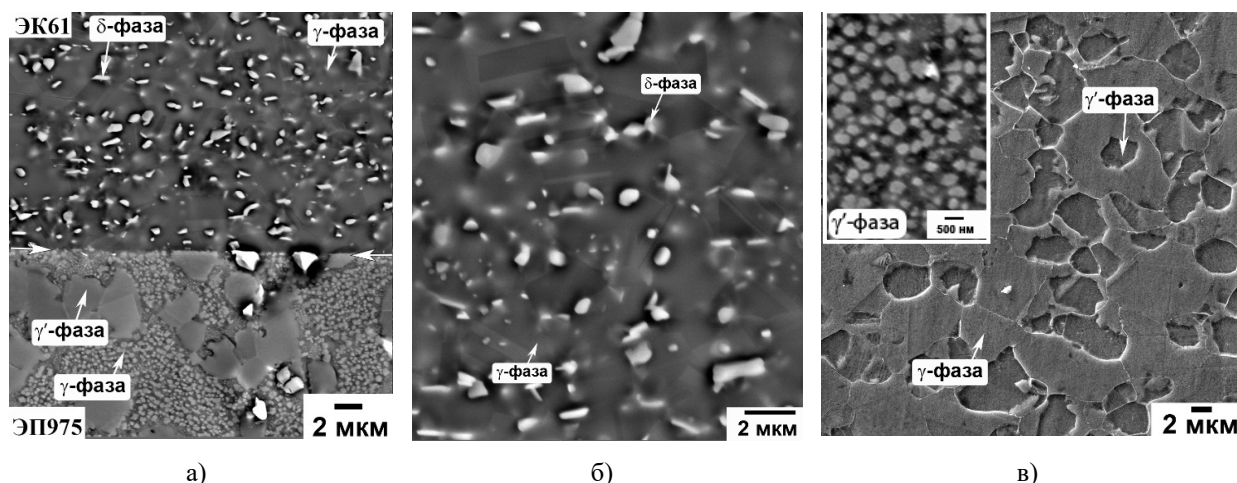


Рис.2. Микроструктура сварных образцов сплавов в сочетании ЭК61//ЭП975: а) зона ТФС, б) ЭК61, в) ЭП975

Fig.2. Microstructure of welded samples in combination of EK61//EP975: a) solid-phase joint, b) EK61, c) EP975

В целом в основном вся деформация локализуется в менее прочном сплаве ЭК61, в котором перед сваркой была сформирована ультрамелкозернистая структура (размер зерен и фаз менее 1 мкм). Сверхпластичность в сплаве ЭК61 с такой структурой в этом случае проявляется в интервале температур $T = 750-925$ °С. То есть температура сварки давлением соответствует верхней температурной границе проявления сверхпластичности в сплаве ЭК61 с УМЗ структурой.

После сварки давлением были обнаружены следующие изменения микроструктуры в сплаве ЭК61. Произошло частичное растворение δ -фазы, относительная доля которой после сварки уменьшилась в 2 раза по сравнению с исходным состоянием. По-видимому, это привело к укрупнению зерен γ -фазы, средний размер которых составил 1,5 мкм.

В структуре сохранились отдельные крупные частицы δ -фазы, их размер не превышал 1,2 мкм в длину и 0,8 мкм в ширину (рис.2б). Таким образом, успешно удалось соединить два

жаропрочных никелевых сплава, имеющих различный тип упрочняющей фазы.

Более жаропрочный сплав ЭП975 практически не деформировался, морфология и размер фаз в сплаве ЭП975 не изменились по сравнению с исходной структурой (рис.2в). Вероятно, это связано с тем, что температура сварки ($T = 925 \text{ }^\circ\text{C}$) на $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ниже стандартной температуры старения сплава ЭП975 ($T=950 \text{ }^\circ\text{C}$).

В теле зерен γ -фазы также, как и в исходном состоянии после охлаждения с температуры сварки давлением до комнатной температуры аналогично, как и для исходного состояния наблюдаются вторичные частицы γ' -фаз (рис.2в в белой рамке).

В твердофазном соединении ЭК61/ЭП975 в зоне шва были обнаружены округлые поры,

выделенные в виде отдельных цепочек, относительная протяженность которых не превышает 20%. На рис.3 представлены результаты энергодисперсионного анализа, по данным которого установлено, что наблюдается диффузия кобальта и алюминия из сплава ЭП975 в сплав ЭК61 и встречная диффузия железа и хрома. Таким образом, формируется зона диффузионного взаимодействия, ширина которой не превышает 20 мкм. Анализ результатов механических испытаний показал, что прочность твердофазных соединений из разноименных сплавов ЭК61/ЭП975 составляет 0,64 от прочности сплава ЭК61 при комнатной температуре ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) и 0,51 при $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ (Таблица 2). Разрушение в сварных образцах произошло по зоне ТФС.

Таблица 2. Механические свойства сварных соединений и сплавов ЭК61 и ЭП975

Table 2. Mechanical properties of welded joints and alloys EK61 and EP975

	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	T, $^\circ\text{C}$
ТФС	908	633	1	650
ЭК61	1418	1166	18	
ЭП975	1459	916	7	
ТФС	664	621	1	20
ЭК61	1299	783	12	
ЭП975	1687	1000	14	

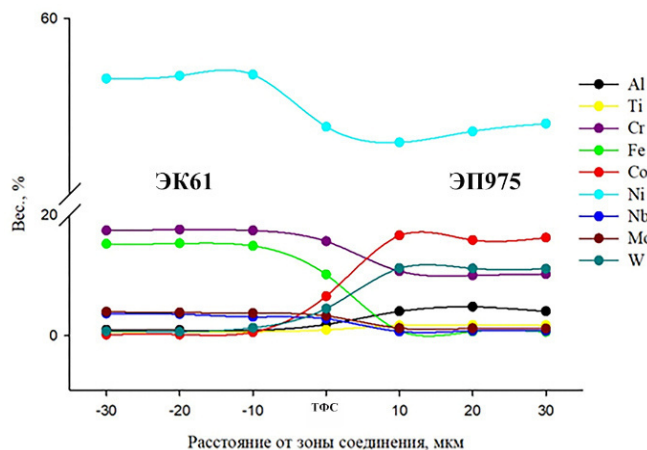


Рис.3. Распределение легирующих элементов в зоне ТФС сплавов в сочетании ЭК61//ЭП975

Fig.3. Microstructure of the solid-state joint of superalloys in EK61//EP975 combination

Заключение

Экспериментально установлено, что сварка давлением в условиях сверхпластичности является эффективным методом для получения неразъемных соединений из разноименных жаро-

прочных никелевых сплавов ЭК61 и ЭП975 с различным типом упрочняющей фазы.

Показано, что между сплавами, в результате взаимной диффузии элементов, формируется переходная зона диффузионного взаимодействия, ширина которой составляет 20 мкм.

Установлено, что прочность полученного ТФС в сочетании сплавов ЭК61//ЭП975 при комнатной температуре составляет ~ 0,64, а при 650 °С равно 0,51 от прочности сплава ЭК61.

Список литературы

1. Кишкин С.Т. Создание, исследование и применение жаропрочных сплавов: Избранные труды (К 100-летию со дня рождения). М. Наука, 2006. 407 с.
2. Симс Ч., Столофф Т., Хагель В. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. М. Металлургия, 1995. 568 с.
3. Reed R.C. The superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge University Press, 2006. 372 p.
4. Логунов А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. М. ООО «Издательский дом «Газотурбинные технологии», 2017. 854 с.
5. Кайбышев О.А. Сверхпластичность промышленных сплавов. М.: Металлургия, 1984. 280 с.
6. Мулюков Р.Р., Имаев Р.М., Назаров А.А. и др. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: эксперимент, теория, технологии. М.: Наука, 2014. 284 с.
7. Кайбышев О.А., Утяшев Ф.З. Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов М.: Наука, 2002. 438 с.
8. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакградзе М.М., Летников М.Н., Мазлов И.С. Применение новых деформируемых никелевых сплавов для перспективных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы. 2017. № 5. С. 116–129.
9. Валитов В.А. Деформационно-термическая обработка – эффективный метод получения ультрамелкозернистой и нанокристаллической структуры в жаропрочных никелевых сплавах // Письма о материалах. Т. 3, № 1. С. 50–55.
10. Оспенникова О.Г. Тенденции создания жаропрочных никелевых сплавов низкой плотности с поликристаллической и монокристаллической структурой (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2016. Т. 40, № 1. С. 3–19.
11. Ehsan Ghassemali Encyclopedia of Materials // Metals and Alloys. 2022. V. 4. P. 129.
12. Chamanfar A., Valberg H.S., Templin B., Plumeri J.E., Misiolek W.Z. Development and validation of a finite-element model for isothermal forging of a nickel-base superalloy // Materialia. 2019. V. 6. 100319.
13. Satheesh Kumar S.S., Raghu T., Bhat-tacharjee P.P., Appa Rao G., Borah U. Evolution of microstructure and microtexture during hot deformation in an advanced P/M nickel base superalloy // Materials Characterization. 2018. V. 146. P. 217–236.
14. Akca E., Gursel A. A review on superalloys and IN718 nickel-based INCONEL superalloy // Periodicals of engineering and natural sciences, 2015. V. 3, N 1. P. 15–27.
15. Каракозов Э.С. Сварка металлов давлением. М.: Машиностроение, 1986. 280 с.
16. Магеррамова Л.А. Применение биметаллических блисков, изготавливаемых методом ГИП из гранулируемых и литейных никелевых суперсплавов, для увеличения надежности и ресурса газовых турбин // Вестник УГАТУ. 2011. Т. 15, № 4(44). С. 33–38.
17. Бычков В.М., Селиванов А.С., Медведев А.Ю., Супов В.А., Большаков Б.О., Гринь Р.Р., Мусин Ф.Ф. Исследование свариваемости жаропрочного никелевого сплава ЭП742 методом линейной сварки трением // Вестник УГАТУ. 2012. Т. 16, № 7(52). С. 112–116.
18. Люшинский А.В. Диффузионная сварка разнородных материалов. М.: Академия, 2006. 208 с.
19. Люшинский А.В., Николич Е.В., Жлоба А.А., Харьковский С.В. Диффузионная сварка жаропрочных сплавов на никелевой основе // Сварочное производство. 2014. № 5. С. 25–28.
20. Лутфуллин Р.Я. Сверхпластичность и твердофазное соединение наноструктурированных материалов. Часть I. Влияние размера зерна на твердофазную свариваемость сверхпластичных сплавов // Письма о материалах. 2011. Т. 1. С. 59–64.
21. Лутфуллин Р.Я. Мухаметрахимов М.Х., Валитов В.А., Мухтаров Ш.Х., Классман П.А., Астанин В.В. Наноструктурирование и твердофазная сварка труднообрабатываемых сплавов // Перспективные материалы. 2011. № 12. С. 295–300.
22. Поварова К.Б., Валитов В.А., Овсепян С.В., Дроздов А.А., Базылева О.А., Валитова Э.В. Изучение свойств и выбор сплавов для дисков с лопатками («Блисков») и способа их соединения // Металлы. 2014. № 5. С. 61–70.
23. Valitova E.V., Lutfullin R.Ya., Mukhametrahimov M.Kh., Valitov V.A., Akhunova A.Kh., Dmitriev S.V. Pressure welding of nickel-based 58Ni–Cr–Mo–B–Al–Cu alloy under low-temperature superplasticity conditions Letters on materials. 2014. V. 4, N 4. P. 291–294.

24. Бикмухаметова А.А., Галиева Э.В., Ахунова А.Х. Физическое и компьютерное моделирование влияния рельефа поверхности при сварке давлением никелевых сплавов // Сборник трудов секции «Механика и моделирование материалов и технологий» Международной молодёжной научной конференции «XLV Гагаринские чтения», 2019. С. 23–25.

25. Валитова, Э.В., Лутфуллин Р.Я., Мухаметрахимов М.Х., Валитов В.А. Формирование ультрамелкозернистой и нанокристаллической структуры методами интенсивной пластической деформации в никелевом сплаве ХН58МБЮД // Перспективные материалы, 2013. № 15. С. 35–39.

26. Шлямнев А.П. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы: Справочник / А. П. Шлямнев [и др.]. М.: Проммет-сплав, 2008. 336 с.

27. Дисперсионно-твердеющий свариваемый сплав на основе никеля [Текст] : пат. 99111620 Рос. Федерация : МПК, С22С 19/05 (2000.01) / Ю. А. Пестов, В. Н. Семенов, В. И. Новиков, Б. А. Козыков, К. И. Недашковский, Е. А. Кукин, Г. Г. Деркач, Ю. В. Мовчан, Б. И. Каторгин, В. К. Чванов, Н. А. Сорокина, В. П. Степанов, Л. С. Булавина, Ю. И. Русинович, И. А. Расторгуева, В. П. Пономарева ; заявитель и патентообладатель ОАО «Научно-производственное объединение энергетического машиностроения им. академика В. П. Глушко ; N 99111620/02 ; заявл. 02.06.99, опубл. 27.04.01.

28. Полянский А.М. Полянский В.М. Структурные изменения в сплаве ЭК-61 в условиях циклической деформации при повышенной температуре // Новости Материаловедения. Наука и техника, 2015. № 6. С. 44–53.

29. Ломберг Б.С. Жаропрочные деформируемые сплавы для дисков ГТД и перспективы их развития // Авиационная промышленность, 1984. № 5.

Информация об авторах

Э. В. Галиева – кандидат технических наук, научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

А. А. Бикмухаметова – аспирант Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

В. А. Валитов – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН.

References

1. Kishkin, S. T. (2006). Creation, research and application of heat-resistant alloys: Selected works (To the 100th anniversary of the birth). M.: Nauka. P. 407. (In Russ.).

2. Sims, C., Stoloff, T. & Hagel, W. (1987). Superalloys II: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power. New York NY: Wiley. P. 640.

3. Reed, R. C. (2006). The superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge University Press. P. 372.

4. Logunov, A.V. (2017). Heat-resistant nickel alloys for blades and disks of gas turbines. Moscow, LLC Publishing House Gas Turbine Technologies. P. 854. (In Russ.).

5. Kaibyshev, O. A. (1984). Superplasticity of industrial alloys. M.: Metallurgy. P. 280. (In Russ.).

6. Mulyukov, R. R., Imayev, R. M., Nazarov, A. A. & et al. (2014). Superplasticity of ultrafine-grained alloys: Experiment, theory, technologies. M. Nauka. P. 284 (In Russ.).

7. Kaibyshev, O. A. & Utyashev, F. Z. (2002). Superplasticity, structure refinement and processing of hard-to-form alloys. M.: Nauka. P. 438. (In Russ.).

8. Lomberg, B. S., Ovsepyan, S. V., Bakgradze, M. M., Letnikov, M. N., & Mazlov I. S. (2017). Application of new wrought nickel alloys for advanced gas turbine engines. *Aviation materials*, (S), 116–129.

9. Valitov, V. A. (2013). Deformational heat treatment – as an effective way for producing ultrafinegrained and nanocrystalline structures in heat-resistant nickel based alloys. *Letters on Materials*, 3(1), 50–55. (In Russ.).

10. Ospennikova, O. G. (2016). Trends in the creation of low-density heat-resistant nickel alloys with polycrystalline and single-crystal structure (review). *Aviation materials and technologies*, 40(1), 3–19. (In Russ.).

11. Ehsan Ghassemali (2022). Encyclopedia of Materials. *Metals and Alloys*, 4, 129.

12. Chamanfar, A., Valberg, H. S., Templin, B., Plumeri, J. E. & Misiolek, W. Z. (2019). Development and validation of a finite-element model for isothermal forging of a nickel-base superalloy. *Materialia*, 6, 100319.

13. Satheesh Kumar, S. S., Raghu, T., Bhattacharjee, P. P., Appa Rao, G. & Borah, U. (2018). Evolution of microstructure and microtexture during hot deformation in an advanced P/M nickel base superalloy. *Materials Characterization*, 146, 217–236.

14. Akca, E. & Gursel, A. (2015). A review on superalloys and IN718 nickel-based INCONEL superalloy. *Periodicals of engineering and natural sciences*, 3 (1), 15–27.
15. Karakozov, E. S. (1986). Pressure welding of metals. M.: Mashinostroenie. P. 280. (In Russ.).
16. Magerramova, L. A. (2011). The use of bimetallic blisks, produced by HIP from granulated and cast nickel superalloys, to increase the reserve of resources and gas turbines. *Vestnik USATU*, 15(4), 33–38. (In Russ.).
17. Bychkov, V. M., Selivanov, A. S., Medvedev, A. Yu., Supov, V. A., Bolshakov, B. O., Grin, R. R. & Musin, F. F. (2012). Investigation of the weldability of the heat-resistant nickel alloy EP742 by the method of linear friction welding. *Vestnik USATU*, 16(7), 112–116. (In Russ.).
18. Lyushinsky, A.V. (2006). Diffusion welding of dissimilar materials. M.: Academy. P. 208. (In Russ.).
19. Lyushinsky, A. V., Nikolic, E. V., Zhloba, A. A. & Kharkovsky, S. V. (2014). Diffusion welding of nickel-based heat-resistant alloys. *Welding production*, (5), 25–28. (In Russ.).
20. Lutfullin, R. Ya. (2011). Superplasticity and solid-phase bonding of nanostructured materials. Part I. Influence of grain size on solid-phase weldability of superplastic alloys. *Letters on Materials*, (1), 59–64. (In Russ.).
21. Lutfullin, R. Ya. Mukhametrakhimov, M. Kh., Valitov, V. A., Mukhtarov, Sh. Kh., Klassman, P. A. & Astanin, V. V. (2011). Nanostructuring and solid-phase welding of hard-to-machine alloys. *Perspektivnye materialy*, (12), 295–300. (In Russ.).
22. Povarova, K. B. Valitov, V. A., Obsepyan, S. V., Drozdov, A. A., Bazyleva, O. A. & Valitova, E. V. (2014). Study of the properties and the choice of alloys for bladed disks (Blisks) and a method for their joining. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2014(9), 733–741.
23. Valitova, E. V. Lutfullin, R. Ya., Mukhametrakhimov, M. Kh., Valitov, V. A., Akhunova, A. Kh. & Dmitriev, S. V. (2014). Pressure welding of nickel-based 58Ni–Cr–Mo–B–Al–Cu alloy under low-temperature superplasticity conditions. *Letters on materials*, 4(4), 291–294.
24. Bikmukhametova, A. A. Galieva, E. V. & Akhunova, A. Kh. (2019). Physical and computer modeling of the effect of surface relief in pressure welding of nickel alloys. *Proceedings of the section "Mechanics and modeling of materials and technologies" International Youth Scientific Conference «XLV Gagarin Readings»*, 23–25. (In Russ.).
25. Valitova, E. V. Lutfullin, R. Ya., Mukhametrakhimov, M. Kh. & Valitov, V. A. (2013). Formation of ultrafine-grained and nanocrystalline structure by methods of severe plastic deformation in nickel alloy XN58MBYuD. *Perspective materials*, 15, 35–39. (In Russ.).
26. Shlyamnev, A. P. & et al. (2008). Corrosion-resistant, heat-resistant and high-strength steels and alloys: a Handbook. M.: Prommet-alloy, P. 336. (In Russ.).
27. Dispersion-hardening weldable nickel-based alloy: Pat. 99111620 Ros. Federation: IPC, C22C 19/05 (2000.01) / Yu. A. Pestov, V. N. Semenov, V. I. Novikov, B. A. Kozykov, K. I. Neshkovsky, E. A. Kukin, G. G. Derkach, Yu. V. Movchan, B. I. Katorgin, V. K. Chvanov, N. A. Sorokina, V. P. Stepanov, L. S. Bulavina, Yu. I. Rusinovich, I. A. & Rastorguev, V. P. Ponomarev; applicant and patent holder JSC "Scientific and production association of power engineering them. Academician V.P. Glushko; N 99111620/02; dec. 06/02/99, publ. 04/27/01. (In Russ.).
28. Polyansky, A. M. & Polyansky, V. M. (2015). Structural changes in the EK–61 alloy under conditions of cyclic deformation at elevated temperature. *News of Materials Science. Science and technology*, 6, 44–53. (In Russ.).
29. Lomberg, B. S. (1984). Heat-resistant wrought alloys for GTE disks and prospects for their development. *Aviation industry*, 5. (In Russ.).

Information about the authors

E. V. Galieva – Candidate of Technical Sciences, Researcher at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the RAS.

A. A. Bikmukhametova – Post-Graduate student at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the RAS.

V. A. Valitov – Doctor of Technical Sciences, Leading Researcher at the Institute for Metals Superplasticity Problems of the RAS.

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

Статья поступила в редакцию 30.06.2022; одобрена после рецензирования 08.07.2022; принята к публикации 14.07.2022.

The article was received by the editorial board on 30 June 22; approved after reviewing on 08 July 22; accepted for publication on 14 July 22.

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 678.073:661.481

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.013

**ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ
ТВЕРДОСМАЗОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРИМИДА В УСЛОВИЯХ
ТОЧЕЧНОГО И ЛИНЕЙНОГО ТРИБОКОНТАКТОВ****Сергей Викторович Панин^{1†}, Дмитрий Геннадиевич Буслович², Цзянкунь Ло³,
Людмила Александровна Корниенко⁴, Владислав Олегович Алексенко⁵**^{1, 2, 4, 5} Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический 2/4, 634055, Томск, Россия^{1, 3} Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, 634050, Томск, Россия¹ svp@ispms.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-7623-7360>² buslovichdg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7464-9628>³ jiangkun169@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3097-6149>⁴ rosmc@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2064-9862>⁵ vl.aleksenko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4375-9132>

Аннотация. Исследованы структура, механические и трибологические характеристики композитов на основе полиэфиримида (ПЭИ), армированного длинными углеродными волокнами, и одновременно наполненными твердосмазочными наполнителями различной природы (ПТФЭ, графит), в условиях точечного и линейного трибосопряжений. Показано, что повышение трибологических свойств трехкомпонентных армированных, антифрикционных композитов на основе ПЭИ в условиях точечного и линейного трибоконтатов обусловлено формированием пленки переноса/трибослоя, закономерности формирования которых определяются трибоактивностью модифицирующего (твердосмазочного) наполнителя и условиями трибонагружения (схемой трибоконтата). Показана определяющая роль схемы и условий трибоиспытаний (точечный контакт, схема «шар-по-дису» и линейный контакт, схема «вал-колодка») на сопротивление изнашиванию трехкомпонентных высокопрочных антифрикционных композитов на основе ПЭИ. При точечном контакте и низкой шероховатости контртела $R_a=0,02$ мкм в трехкомпонентных композитах более эффективным твердосмазочным компонентом является ПТФЭ. При линейном контакте и высокой шероховатости контртела $R_a=0,2$ мкм более эффективными являются частицы графита, поскольку позволяют сформировать стабильный трибослой на поверхности скольжения композитов при металло-полимерном трибосопряжении. Закономерности формирования трибослоя определяются трибоактивностью модифицирующего (твердосмазочного) наполнителя и условиями трибонагружения. Условия эксплуатации разрабатываемых высокопрочных антифрикционных композитов определяются различием межслоевых энергий использованных в работе твердосмазочных (слоистых) наполнителей, их эффективностью в формировании пленки переноса/трибослоя композитов на основе ПЭИ и условиями нагружения.

Ключевые слова: полиэфиримид, углеродные волокна, политетрафторэтилен, графит, модуль упругости, коэффициент трения, износ, пленка переноса.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН проект FWRW-2021-0010.

Для цитирования: Панин С.В., Буслович Д.Г., Ло Цзянкунь, Корниенко Л.А., Алексенко В.О. Трибологические характеристики трехкомпонентных твердосмазочных композитов на основе полиэфиримида в условиях точечного и линейного трибоконтатов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 3. С. 402–410. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.013.

Original article

TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THREE-COMPONENT SOLID-LUBRICANT COMPOSITES BASED ON POLYETHERIMIDE UNDER CONDITIONS OF POINT AND LINEAR TRIBOCONTACTS

Sergey V. Panin^{1†}, Dmitry G. Buslovich², Jiangkun Luo³, Lyudmila A. Kornienko⁴,
Vladislav O. Alexenko⁵

^{1, 2, 4, 5} Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Akademicheskii Pr. 2/4, 634055, Tomsk, Russia

^{1, 3} National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Pr., 30, Tomsk, 634050, Russia

¹ svp@ispms.ru[†], <https://orcid.org/0000-0001-7623-7360>

² buslovichdg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7464-9628>

³ jiangkun169@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3097-6149>

⁴ rosmc@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2064-9862>

⁵ vl.aleksenko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4375-9132>

Abstract. The structure, mechanical and tribological characteristics of composites based on polyetherimide (PEI) reinforced with long carbon fibers and simultaneously filled with solid lubricating fillers of various nature (PTFE, graphite) under conditions of point and linear tribological conjugations have been studied. It is shown that an increase in the tribological properties of three-component reinforced, antifriction composites based on PEI under the conditions of point and linear tribocontacts is due to the formation of a transfer film/tribolayer, the patterns of formation of which are determined by the triboactivity of the modifying (solid lubricating) filler and the conditions of triboloading (tribocontact scheme). The determining role of the scheme and conditions of tribological testing (point contact, "ball-on-disk" scheme and linear contact, "block-on-ring" scheme) on the wear resistance of three-component high-strength antifriction composites based on PEI is shown. With point contact and low roughness of the counterbody $R_a = 0.02 \mu\text{m}$ in three-component composites, PTFE is a more effective solid lubricating component. With linear contact and high roughness of the counterbody $R_a = 0.2 \mu\text{m}$, graphite particles are more effective, since they allow the formation of a stable tribolayer on the sliding surface of composites during metal-polymer triboconjugation. The formation patterns of the tribolayer are determined by the triboactivity of the modifying (solid-lubricating) filler and the conditions of triboloading. The operating conditions of the developed high-strength antifriction composites are determined by the difference in the interlayer energies of the solid lubricating (layered) fillers used in the work, their efficiency in the formation of a transfer film/tribolayer of PEI-based composites, and loading conditions.

Keywords: polyetherimide, carbon fibers, polytetrafluoroethylene, graphite, elastic modulus, coefficient of friction, wear, transfer film.

Acknowledgements: The work was performed according to the Government research assignment for ISPMS SB RAS, project FWRW-2021-0010.

For citation: Panin, S. V., Buslovich, D. G., Luo, J., Kornienko, L. A. & Alexenko, V. O. (2022). Tribological characteristics of three-component solid-lubricant composites based on polyetherimide under conditions of point and linear tribocontacts. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 3(19), 402–410. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.03.013.

Введение

Высокомолекулярные термопластичные полиимиды (ПИ, ПЭИ), обладая высокими механическими свойствами в широком интервале температур, привлекают разработчиков полимерных композитов с точки зрения антифрикционных применений. Однако, несмотря на все присущие им достоинства, ненаполненные полиимиды практически не применяются для изготовления деталей трибоузлов, поскольку в ненаполненном виде по причине высокой прочности и коэффициента трения испытывают

значительный износ в условиях сухого трения скольжения [1, 2]. Решение данной проблемы достигается посредством введения ряда твердосмазочных наполнителей, позволяющих уменьшать износ и коэффициент трения сопряженных деталей в узлах трения. К наиболее распространенным (бюджетным) твердосмазочным материалам для наполнения полимерных матриц относятся политетрафторэтилен (ПТФЭ) [3], графит (С) [4], дисульфид молибдена (MoS_2) [5]. Многочисленные исследования трибологических характеристик композитов на основе полиимидов показали, что независимо

от типов вводимых наполнителей неизменным условием повышения сопротивления изнашиванию является формирование пленки переноса и ее надежная фиксация на контртеле [6-8]. Поэтому вопрос формирования и закрепления пленки переноса на контртеле/поверхности скольжения композита является определяющим в проектировании эксплуатационных характеристик антифрикционных композитов (в частности, на основе ПЭИ). В обзорной работе [9] показано, что формирование и закрепление этой пленки на поверхностях сопряжения трибоконтакта определяется не только свойствами (природой) наполнителя, но во многом и схемой трибоконтакта (точечный – «шар-диск», линейный – «вал-колодка», плоскостной «палец-диск»). В настоящей работе исследованы трибологические характеристики композитов на основе термопластичного ПЭИ, армированного рубленными углеродными волокнами (УВ) и наполненного твердосмазочными частицами различной природы (органическим ПТФЭ и кристаллическим С), при испытании по металлическому контртелу при точечном («шар-диск») и линейном контакте («вал-колодка») с целью выработки практических рекомендаций по эксплуатации разрабатываемых высокопрочных антифрикционных композитов на основе ПЭИ в узлах трения различного назначения.

Материалы и методы исследований

В работе использовали порошок термопластичного ПЭИ (Solver, Jiande, China) со средним размером частиц 16 мкм. В качестве наполнителей использовали мелкодисперсный порошок «Флуралит», получаемый термическим разложением фторопласта Ф-4 (ООО – Флуралит синтез, средний диаметр менее 3 мкм), коллоидный графит С-1 ($\varnothing 1 \div 4$ мкм), рубленое углеродное волокно УВ длиной 2 мм (Tenax®-A, Teijin Carbon Europe GmbH, Wuppertal, Germany).

Смешение порошков полимерного связующего (ПЭИ) и наполнителей проводили в планетарной шаровой мельнице МР/0,5*4 (ООО «Техноцентр», Рыбинск) с предварительным диспергированием компонентов в ультразвуковой ванне ПСБ-Галс 1335-05 (ЦУО ПСБ-Галс, Москва).

Объемные заготовки полимерных композитов изготавливали горячим прессованием порошковых смесей при давлении 15 МПа и температуре 170 °С с использованием лабораторной установки на базе гидравлического пресса

МС-500 (ООО «НПК ТехМаш», Москва), оборудованного размыкаемой кольцевой печью с цифровым управлением температурным режимом (ООО «ИТМ», Томск). Охлаждение заготовок после выдержки под давлением в течение 30 минут осуществлялось без снятия нагрузки при скорости охлаждения $\Delta T = 5$ °С/мин.

Механические свойства образцов определяли на электромеханической испытательной машине Instron 5582 при разрывных испытаниях образцов в форме двойной лопатки при количестве образцов одного типа не менее 4.

Испытание образцов на изнашивание в режиме сухого трения проводили по схеме «шар-по-дису» при нагрузке $P=5$ Н и скорости скольжения $V=0,3$ м/с на трибометре CSEM CH-2000 (ASTM G99). Максимальное удельное давление составляло $P_{\max}=66,9, 88,3, 102,1, 115,8$ МПа. В трибологических испытаниях использованы два типа контртел в форме шарика из стали ШХ15 и керамики Al_2O_3 . Диаметр контртел составлял 6 мм. Путь испытания равен 1 км, радиус траектории триботрека – 16 мм.

Испытание по определению износостойкости проводились на машине трения 2070 СМТ-1 (ПО «Точприбор», г. Иваново) по схеме «вал – колодка» в соответствии со стандартом ASTM G 77–98. Образцы имели форму прямоугольного параллелепипеда $10*16*6,4$ мм с отклонением $\pm 0,05^\circ$ мм. На образец действовала нагрузка $P=60-180$ Н (контактное давление P_{\max} до 66,9 МПа и 115,8 МПа, соответственно), и скорость скольжения задавалась равной $V=0,3-0,5$ м/с. Контртело (подшипник) из стали ШХ15 в форме диска диаметром 35 мм. Шероховатость поверхности контртела составляла 0,23 мкм с отклонением $\pm 0,03^\circ$ мкм. Для измерения температуры контртела использовали ИК-термометр СЕМ DT-820 (Shenzhen Everbest Machinery Industry Co., Ltd., Китай).

Объемный износ оценивался по профилю дорожки трения при помощи контактного профилометра Alpha-Step IQ (KLA-Tencor, США). Измерения профиля дорожки трения производили сразу после испытания. Проводили 6 измерений в разных местах образца, и далее определяли среднее значение.

Исследование топографии поверхности дорожек трения проводили на оптическом микроскопе Neophot 2 (Carl Zeiss, Jena), оборудованном цифровой камерой Canon EOS 550D (Canon Inc., Япония).

Структурные исследования выполняли на растровом электронном микроскопе «LEO EVO 50» (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющем на-

пряжении 20 кВ на поверхности скола образцов с надрезом, разрушенных после выдержки в жидком азоте.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 представлены физико-механические свойства горячепрессованных ПЭИ-композитов. Видно, что ключевые механические характеристики ПЭИ заметно возрас-

тают при добавлении 10 вес.% рубленных УВ: модуль упругости увеличивается в 2,0 раза, предел прочности в 1.2 раза. Последующее добавление в двойную смесь «ПЭИ+УВ» твердосмазочных частиц незначительно снижает деформационно-прочностные характеристики. Удлинение при растяжении всех композитов уменьшилось в 4-5 раз и приобрело хрупкий характер.

Таблица 1. Физико-механические свойства ПЭИ и композитов на его основе

Table 1. Physical and mechanical properties of PEI and PEI-based composites

Состав, вес. %	Плотность, г/см ³	Твердость по Шору D	Модуль упругости E , МПа	Предел прочности σ_B , МПа	Удлинение ε , %
ПЭИ	1,26	79,9±0,3	3,12±0,15	123,1±0,5	16,1±1,2
ПЭИ/10УВ	1,31	81,4±0,3	6,54±0,43	153,2±12,5	3,7±0,6
ПЭИ/10УВ/10PTFE	1,36	79,0±0,3	6,17±0,26	117,3±8,0	3,1±0,3
ПЭИ/10УВ/10С	1,37	80,6±0,2	6,37±0,16	101,4±2,6	2,8±0,1

На рис.1 приведены фотографии структуры ПЭИ и композитов на его основе. В УВ-композите армирующие включения распределены достаточно однородно по объему (рис.1б).

Твердосмазочные наполнители (ПТФЭ, С) также равномерно и без признаков агломерации распределены в армированном композите «ПЭИ+УВ» (рис.1в,г).

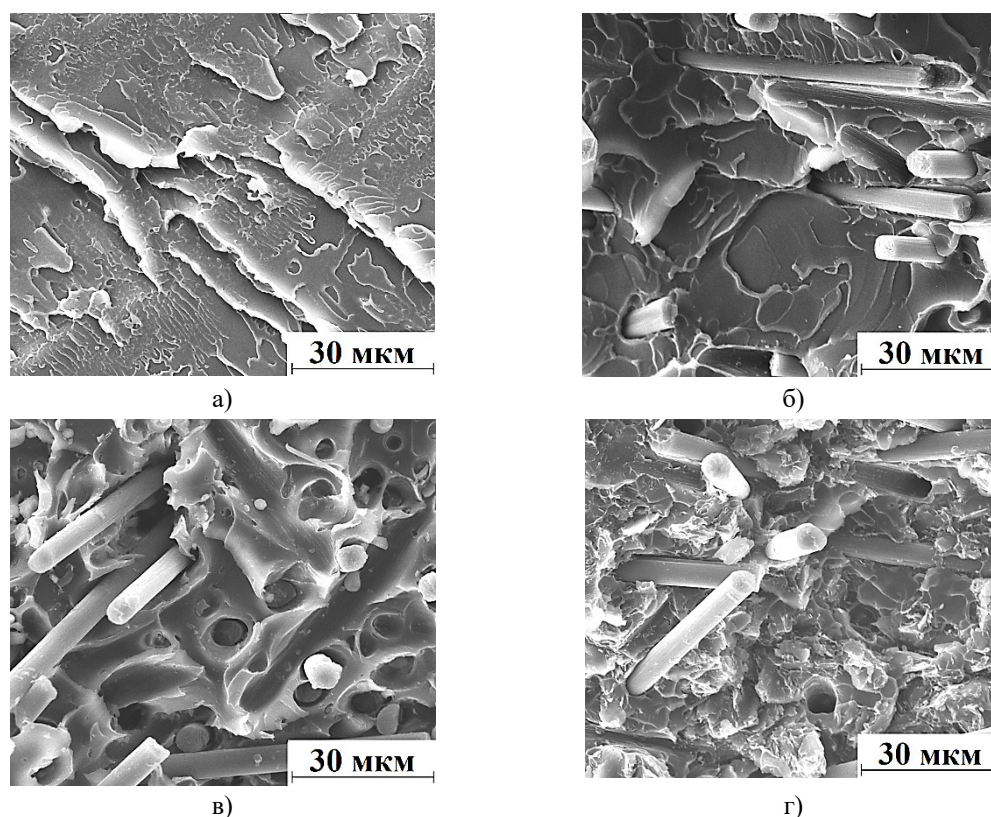


Рис.1. РЭМ-микрофотографии ПЭИ (а) и композитов ПЭИ/10УВ (б), ПЭИ/10УВ/10ПТФЭ (в), ПЭИ/10УВ/10С (г)

Fig.1. SEM-micrographs of PEI (a) and composites PEI/10CF (b), PEI/10CF/10PTFE (c), PEI/10CF/10C (d)

Далее исследованы трибологические характеристики антифрикционных композитов на основе ПЭИ, наполненные твердосмазочными наполнителями. В таблице 2 приведены коэффициенты трения и интенсивности изнашивания всех исследованных композитов в условиях металлополимерных трибосопряжений (схема испытаний «шар-по-диск»). Из таблицы следует, что все наполнители приводят к снижению коэффициента трения, а интенсивность изнашивания при наполнении ПТФЭ снижается

в ~850 раз в металло-полимерном сопряжении. Введение неорганического твердосмазочного наполнителя (С) снижает интенсивность износа в ~27 раз при металло-полимерном сопряжении по сравнению с ненаполненным полимером. Другими словами, наименьшим износом и коэффициентом трения (0,045) обладает трехкомпонентный композит, наполненный ПТФЭ, а коэффициент трения композита ПЭИ/10УВ/10С близок коэффициенту трения бинарного композита (0,228).

Таблица 2. Коэффициент трения и объемный износ композитов на основе ПЭИ (схема «шар-по-диск»), режим $P=5$ Н, $V=0,3$ м/с

Table 2. Coefficient of friction and volumetric wear of composites based on PEI («ball-on-disk» scheme, $P=5$ N, $V=0.3$ m/s)

№	Состав, вес. %	Износ I, (10^{-6} мм ³ /Н·м)	Коэффициент трения f
1	ПЭИ	390,21±20,51	0,297±0,026
2	ПЭИ/10УВ	30,39±2,68	0,286±0,018
3	ПЭИ/10УВ/10ПТФЭ	0,45±0,04	0,045±0,005
4	РЭИ/10УВ/10С	14,7±1,35	0,228±0,016

На рис.2 приведены поверхности изнашивания трехкомпонентных ПЭИ-композитов с ПТФЭ и С. Видно, что поверхность изнашивания композита ПЭИ/10УВ/10ПТФЭ достаточно гладкая со следами ПТФЭ-пленки, о чем свидетельствуют данные EDS-анализа [10]. В композите ПЭИ/10УВ/10С наблюдается четко сформированный трибослой с высоким содержанием С, а также Fe и S [10]. На рис.3 приведены

оптические фотографии контртел после трибоиспытаний исходного ПЭИ и композитов на его основе, из которых видно, что пленка переноса на контртеле формируется в композите, наполненном ПТФЭ (рис.3в). После испытаний композита ПЭИ/10УВ/10С на контртеле фиксируется существенный (абразивный) износ (рис.3г).

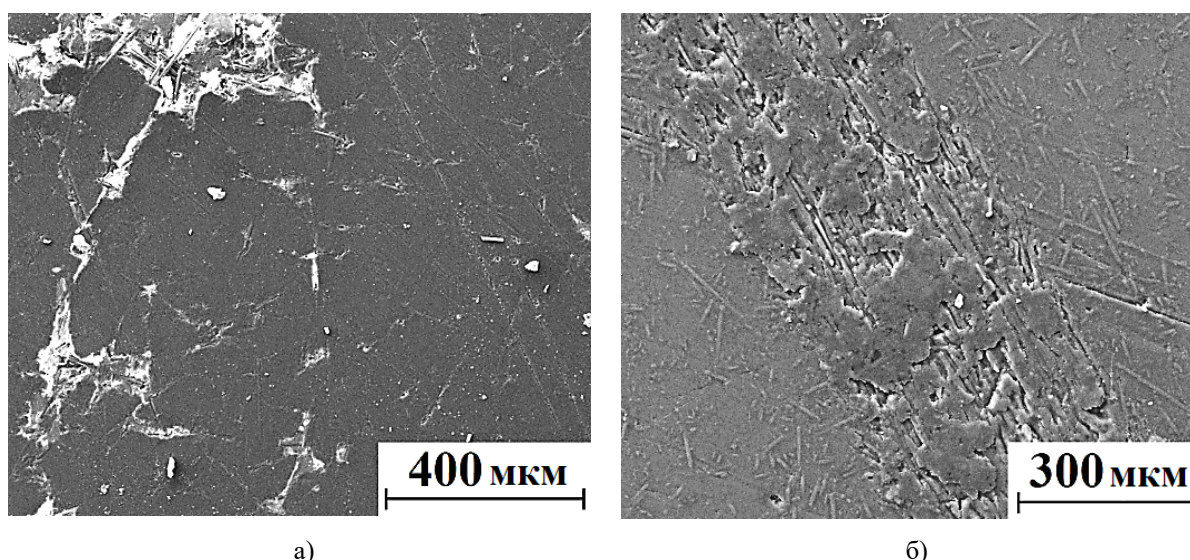


Рис.2. РЭМ-микрофотографии поверхностей износа при трении по ПЭИ/10УВ/10ПТФЭ (а), ПЭИ/10УВ/10С (б), схема «шар-по-диск»

Fig.2. SEM micrographs of wear surfaces during friction on PEI/10CF/10PTFE (a), PEI/10CF/10S (b), «ball-on-disk» scheme

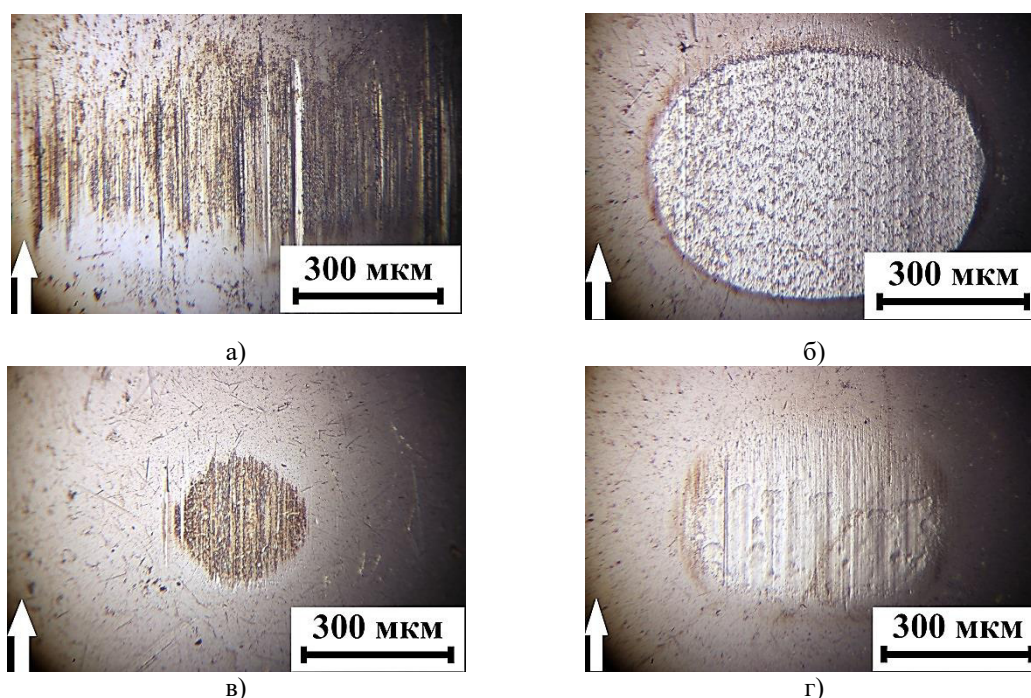


Рис.3. Оптические микрофотографии поверхностей контртел после испытаний ПЭИ (а) и композитов ПЭИ/10УВ (б), ПЭИ/10УВ/10ПТФЭ (в), ПЭИ/10УВ/10С (г), схема «шар-по-диск»

Fig.3. Optical micrographs of counterbody surfaces after testing PEI (a) and composites PEI/10CF (b), PEI/10CF/10PTFE (c), PEI/10CF/10C (d), «ball-on-disk» scheme

Таким образом, топография поверхностей дорожек трения и контртел тройных композитов на основе ПЭИ свидетельствует о преимущественном влиянии формирования переносной пленки на сопрягаемых поверхностях скольжения. В трехкомпонентном ПЭИ-композите с частицами ПТФЭ такая антифрикционная пленка формируется. В случае наполнения частицами графита последние выступают в роли дисперсных упрочняющих включений, для которых уровень прикладываемой нагрузки при точечном трибо нагружении («шар-диск») недостаточен для отслоения в виде чешуек, по-

добно классическим твердосмазочным материалам.

В таблице 3 приведены коэффициенты трения и интенсивности изнашивания этих же исследованных композитов в условиях металло-полимерных трибосопряжений по схеме испытаний «вал-колодка». Из таблицы следует, что при данной схеме трибо нагружения наблюдается иная картина влияния твердосмазочных наполнителей на формирование трибологических характеристик тройных композитов на основе ПЭИ.

Таблица 3. Коэффициент трения и объемный износ ПЭИ и композитов на его основе (схема «вал-колодка», режим $P=60$ Н, $V=0,1$ м/с)

Table 3. Coefficient of friction and volumetric wear of PEI and PEI-based composites («block-on-ring» scheme, mode $P=60$ N, $V=0.1$ m/s)

№	Состав, вес. %	Износ I , (10^{-6} мм ³ /Н·м)	Коэффициент трения f
1	ПЭИ	$32,59 \pm 0,74$	$0,467 \pm 0,071$
2	ПЭИ/10УВ	$1,48 \pm 0,27$	$0,172 \pm 0,028$
3	ПЭИ/10УВ/10ПТФЭ	$27,19 \pm 0,2$	$0,315 \pm 0,030$
4	ПЭИ/10УВ/10С	$2,25 \pm 0,09$	$0,158 \pm 0,017$

Во-первых, самый низкий износ и коэффициент трения наблюдается в трехкомпонентном композите с графитом, причем его трибологи-

ческие характеристики близки таковым в бинарном (армированном) ПЭИ/10УВ.

Во-вторых, ПТФЭ не выполняет роль твердой смазки при линейном трибоконтакте («вал-колодка»). Наблюдается высокий износ ($I = 27,19 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$) и коэффициент трения (0,315), практически приближающийся по уровню к таковому для ненаполненного ПЭИ.

На рис.4 приведены топографии поверхностей изнашивания бинарного ПЭИ/10УВ и тройного ПЭИ/10УВ/10С композитов, свидетельствующие о формировании трибослоя на поверхности сопряжения при линейном трибоконтакте. Это подтверждают и данные проведенного EDS-анализа трибослоя [10].

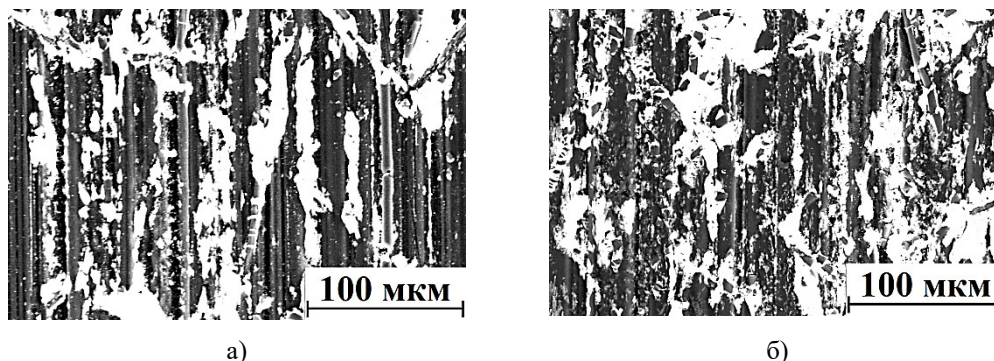


Рис.4. РЭМ-микрофотографии поверхностей износа при трении по ПЭИ/10УВ (а), ПЭИ/10УВ/10С (б), схема «вал-колодка»

Fig.4. SEM micrographs of wear surfaces during friction according to PEI/10CF (a), PEI/10CF/10C (b), «block-on-ring» scheme

При этом на поверхности контртела однородная пленка переноса не формируется (не закрепляется), о чем свидетельствует рис.5. Роль пленки переноса на контртеле нивелируется, что связано с меньшим удельным давлением и невысокой температурой в трибоконтакте при линейном нагружении. Влияние модифицирующего твердосмазочного наполнителя С на сопротивление изнашиванию трехкомпонентных композитов на основе термопластичного ПЭИ эффективно проявляется в формировании трибослоя на поверхности изнашивания образцов при линейном нагружении («вал-колодка»).

На рис.6 приведена сравнительная диаграмма трибологических характеристик исход-

ного полимера ПЭИ и композитов на его основе при двух схемах трибоиспытаний. Видно, что твердосмазочные наполнители не выполняют роль твердой смазки, а скорее играют роль модификатора трибослоя (трибологические характеристики бинарного композита близки по величине таковым тройного композита ПЭИ/10УВ/10С). Формирование необходимого антифрикционного трибослоя на поверхности сопрягаемых композитов на основе ПЭИ будет определяться свойствами модификатора и заданными условиями эксплуатации (нагрузка, температура, тип сопряжения).

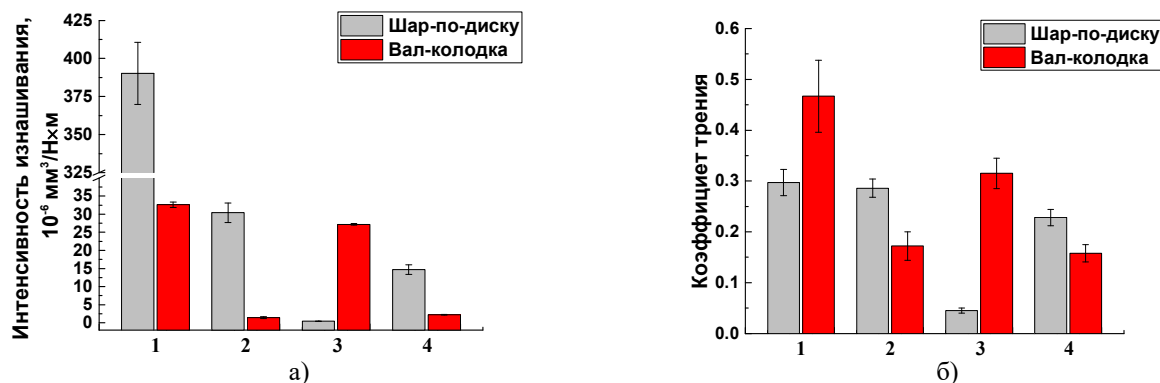


Рис.6. Объемный износ (а) и коэффициент трения (б) ПЭИ (1) и композитов: ПЭИ/10УВ (2), ПЭИ/10УВ/10ПТФЭ (3), ПЭИ/10УВ/10С (4)

Fig.6. Volumetric wear (a) and coefficient of friction (b) of PEI (1) and composites: PEI/10CF (2), PEI/10CF/10PTFE (3), PEI/10CF/10C (4)

Выводы

Исследованы структура, механические и трибологические характеристики композитов на основе ПЭИ, армированного длинными углеродными волокнами, и одновременно наполненными твердосмазочными наполнителями различной природы (ПТФЭ, С), в условиях точечного и линейного трибосопряжений. Показано, что введение углеродных волокон (УВ) длиной 2 мм в количестве 10 вес. % увеличивает модуль упругости в 2,0 раза, а предел прочности в 1,2 раза. Однако механические характеристики не связаны прямой зависимостью с трибологическими свойствами антифрикционных композитов на основе ПЭИ (износостойкостью и коэффициентом трения).

Показана определяющая роль схемы и условий трибоиспытаний (точечный контакт, схема «шар-по-диску» и линейный контакт, схема «вал-колодка») на сопротивление изнашиванию трехкомпонентных высокопрочных антифрикционных композитов на основе ПЭИ. При точечном контакте и низкой шероховатости контртела $R_a=0.02$ мкм в трехкомпонентных композитах более эффективным твердосмазочным компонентом является ПТФЭ. При линейном контакте и высокой шероховатости контртела $R_a=0.2$ мкм более эффективными являются частицы графита, поскольку позволяют сформировать стабильный трибослой на поверхности скольжения композитов при металлополимерном трибосопряжении.

Показано, что повышение трибологических свойств трехкомпонентных армированных, антифрикционных композитов на основе ПЭИ в условиях точечного и линейного трибоконтактов обусловлено формированием пленки переноса/трибослоя, защищающих поверхность скольжения полимерного композита от режущего и пропахивающего воздействия неровностей на поверхности металлического контртела. Закономерности формирования последних определяются трибоактивностью модифицирующего (твердосмазочного) наполнителя и условиями трибоагрузки. Условия эксплуатации разрабатываемых высокопрочных антифрикционных композитов определяются различием межслоевых энергий использованных в работе твердосмазочных (слоистых) наполнителей, их эффективностью в формировании пленки переноса/трибослоя композитов на основе ПЭИ и условиями нагружения.

Список литературы

1. Kumar R., Malaval B., Antonov M., Zhao G. Performance of polyimide and PTFE based composites under sliding, erosive and high stress abrasive conditions // *Tribol. Int.* 2020. 147. 106282.
2. Lee E., Lee C., Chun Y.S., Han C., Lim D.S. Effect of hydrogen plasma-mediated surface modification of carbon fibers on the mechanical properties of carbon-fiber-reinforced polyetherimide composites // *Composites, Part B.* 2017. 116. P. 451–458.
3. Ye J., Burriss D.L., Xie T. A Review of Transfer Films and Their Role in Ultra-Low-Wear Sliding of Polymers // *Lubricants.* 2016. 4. 4.
4. Gheisari R., Polycarpou A.A. Tribological performance of graphite-filled polyimide and PTFE composites in oil-lubricated three-body abrasive conditions // *Wear.* 2019. P. 436–437. 203044.
5. Chen B., Li X., Jia Y., Li X., Yang J., Yan F., Li C. MoS₂ nanosheets-decorated carbon fiber hybrid for improving the friction and wear properties of polyimide composite // *Composites, Part A.* 2018. 109. P. 232–238.
6. Gong H., Yu C., Zhang L., Xie G., Guo D., Luo J. Intelligent lubricating materials: A review // *Composites, Part B* 2020, 202, 108450.
7. Bahadur S. The development of transfer layers and their role in polymer tribology // *Wear.* 2000. 245. P. 92–99.
8. Gao J. Tribochemical effects in formation of polymer transfer film // *Wear.* 2000. 245 (1-2). P. 100–106.
9. Panin S.V., Alexenko V.O., Buslovich D.G. High Performance Polymer Composites: A Role of Transfer Films in Ensuring Tribological Properties – A Review // *Polymers.* 2022. 14. 975.
10. Panin S.V., Luo J., Buslovich D.G., Alexenko V.O., Berto F., Kornienko L.A. Effect of Transfer Film on Tribological Properties of Anti-Friction PEI- and PI-Based Composites at Elevated Temperatures // *Polymers.* 2022. 14. 1215.

Информация об авторах

С. В. Панин – доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией механики полимерных композиционных материалов Института физики прочности и материаловедения СО РАН; профессор отделения материаловедения Инженерной школы новых произ-

водственных технологий Томского политехнического университета.

Д. Г. Буслович – младший научный сотрудник лаборатории нанобиоинженерии Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

Ц. Ло – аспирант отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Томского политехнического университета.

Л. А. Корниенко – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории механики полимерных композиционных материалов Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

В. О. Алексенко – кандидат технических наук, младший научный сотрудник лаборатории механики полимерных композиционных материалов Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

References

1. Kumar, R., Malaval, B., Antonov, M. & Zhao, G. (2020). Performance of polyimide and PTFE based composites under sliding, erosive and high stress abrasive conditions. *Tribol. Int.*, 147, 106282.
2. Lee, E., Lee, C., Chun, Y. S., Han, C. & Lim, D. S. (2017). Effect of hydrogen plasma-mediated surface modification of carbon fibers on the mechanical properties of carbon-fiber-reinforced polyetherimide composites. *Composites, Part B*, 116, 451–458.
3. Ye, J., Burris, D. L. & Xie, T. (2016). A Review of Transfer Films and Their Role in Ultra-Low-Wear Sliding of Polymers. *Lubricants*, 4, 4.
4. Gheisari, R. & Polycarpou, A. A. (2019). Tribological performance of graphite-filled polyimide and PTFE composites in oil-lubricated three-body abrasive conditions. *Wear*, 436-437, 203044.
5. Chen, B., Li, X., Jia, Y., Li, X., Yang, J., Yan, F. & Li, C. (2018). MoS₂ nanosheets-decorated carbon fiber hybrid for improving the friction and wear properties of polyimide composite. *Composites, Part A*, 109, 232–238.

6. Gong, H., Yu, C., Zhang, L., Xie, G., Guo, D. & Luo, J. (2020). Intelligent lubricating materials: A review. *Composites, Part B*, 202, 108450.

7. Bahadur, S. (2000). The development of transfer layers and their role in polymer tribology. *Wear*, 245, 92–99.

8. Gao, J. (2000). Tribochemical effects in formation of polymer transfer film. *Wear*, 245(1–2), 100–106.

9. Panin, S. V., Alexenko, V. O. & Buslovich, D. G. (2022). High Performance Polymer Composites: A Role of Transfer Films in Ensuring Tribological Properties – A Review. *Polymers*, 14, 975.

10. Panin, S. V., Luo, J., Buslovich, D. G., Alexenko, V. O., Berto, F. & Kornienko, L. A. (2022). Effect of Transfer Film on Tribological Properties of Anti-Friction PEI- and PI-Based Composites at Elevated Temperatures. *Polymers*, 14, 1215.

Information about the authors

S. V. Panin – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Laboratory of Mechanics of Polymer Composite Materials of the Institute of Strength Physics and Materials Science of the SB RAS; Professor of the Department of Materials Science of the Engineering School of New Production Technologies of Tomsk Polytechnic University.

D. G. Busslovich – Junior Researcher at the Laboratory of Nanobioengineering of the Institute of Strength Physics and Materials Science of the SB RAS.

J. Luo – Post-Graduate student of the Department of Materials Science of the Engineering School of New Production Technologies of the Tomsk Polytechnic University.

L. A. Kornienko – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher of the Laboratory of Mechanics of Polymer Composite Materials of the Institute of Physics of Strength and Materials Science of the SB RAS.

V. O. Alexenko – Junior Researcher at the Laboratory of Mechanics of Polymer Composite Materials of the Institute of Physics of Strength and Materials Science of the SB RAS.

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

Статья поступила в редакцию 27.06.2022; одобрена после рецензирования 11.07.2022; принята к публикации 18.07.2022.

The article was received by the editorial board on 27 June 22; approved after reviewing on 11 July 22; accepted for publication on 18 July 22.

ГРОМОВУ ВИКТОРУ ЕВГЕНЬЕВИЧУ – 75 ЛЕТ



26 ноября 2022 года исполняется 75 лет члену редакционной коллегии журнала Виктору Евгеньевичу Громову – известному в России и за рубежом металлофизику, Заслуженному деятелю науки РФ, Почетному металлургу РФ, члену Межгосударственного совета по физике прочности и пластичности материалов, члену Научного Совета РАН по физике конденсированных сред, доктору физико-математических наук, профессору, заведующему кафедрой естественнонаучных дисциплин им. профессора В.М. Финкеля Сибирского государственного индустриального университета. Виктор Евгеньевич Громов зарегистрирован в Федеральном реестре экспертов в научно-технической сфере Министерства науки и высшего образования и РАН, он – член редколлегий пяти журналов из списка ВАК.

Как высококвалифицированный специалист Виктор Евгеньевич по праву занимает ведущее место среди ученых России в области материаловедения, физики прочности и пластичности сталей и сплавов. На протяжении долгой научной деятельности его учителями и соратниками являлись и являются известные российские ученые-металлофизики и материаловеды В.Е. Панин, Л.Б. Зуев, Э.В. Козлов, А.М. Глезер, Ю.Ф. Иванов, М.Д. Старостенков.

Экспериментальные и теоретические исследования в области физики прочности и пластичности материалов в условиях внешних энергетических воздействий (электрических полей и токов, плазменных и электронных пучков), выполненные за 45 лет В.Е. Громовым и его учениками, получили широкую известность и признание в научных кругах и привели к созданию нового научного направления. Результаты исследований нашли применение как в академических, отраслевых и учебных институтах при изучении природы

формоизменения металлов и сплавов, так и на ряде предприятий металлургической промышленности и машиностроения при разработке соответствующих электротехнологий. Они внедрены со значительным экономическим эффектом на предприятиях Кузбасса.

За цикл работ по внедрению безкислотной технологии удаления окалины при производстве проволоки из малоуглеродистых и низколегированных сталей на предприятиях металлургической отрасли В.Е. Громов удостоен премии Правительства РФ в области науки и техники. В 2013 г. он стал лауреатом премии РАН имени академика И.П. Бардина. В последние годы научная школа «Прочность и пластичность материалов в условиях внешних энергетических воздействий», возглавляемая профессором В.Е. Громовым, плодотворно работает в области наноструктурного материаловедения по грантам РФФИ, РФФИ и целевым программам Минобрнауки. За период работы в высшей школе В.Е. Громов проявил качества талантливого педагога и организатора высшего образования. В.Е. Громов – «Лучший профессор Кузбасса 2003», «Почетный профессор Кузбасса» 2015 г., один из ведущих профессоров университета. Пользуется заслуженным уважением студентов и коллег. Его лекции отличает сочетание высокого теоретического уровня с ясной формой изложения.

В.Е. Громов является соавтором трех научных открытий, зарегистрированных Международной академией авторов изобретений и открытий и Российской академией естественных наук. Его наукометрический показатель индекс Хирша по РИНЦ – 37, Scopus – 20, Web of Science – 19. В 2020 году по оценкам издательства Elsevier, владельцем базы Scopus, он вошел в число 2% самых цитируемых ученых мира.

Виктор Евгеньевич воспитал плеяду талантливых научных сотрудников – 11 докторов и свыше 40 кандидатов наук, плодотворно работающих в высшей школе, на производстве, в бизнесе. Он автор более 3900 научных публикаций, в том числе 35 патентов и свыше 100 монографий, восемь из которых опубликованы в издательстве Cambridge International Science Publication Ltd, Materials Research Forum, Springer, Taylor and Francis на английском языке.

В.Е. Громов – действительный член Международной академии энергоинформационных наук и Российской академии естественных наук. Его заслуги отмечены медалями «За служение Кузбассу», «За особый вклад в развитие Кузбасса» I, II и III степени, орденом Почета Кузбасса и другими наградами и грамотами администрации Кемеровской области.

Семидесятипятилетний юбилей Виктор Евгеньевич встречает в расцвете творческих сил.

Редакционная коллегия журнала, ученики и друзья сердечно поздравляют Виктора Евгеньевича с юбилеем и желают ему доброго здоровья, счастья и новых научных свершений.

Отпечатано в типографии АлтГТУ. Адрес: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 46

Сдано в набор 19.09.2022 г. Подписано в печать 23.09.2022 г. Дата выхода в свет 30.09.2022 г.
Формат 60x84 1/8 Бумага офсет Гарнитура Таймс Печать цифровая
Усл. печ. л. 13,48 / Тираж 250 экз. Заказ № 35